



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

RAQUEL BEZERRA DOS SANTOS SAWCZUK

**ELETRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO COM NANOTUBOS DE
CARBONO E NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO NA ANÁLISE
SIMULTÂNEA DE BENZOQUINONA E CATECOL EM ÁGUA SUBTERRÂNEA**

São Luís - MA

2019

RAQUEL BEZERRA DOS SANTOS SAWCZUK

**ELETRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO COM NANOTUBOS DE
CARBONO E NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO NA ANÁLISE
SIMULTÂNEA DE BENZOQUINONA E CATECOL EM ÁGUA SUBTERRÂNEA**

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, para a obtenção do título de mestre em Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a Aldaléa Lopes Brandes Marques

São Luís - MA

2019

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

Bezerra dos Santos Sawczuk, Raquel.

Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono e nanopartículas de óxido de ferro na análise simultânea de benzoquinona e catecol em água subterrânea / Raquel Bezerra dos Santos Sawczuk. - 2019.

73 f.

Orientador(a): Aldaléa Lopes Brandes Marques.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

1. Água subterrânea. 2. Benzoquinona. 3. Catecol. 4. Nanopartículas de óxido de ferro. 5. Nanotubos de carbono. I. Lopes Brandes Marques, Aldaléa. II. Título.

Título: “Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono e nanopartículas de óxido de ferro na análise simultânea de benzoquinona e catecol em água subterrânea”.

Raquel Bezerra dos Santos Sawczuk

Aprovada em

BANCA EXAMINADORA

Prof^a Dr^a. Aldaléa Lopes Brandes Marques
(Orientadora-UFMA)

Prof. Dr^a. Kiany Sirley Brandão Cavalcante
(IFMA)

Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Junior
(UFMA)

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus que iluminou o meu caminho durante essa caminhada, aos meus pais Sandra e Dourival pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

Ao meu marido Samuel por todo carinho, compreensão e apoio constante, quero agradecer também a minha filha Sophia que embora não tivesse conhecimento disto, me iluminou de maneira especial os meus pensamentos me levando a buscar mais conhecimentos.

Aos meus irmãos Ricardo e Ronaldo e a minha irmã Mônica por estarem sempre ao meu lado me apoiando e torcendo por mim a cada caminho trilhado.

A minha orientadora Prof^a Dr^a Aldaléa Lopes Brandes Marques, pelo suporte mesmo com inúmeros compromissos, pela sua confiança, ensinamentos, correções e incentivos.

A Prof^a Dr^a Cristina Lacerda pela sua disposição e apoio nos momentos que precisei durante o desenvolvimento deste trabalho no laboratório LPQA.

A Helilma de Andréa por sua amizade e por está sempre disposta a ajudar nos momentos de dúvidas e por contribuir no desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do LPQA: Thaynara, Luciana, Eleilde, José, Erico, Ana Paula, Ismael, Natália, Helcai e Iago.

A todos os amigos do curso de Mestrado em Química UFMA e a todos os professores do curso de Mestrado em Química UFMA.

A CAPES por ter concedido a bolsa e pelo incentivo à pesquisa.

A todos aqueles que de alguma forma estiveram e estão próximos de mim fazendo valer a pena cada minuto.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível”.

Charles Chaplin

RESUMO

Benzoquinona (BQ, 1,4-di-hidroxibenzeno) e catecol (CC, 1,2-di-hidroxibenzeno) são subprodutos derivados do benzeno, e são considerados microcontaminantes emergentes devido à sua persistente toxicidade para plantas e animais. Portanto, é de grande importância monitorar esses contaminantes nas águas subterrâneas. Este trabalho propõe um procedimento para determinação de BQ e CC em águas subterrâneas de postos de combustíveis com um sensor voltamétrico baseado em nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com nanopartículas de carbonilas e óxidos de ferro (NTCPM-COOH / Fe₂O₃) em solução tampão Britton Robson (BR) 0,1 M pH 5,0, por técnicas de voltametria cíclica (CV) e voltametria de pulso diferencial (DPV). O sensor proposto apresentou um excelente desempenho eletroquímico para a oxidação de BQ e CC. Sob condições experimentais otimizadas, as correntes de pico anódico para a determinação individual dos analitos foram lineares no intervalo de concentração de 4 a 36 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para BQ e CC, com limites de detecção (LD) de 0,99 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 0,72 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Adicionalmente, as correntes de pico anódico para a determinação simultânea foram lineares na faixa de 12 a 70 $\mu\text{mol L}^{-1}$, para ambos os analitos. Através das curvas de calibração foram calculados LD: 1,56 (BQ) e 0,97 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (CC). Bons resultados foram obtidos em termos de recuperação (BQ: 99,08%; CC: 96,62), precisão (desvio padrão para BQ: 4,52% e para CC: 5,60%). Estes resultados indicam que este método é suficientemente adequado como um método alternativo para determinar o conteúdo de BQ e CC na água subterrânea.

Palavras-chave: Nanopartículas de óxido de ferro, nanotubos de carbono, água subterrânea, benzoquinona, catecol.

ABSTRACT

Benzoquinone (BQ, 1,4-dihydroxybenzene) and catechol (CC, 1,2-dihydroxybenzene) are byproduct derived from benzene, and considered as emerging microcontaminants due to their persistent toxicity for plants and animals. Therefore, it is of great importance to monitor these contaminants in groundwater. This work propose a procedure to determine BQ and CC in undergroundwater of fuel stations with a voltammetric sensor based in a multiwalled carbon nanotubes functionalized with carbonyls and iron oxide nanoparticles (NTCPM- COOH/Fe₂O₃) in 0.1 M Britton Robson (BR) buffer solution, pH 5.0, by cyclic voltammetric (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) techniques. The proposed sensor presented an excellent electrochemical performance for the oxidation of BQ and CC. Under optimized experimental conditions, the anodic peak currents for the individual determination of the analytes were linear in the 4 to 36 $\mu\text{mol L}^{-1}$ concentration range for both BQ and CC, with limits of detection (DL) of 0.99 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and 0.72 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectively. Additionally, the anodic peak currents for the simultaneous determination were linear in the range of 12 to 70 $\mu\text{mol L}^{-1}$, for both analytes. Through the calibration curves it were calculated their DL: 1.56 (BQ) and 0.97 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (CC). Good results were obtained in terms of recovery (BQ: 99.08 %; CC: 96.62%), precision (standard deviadion for BQ: 4.52 % and for CC: 5.60 %). These results indicate that this method is sufficiently suitable as an alternative method for determining BQ and CC content in underground water.

Keywords: Iron oxide nanoparticles, carbon nanotubes, undergroundwater, benzoquinone, catechol.

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo

A_p – Amplitude de pulso

BQ - Benzoquinona

BR – Britton Robson

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno

CC - Catecol

DRX – Difração de Raios X

ECV- Eletrodo de carbono vítreo

E_{pa} - Potencial de pico anódico

E_{pc} - Potencial de pico catódico

EQM – Eletrodo quimicamente modificado

F – Constante de Faraday ($96485 \text{ C. mol}^{-1}$)

Fe_2O_3 - Óxido de ferro III

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

HQ - Hidroquinona

I_{pa} – Corrente de pico anódico

I_{pc} – Corrente de pico catódico

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

μA – Microampere

NTCPM-COOH - Nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizado com grupo carboxílico

s – Desvio padrão

v – Velocidade de varredura

VC – Voltametria Cíclica

VDP – Voltametria de pulso diferencial

$W_{1/2}$ – Largura a meia altura do pico de corrente

VOQ – Voltametria de onda quadrada

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutura da benzoquinona.	19
Figura 2 - Fórmula estrutural do catecol.	20
Figura 3 - Nanotubos (a) parede simples (NTCPS) e (b) parede múltipla (NTCPM).	23
Figura 4 - Estrutura cristalina da hematita, as esferas azuis representam os átomos de ferro e as esferas vermelhas os átomos de oxigênio.	26
Figura 5 - Esquema da modificação do eletrodo de trabalho.	30
Figura 6 - Célula eletroquímica para a realização das medidas eletroquímicas.	31
Figura 7 - Espectros de FTIR das amostras de Fe_2O_3 , NTCPM-COOH e NTCPM-COOH/ Fe_2O_3 .	36
Figura 8 - Difrátogramas das amostras dos NTCPM-COOH, Fe_2O_3 e NTCPM-COOH/ Fe_2O_3 .	37
Figura 9 - Análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV) para: (A) Fe_2O_3 , (B) NTCPM-COOH e (C) NTCPM-COOH/ Fe_2O_3 .	39
Figura 10 - Voltamogramas cíclicos obtidos em tampão BR 01 mol L ⁻¹ para o ECV/NTCPM-COOH/ Fe_2O_3 preparado em diferentes razões mássicas. Velocidade de varredura: 0,03 V s ⁻¹ .	40
Figura 11 - Voltamogramas cíclicos para o sistema ferricianeto/ferrocianato em uma solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ , em K_2SO_4 0,5 mol L ⁻¹ , para ECV e ECV/NTCPM-COOH/ Fe_2O_3 na velocidade de varredura de 0,03 V s ⁻¹ .	41
Figura 12 - Voltamogramas cíclicos para ECV sem modificação e ECV/NTCPM-COOH/ Fe_2O_3 em solução de tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ .	42
Figura 13 - Gráfico da relação entre a variação de pH vs. I_{pa} e pH vs. E_{pa} em solução de tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ para NTCPM-COOH/ Fe_2O_3 .	43
Figura 14 - (A) Voltamogramas cíclicos do ECV/NTCPM-COOH/ Fe_2O_3 em solução BR 0,1 mol L ⁻¹ em diferentes velocidades de varredura (0,01 – 0,13 V s ⁻¹); (B) correntes de pico versus a velocidade de varredura; (C) correntes de pico versus a raiz quadrada da velocidade de varredura.	44
Figura 15 - Voltamogramas cíclicos obtidos com diferentes eletrodos na presença de 60 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de (A) benzoquinona e (B) catecol.	45
Figura 16 - Voltamogramas cíclicos de ECV/NTCPM-COOH/ Fe_2O_3 em tampão BR 0,1 M (pH 5,0) contendo (A) 60 $\mu\text{mol L}^{-1}$ BQ e (B) 60 $\mu\text{mol L}^{-1}$ CC a diferentes	

taxas de varredura. Inserção: Gráfico da corrente de pico anódico de BQ e CC em relação à raiz quadrada da taxa de varredura. 47

Figura 17 - Gráfico da relação entre a variação de pH vs. E_{pa} e pH vs. I_{pa} em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão Britton Robinson contendo $60 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de (A) BQ e (B) CC. 49

Figura 18 - Voltamogramas de pulso diferencial com eletrodo de ECV/NTCPM-COOH/ Fe_2O_3 com parâmetros otimizados para (A) benzoquinona e (B) catecol nas seguintes concentrações: (a)0 ; (b) 4; (c) 8; (d)12; (e) 16; (f)20; (g)24; (h)28; (i)32; (j)36 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Inserção: Curva analítica 53

Figura 19 - Voltamogramas de pulso diferencial para a oxidação simultânea de BQ e CC. Medidas realizadas nas condições experimentais e operacionais otimizadas. Inserção: curva analítica obtida para o processo de oxidação de BQ e CC, ambos nas seguintes concentrações: 12; 16; 24; 32; 44; 56 e $70 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. 54

Figura 20 - Voltamogramas de pulso diferencial para o sensor proposto em solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5) contendo $60 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ dos analitos fixo e diferentes concentrações de (A) BQ e (B) CC: 16; 36; 48; $60 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ e $A_p = 0,7 \text{ V}$. Inserção: curva analítica. 55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados dos espectros de FTIR extraídos da Figura 7, para as amostras de Fe ₂ O ₃ , NTCPM-COOH.	36
Tabela 2- Influência de diferentes soluções tampão de concentração 0,1 mol L ⁻¹ (pH 5) sobre as correntes de pico de BQ e CC, obtidas em concentrações de 60 μmol L ⁻¹ de BQ e CC. $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$; $A_p = 0,05 \text{ V}$.	48
Tabela 3 - Influência da concentração da solução tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ (pH 5) sobre as correntes de pico anódica referentes de BQ e CC, obtidas em concentrações de 60 μmol L ⁻¹ BQ e CC. $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$; $A_p = 0,05 \text{ V}$.	48
Tabela 4 - Parâmetros estudados e melhores condições obtidas para detecção de BQ e CC.	51
Tabela 5 - Comparação de diferentes sensores eletroquímicos para a determinação de BQ e CC.	56
Tabela 6 - Estudo da Recuperação de BQ e CC (análise simultânea) em amostras reais (n = 3).	57
Tabela 7 - Parâmetros analíticos na determinação simultânea de BQ e CC.	58

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1 Impacto ambiental	17
1.2 Benzoquinona	19
1.3 Catecol	20
1.4 Eletrodo quimicamente modificado	21
1.5 Nanotubos de carbono	22
1.6 Óxido de ferro	24
2. OBJETIVOS	27
2.1 Objetivo Geral	27
2.2 Objetivos Especificos	27
3. PARTE EXPERIMENTAL	28
3.1 Reagentes e Soluções	28
3.2 Área de estudo e coleta da amostra	28
3.3 Síntese da nanopartícula do óxido de ferro	29
3.4 Preparação do compósito $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NTCPM-COOH}$	29
3.5 Modificação do eletrodo de carbono vítreo	30
3.6 Equipamentos e materias	30
3.7 Comportamento eletroquímico do ECV, ECV/NTCPM-COOH, ECV/ Fe_2O_3 e ECV/NTCPM-COOH/ Fe_2O_3 na presença de benzoquinona e catecol	32
3.8 Estudo Voltamétrico do processo de oxidação da benzoquinona e do catecol	32
3.9 Parâmetros experimentais das soluções	32
3.10 Parâmetros operacionais do equipamento	33
3.11 Caracterização analítica do sensor para a determinação individual e simultânea de benzoquinona e catecol	33
3.12 Estudo de Interferentes	33
3.13 Avaliação da repetibilidade de medidas e tempo de vida útil do sensor	34
3.14 Determinação simultânea de BQ e CC em amostras reais de água empregando o ECV/NTCPM-COOH/ Fe_2O_3	34

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 Caracterização do NTCPM-COOH /Fe ₂ O ₃	35
4.1.1 Espectroscopia de Infravermelho	35
4.1.2 Difração de raios X	37
4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura	38
4.2 Caracterização eletroquímica	39
4.2.1 Efeito da razão mássica do Fe ₂ O ₃ :NTCPM-COOH na resposta eletroquímica	39
4.2.2 Avaliação da área eletroquimicamente ativa do eletrodo de carbono vítreo	40
4.2.3 Resposta eletroquímica do eletrodo de carbono vítreo modificado com NTCPM-COOH /Fe ₂ O ₃	42
4.2.4 Influência do pH na resposta eletroquímica	43
4.2.5 Estudo da velocidade de varredura	43
4.3 Estudo do comportamento eletroquímico do ECV sem modificação, ECV/Fe ₂ O ₃ , ECV/NTCPM-COOH e ECV/NTCPM-COOH /Fe ₂ O ₃ na presença de benzoquinona e catecol	45
4.4 Efeito da velocidade de varredura na resposta voltamétrica de BQ e CC	46
4.5 Efeito do eletrólito de suporte, da concentração e pH	47
4.6 Otimização dos parâmetros experimentais para análise de BQ e CC	51
4.7 Curvas analíticas para análise individual de BQ e CC	52
4.8 Determinação simultânea de BQ e CC	53
4.9 Estudo de interferência	54
4.10 Comparação do sensor eletroquímico proposto com outros da literatura	56
4.11 Avaliação estatística, aplicação em amostra real e parâmetros analíticos.	57
5. CONCLUSÃO	59
6. REFERÊNCIAS	60

1. INTRODUÇÃO

Dentre as várias formas de contaminação do meio ambiente, resultantes das diversas atividades industriais, a contaminação da água com compostos orgânicos, tais como os hidrocarbonetos provenientes dos combustíveis e seus produtos de degradação, os compostos fenólicos, tem gerado preocupação aos pesquisadores e agências de proteção ambiental (BARBOSA et al., 2014). Os maiores problemas de contaminação são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos, que são os constituintes mais solúveis e móveis da fração da gasolina, dentre os quais se destacam o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno - BTEX (TIBURTIOS; ZAMORA; LEAL, 2004).

A contaminação do lençol freático e águas superficiais por esses compostos podem ocorrer por vazamentos de tanques de armazenamento subterrâneos de combustíveis nos postos revendedores. De acordo com a ANP (2018), existem no Brasil cerca de 42.039 revendedores varejistas de combustíveis líquidos. Destes, muitos estão trabalhando em condições insatisfatórias. A gasolina brasileira é composta de 27% de álcool facilitando a impregnação no solo e infiltrando-se até o lençol freático, quando ocorre vazamento de tanques de gasolina, o álcool presente aumenta a solubilidade dos compostos monoaromáticos de BTEX em água (RODRIGUES et al., 2017).

Segundo Oliveira et. al., (2007) cinco subprodutos tóxicos adicionais podem se desenvolver pela degradação do benzeno. Estes subprodutos são atribuídos à hidroquinona, resorcinol, catecol, fenol e p-benzoquinona. Os compostos fenólicos apresentam um alto potencial para a contaminação da água natural. Essa contaminação é devida a características intrínsecas destes compostos, como solubilidade, acidez e toxicidade (CESARINO et al., 2012).

Os compostos derivados do benzeno, em especial a benzoquinona (BQ, 1,4-di-hidroxibenzeno) e o catecol (CC, 1,2-di-hidroxibenzeno) são considerados pela agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA) e a União Europeia (UE) como microcontaminantes emergentes, devido à sua natureza persistente no ambiente e a alta toxicidade para o ser humano, plantas e animais, mesmo em concentrações muito baixas (ALSAHRANI et al., 2018).

Os isômeros dihidroxibenzenos têm sido amplamente estudados devido à sua importância biológica e ambiental tais como toxicidade, carcinogenicidade e efeitos sobre o sistema imunológico (LAKIC et al., 2016). Entretanto, esses compostos vêm causando problemas de poluição ambiental, em diversas partes do mundo. Por causa da complexidade das matrizes e das baixas concentrações destas substâncias, há uma grande necessidade de desenvolvimento de métodos analíticos eficientes e confiáveis para a identificação e quantificação dos dihidroxibenzenos em águas subterrâneas (WANG et al., 2012).

Várias técnicas são utilizadas para a determinação desses compostos em amostras aquosas como técnicas espectrométricas (Fiamegos et al., 2000; Pistonesi et al., 2006), cromatográficas (ASAN et al., 2003; FUJINO et al., 2003) e métodos eletroquímicos (SONG et al., 2015; EKRAM et al., 2018). Os isômeros do dihidroxibenzeno são moléculas eletroquimicamente ativas e, portanto, uma alternativa é a sua detecção utilizando técnicas eletroquímicas. Em particular os sensores eletroquímicos são preferíveis, em comparação com outros métodos analíticos, devido à rapidez, baixo custo, alta sensibilidade e seletividade (CHEN et al., 2017).

Os biossensores também têm sido utilizados para a determinação de compostos fenólicos (OLIVEIRA et al., 2015). Um biossensor preparado com nanotubos de carbono multiparedes (NTCPM) com imobilização de nucleósidos de purina foi utilizado para a detecção electroquímica de benzeno e seus mono-, di e polisubstituídos derivados. Este biossensor apresentou estabilidade, reprodutibilidade, seletividade e regeneração, tornando-se uma ferramenta potencial para a detecção eletroquímica de benzeno e seus derivados em amostras de água (GAYATHRIA et al., 2014).

Zhou et al., (2013) utilizaram um biossensor à base de óxido de grafeno reduzido para detecção de fenóis em amostra de água, onde Laccase de *Rhus vernificera* foi covalentemente imobilizado sobre óxido de grafeno. O biossensor apresentou bons resultados, com boa precisão nas respostas, estabilidade nas medidas e ótimos valores de recuperação.

Goulart et al., (2016) utilizaram um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubo de carbono e óxido de níquel para a determinação de bisfenol A, hidroquinona e catecol em amostras de água por voltametria de pulso diferencial, o sensor apresentou resposta satisfatória para detecção destes compostos. Maikap et

al., (2019) usou um sensor portátil a base de óxido de zinco para detecção de catecol em amostra de água, mostrando-se eficiente para a detecção de catecol.

As técnicas eletroanalíticas vêm sendo destacadas por inúmeras vantagens, como a possibilidade de realização da medida *in situ*, medidas rápidas, miniaturização e portabilidade da técnica. Por isso, tem sido intensamente utilizada na determinação de diversas substâncias. Entretanto, um dos grandes desafios dessa área é o desenvolvimento de novos sensores seletivos e que apresentem alta estabilidade e eficiência na detecção (LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006; FENG et al., 2013).

Ao encontro dessas preocupações ambientais, esse trabalho propõe à utilização de sensores eletroquímicos a base de nanomateriais para a determinação de benzoquinona e catecol em amostras de águas subterrâneas, coletadas em poços de áreas revendedoras de combustíveis. O sensor eletroquímico desenvolvido baseia-se em nanotubo de carbono com paredes múltiplas funcionalizado com carbonilas (NTCPM-COOH) e nanopartículas óxido de ferro III (Fe_2O_3), simbolizado por NTCPM-COOH/ Fe_2O_3 .

Os NTCPM geraram grande interesse devido às suas propriedades químicas e físicas excepcionais e varias aplicações potenciais (SONG et al., 2015). Os óxidos de ferro são bastante versáteis, com notável diversidade, devido suas propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológica que os tornam importantes para a comunidade científica (OLIVEIRA et al., 2013). Portanto, a combinação de Fe_2O_3 com NTCPMs fornecem maior área de superfície específica e maior condutividade, melhorando ainda mais o desempenho de sensores eletroquímicos (WANG et al., 2013).

1.1 Impacto ambiental

A água subterrânea deve apresentar, idealmente, excelentes qualidades químicas e físicas para que seja apta para o consumo humano, não necessitando muitas vezes de tratamento prévio. A contaminação ocorre quando alguma alteração na água coloca em risco a saúde ou o bem-estar de uma população (HIRATA, 2003).

De acordo com a resolução do CONAMA nº 273 de novembro de 2000, toda instalação e sistemas de armazenamento de derivados de petróleo e outras fontes de combustíveis, configuram-se como empreendimentos potencialmente ou parcialmente poluidores e geradores de acidentes ambientais, esta resolução considera que os vazamentos de derivados de petróleo e outros combustíveis podem causar contaminação de corpos d'água subterrâneas e superficiais, do solo e do ar.

Devido a preocupação com os vazamentos de tanques de armazenamento subterrâneos a contaminação de aquíferos, a partir de derramamentos de combustível desses tanques tem sido um assunto de grande interesse nas últimas décadas (CUPUANO; JOHNSON, 1996, SILVA et al., 2002). Os principais contaminantes das águas subterrâneas são os compostos monoaromáticos, conhecidos como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno).

Em contaminação envolvendo derivados de petróleo, os compostos BTEX presentes na gasolina, serão os primeiros contaminantes a atingirem o lençol freático, sendo esta usada como fonte de abastecimento de água para consumo humano. Por ser muito pouco solúvel em água, a gasolina derramada, inicialmente estará presente no subsolo como líquido de fase não aquosa. Em contato com a água subterrânea a gasolina se dissolverá parcialmente. Os hidrocarbonetos monoaromáticos, BTEX, são os constituintes da gasolina que têm maior solubilidade em água e, portanto, são os contaminantes que primeiro irão atingir o lençol freático (CORSEUIL et al., 1997).

Os BTEX são reconhecidos como poderosos depressores do sistema nervoso central e também da medula óssea. Além disso apresentam toxicidade crônica, mesmo em pequenas concentrações (da ordem de ppb), sendo o benzeno, um composto classificado pela Organização Mundial de Saúde como potente agente carcinogênico (PINHEIRO *et al.*, 2018). De acordo com a portaria 518/04 do Ministério da Saúde, o valor máximo do teor de benzeno permitido em água para o consumo humano é de $5,0 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Muitos dos hidrocarbonetos monoaromáticos presentes na gasolina e originários dos vazamentos dos tanques de armazenamento destes combustíveis, podem biodegradar-se naturalmente antes dos contaminantes alcançarem a água subterrânea, indicando que pode estar ocorrendo uma atenuação natural dos contaminantes presentes (SILVA et al., 2002). Os subprodutos de degradação do

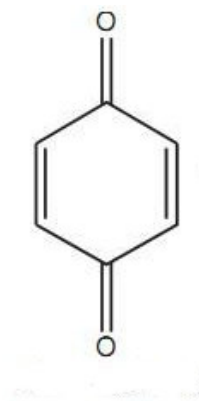
benzeno o fenol, catecol, hidroquinona e p-benzoquinona, são considerados tóxicos para os animais e seres humanos e compostos difíceis de degradar. Sendo considerados como uma das principais fontes de contaminação ambiental (LI et al., 2014).

O conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, por meio da resolução nº 396, de abril de 2008, estabelece, que a concentração máxima de fenóis permitida em água subterrânea, pode chegar até $3,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, quantidade esta quando maior que o desejado, pode causar problemas relacionados ao sabor e ao odor (CONAMA, 2008). Assim, a determinação desses compostos fenólicos é de grande importância no monitoramento ambiental, com o intuito de preservar a qualidade do meio ambiente.

1.2 Benzoquinona

A benzoquinona também chamada de 1,4-di-hidroxibenzeno é um composto orgânico aromático, derivada química do benzeno, tendo fórmula química $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ e massa molecular de $108,09 \text{ g mol}^{-1}$, conforme estrutura apresentada na Figura 1. Facilmente solúvel em solventes orgânicos, possui cor amarela, laranja ou vermelha e um odor repugnante, sendo encontrada comumente em plantas e em animais como substância biologicamente ativa (LIS et al., 2011).

Figura 1 - Fórmula estrutura da benzoquinona.



Fonte: Adaptado de LI et al., 2005.

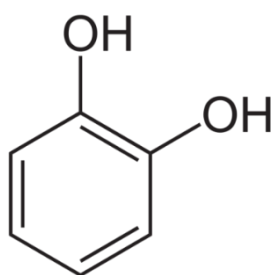
A benzoquinona faz parte do grupo quinonas, são moléculas altamente redoxes podendo criar um ciclo com seu radical semiquinona, levando a formação de espécies reativas de oxigênio, incluindo superóxido, peróxido de hidrogênio e a radical hidroxila. A formação de espécies reativas de oxigênio pode causar estresses oxidativo grave dentro das células através da formação de oxidação de macromoléculas celular, incluindo lipídios, proteína e DNA (QUIN et al., 2010).

A importância de estudar a benzoquinona é evidente, porque ela representa um dos xenobióticos mais tóxicos e é um intermediário em uma ampla variedade de derivados de benzeno no decurso da sua degradação oxidativa (PULGARIN et al., 1994).

1.3 Catecol

O 1,2 – dihidroxibenzeno também chamado de pirocatecol ou ainda catecol, é um composto orgânico representado pela fórmula química $C_6H_6O_2$ e massa molecular de $110,11 \text{ g mol}^{-1}$, conforme estrutura apresentada na Figura 2. Trata-se de um sólido em condições ambientes, normalmente encontrado sob a forma de cristais incolores, de odor característico, solúvel em água (LIU et al., 2019).

Figura 2 - Fórmula estrutural do catecol.



Fonte: Adaptado de SONG et al., 2015.

O catecol é classificado pela International Agency for Research on Cancer no grupo de substâncias potenciais causadores de câncer, uma vez que reage com várias biomoléculas, podendo causar danos irreparáveis ao DNA e, conseqüentemente, à saúde humana (AHAMMAD et al., 2011).

O catecol é uma importante matéria prima e é utilizada em diversas indústrias, como por exemplo, indústrias fotográficas, tintas, cosméticos e ainda indústrias químicas e farmacêuticas (KUMAR et al., 2017). Mesmo em uma concentração muito baixa este isômero é considerado tóxico para animais e seres humanos e difíceis de se degradar. Por causa desses fatores, este isômero é considerado uma das principais fontes de poluição do ambiente (GANESH; SWAMY, 2015). A determinação deste composto é de grande importância para o controle ambiental.

1.4 Eletrodo quimicamente modificado

O termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi introduzido por Murray e colaboradores em 1975, para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas, deliberadamente immobilizadas em suas superfícies, com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução. A modificação deliberada da superfície do eletrodo sendo uma forma de impor e controlar sua reatividade e/ou seletividade, possibilita o desenvolvimento de eletrodos para vários propósitos e aplicações (SOUZA, 1997).

Os estudos com eletrodos quimicamente modificados vêm sendo muito realizados durante os últimos anos (HU et al., 2003; MHAMMEDI et al., 2009; AFKHAMI et al., 2013). E o desenvolvimento desses sensores com características diferenciadas é uma área em crescimento e de grande interesse da eletroquímica e eletroanalítica. Estes materiais possuem uma ampla aplicação em estudos eletroanalíticos devido à versatilidade de modificações e modificadores eletroquímicos (ERAMO et al., 2010).

Algumas das vantagens da utilização da modificação de eletrodos está em proporcionar ou melhorar propriedades eletroquímicas que não seriam possíveis em eletrodos convencionais, como o aumento da sensibilidade para determinados analitos devido à incorporação de grupos funcionais, e o aumento da eficiência eletrocatalítica devido ao uso de materiais com grande área superficial, que permite uma maior sensibilidade (SOUZA, 1997).

Um aspecto muito importante na preparação de um EQM é a escolha do material para o eletrodo base, que terá a sua superfície modificada. Este substrato deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e também ser adequado

para o método de modificação escolhido. Entre os materiais convencionais destacam-se o ouro, platina, carbono vítreo, mercúrio na forma de filme, fibras de carbono e pasta de carbono, diamante dopado com boro, grafite pirolítico (PEREIRA et al., 2002). O material que mais se destaca neste tipo de aplicação é o Carbono Vítreo (CV), pois apresenta boa condutividade elétrica, estabilidade térmica e robustez. Essas características possibilitam a utilização dos eletrodos de CV como base para modificação e assim, o monitoramento de processos de transferência de carga, suporte para materiais eletroativos e modificadores de superfície (MALEKI et al., 1998).

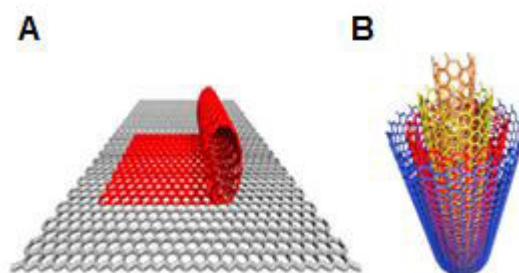
1.5 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (NTC) cuja sigla deriva do inglês *Carbon Nanotubes*, foram descobertos por Iijima em 1991, têm despertado muito interesse na comunidade científica para o desenvolvimento de materiais de alto desempenho, devido a suas excepcionais propriedades mecânicas, térmicas e elétricas (VITALELA et al., 2012).

As propriedades dos NTCs são determinadas pelo tamanho e pela morfologia, originando uma fascinante sintonia em suas propriedades físico-químicas. São formados a partir do enrolamento de uma ou mais folhas de grafeno a partir de seu próprio eixo, formando estruturas cilíndricas (tubulares) e arranjos hexagonais de carbono, com diâmetro na ordem de nanômetros e comprimento que varia de alguns micrometros até vários centímetros (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Dois tipos de NTCs podem ser distinguidos e acordo com as suas propriedades estruturais: os de paredes simples (NTCPS), que consiste em uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico, conhecidos como SWCNTs, do inglês *single-walled nanotubes*, Figura 3A e os nanotubos de parede múltipla (NTCPM) – composta por várias folhas de grafeno, enrolados de forma concêntrica, formando os nanotubos de carbono, conhecidos como MWCNTs, do inglês *multi-walled nanotubes*, Figura 3B (REIS et al., 2018).

Figura 3 - Nanotubos (a) parede simples (NTCPS) e (b) parede múltipla (NTCPM).



Fonte: YANG et al., 2015

Outros tipos de NTCs podem ser sintetizados tais como: nanotubos de carbono de paredes duplas, nanotubos de carbono alinhados, nanotubos de carbono em formato de cone (cup-stack), dentre outros, onde a formação destas estruturas são simplesmente variações das condições de síntese (ODOM et al., 2000; FILHO; FAGAN, 2007).

Os NTCs atendem as principais características de um material no desenvolvimento de sensores eletroquímicos que podem ser descritas como: alta velocidade na transferência de elétrons, alta área superficial e a presença de grupos funcionais que fazem com que os sensores baseados em NTCs sejam atrativos para serem modificados com diversos tipos de espécies (HAMADA; SAWADA; OSHIYAMA, 1992; ADEKUNLE et al., 2010). A formação desses grupos funcionais é realizada através da funcionalização química via tratamento em meio oxidante desse material, ocorrendo à oxidação dos átomos de carbono, produzindo grupos funcionais (carboxilas, hidroxilas, carbonilas) nas paredes dos NTCs. Estes grupos estão localizados principalmente nos planos de borda, estes planos de borda encontram-se principalmente em defeitos presentes no corpo do tubo além das extremidades. Tanto a condução balística (sem espalhamento) quanto a presença de planos de borda fornecem a estes materiais a capacidade de mediar à transferência de elétrons em reações com espécies em solução (MASHETER et al., 2007; JACOBS; PEAIRS; VENTON, 2010).

A funcionalização dos nanotubos de carbono permite alterações nas propriedades da sua interface com outros materiais, através da ligação de grupos funcionais à superfície dos nanotubos. O processo de funcionalização pode ser

usado para modificar a solubilidade e facilitar a dispersão dos nanotubos de carbono num determinado meio, proporcionando melhores propriedades físicas e químicas (FILHO; FAGAN, 2007).

Atualmente há na literatura uma variedade de sensores que empregam os NTC para a modificação de superfície, bem como os materiais compósitos à bases de NTC. Um dos primeiros usos dos NTC no desenvolvimento de sensores foi baseado na modificação de um eletrodo de carbono vítreo com NTC dispersos em Nafion para a oxidação eletroquímica de nicotinamida adenina dinucleotídeo (NADH) (MUSAMEH et al., 2002).

O trabalho descrito por Zhang et al., (2009) foi utilizado um eletrodo de ouro recoberto com uma camada auto-organizada de cistamina. Sobre essa camada foi adicionado um filme de NTCPM modificado com nanopartículas de ouro (AuNP). Esse sensor foi utilizado na detecção de salsolinol e ácido úrico na presença de grande quantidade de ácido ascórbico. Os limites de detecção encontrados foram de $0,032 \mu\text{mol L}^{-1}$ para o salsolinol e $0,17 \mu\text{mol L}^{-1}$ para o ácido úrico.

Jung et al., (2014) desenvolveu um sensor de gás a temperatura ambiente utilizando nanotubo de carbono com óxido de cobalto. O sensor apresentou boas propriedades para detecção de H_2 à temperatura ambiente, reversibilidade confiável, rápida resposta e tempos de recuperação e repetibilidade estável.

Outro estudo utilizou um eletrodo de pasta de carbono modificado com NTCPM para a determinação de cloridrato de fenilefrina. Neste usou-se um eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado pela mistura de grafite e nanotubo de carbono de parede múltiplas, este sensor apresentou alta atividade eletroquímica para a determinação do cloridrato de fenilefrina (ZHOU et al., 2018).

1.6 Óxido de ferro

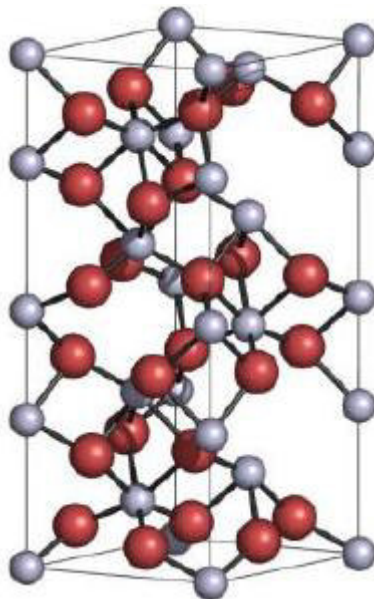
Óxidos de ferro são materiais de ocorrência natural e estão em abundância na crosta Terrestre. Estes óxidos possuem uma química muito interessante devido às suas propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas. A maior parte do ferro é encontrado originalmente como Fe^{2+} , mas em contato com a superfície é rapidamente oxidado para o estado de Fe^{3+} (OLIVEIRA et al., 2013).

Existem diferentes tipos de óxidos, óxidos hidratados e hidróxidos de ferro, que são normalmente denominados apenas como óxidos de ferro. São eles: Goethita (α -FeOOH), Lepidocrocita (γ -FeOOH), Acaganeita (β -FeOOH), Ferroxita (δ' -FeOOH), (δ -FeOOH), Goethita de Alta Pressão (FeOOH), “Schwertmannite” ($\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$), Ferridrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Bernalita ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) e Hidróxido de Ferro (III) ($\text{Fe}(\text{OH})_2$). Os óxidos são: Hematita (α - Fe_2O_3), Magnetita (Fe_3O_4), Maghemita (γ - Fe_2O_3), “Wusite” (FeO), β - Fe_2O_3 e ϵ - Fe_2O_3 (NAVROTSKY; MAZEINA; MAJZLAN, 2008).

Os principais minérios de ferro de ocorrência natural são a hematita (α - Fe_2O_3) ou minério de ferro vermelho (70% em massa de ferro), a goethita (α -FeOOH) 63% em massa de ferro e magnetita que também apresenta altos teores de ferro 72% em massa. Dentre os diversos campos em que os óxidos de ferro são aplicados destacam-se os processos envolvendo adsorção e catálise, que têm atraído grande interesse, devido, principalmente, às suas propriedades redoxes e texturais (OLIVEIRA et al., 2013).

Entre os diferentes óxidos metálicos, o óxido de ferro em sua forma de hematita (α - Fe_2O_3) é o estado mais estável dos óxidos de ferro em condições ambientais (MISHRA; CHUN, 2015). Sua densidade apresenta valores em torno de $5,3 \text{ g/cm}^3$. Sua estrutura consiste em uma lâmina de octaedros, compartilhando arestas com dois terços dos sítios ocupados por íons de Fe^{3+} ligados com íons O^{2-} e os demais arranjados regularmente, formando anéis hexagonais compactos (ALVES et al., 2019), como mostra a Figura 4. A hematita além de ser encontrado em abundância na natureza, também pode ser obtida por diferentes rotas de sínteses em laboratórios, tais como: método sol-gel, hidrotermal, precursores poliméricos (NITHYA; ARUL, 2016).

Figura 4 - Estrutura cristalina da hematita, as esferas azuis representam os átomos de ferro e as esferas vermelhas os átomos de oxigênio.



Fonte: ROLLMANN et al., 2004

As nanopartículas de óxidos de ferro tem um papel marcante em processos de conversão/estocagem de energia e sensores químicos. O óxido de ferro tem um baixo custo de preparação e uma faixa ampla de propriedades eletroquímicas e fotoeletroquímicas, e baixa toxicidade (CAO; HU, 2006; SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015). Na área de sensores químicos, o óxido de ferro tem sido empregado em eletrodos modificados para a detecção de alguns analitos. Liu et. al., 2014 utilizou um eletrodo de pasta de carbono modificado com $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NTCPMS-COOH/OP}$ para a determinação de laranja G e laranja II em água residual industrial. O sensor apresentou boa atividade eletrocatalítica e com limites de detecção para o laranja G e laranja II foram de $0,05 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ respectivamente.

Songkeaw et al. (2017) desenvolveu um sensor de umidade baseada em filmes de óxido de ferro preparada pelo processo de revestimento com rotação o filme de óxido de ferro foi girado em eletrodo transparente de óxido de estanho índio. O sensor exibiu a resposta de umidade na faixa de 23-93% de umidade relativa.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um sensor eletroquímico para a determinação de benzoquinona e catecol em águas subterrâneas coletadas em poços existentes em postos de revenda de combustíveis.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar os materiais através das técnicas de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Forrier (FT-IR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Estudar o comportamento eletroquímico do ECV/NTCPM-COOH/Fe₂O₃;
- Otimizar o procedimento analítico tanto das condições da solução como da voltametria de pulso diferencial (VPD);
- Avaliar possíveis interferências na resposta analítica do estudo proposto;
- Avaliar, estatisticamente, a precisão e a exatidão do procedimento eletroanalítico;
- Aplicar o(s) procedimento(s) otimizado(s) à amostra real de água subterrânea.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico. As soluções foram preparadas utilizando-se água deionizada pelo sistema Milli-Q com resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$. Os reagentes cloreto de ferro (II) tetrahidratado, ácido cítrico, etilenoglicol, dimetilformamida, sulfato de potássio e ferricianeto de potássio foram adquiridos da Merck, a benzoquinona, catecol (pureza $\geq 98\%$), foram fornecidos pela Sigma-Aldrich® e Merck, respectivamente. O tampão acetato foi constituído de acetato de sódio (Isofar) e ácido acético (Merck) e o tampão fosfato constituído de fosfato de sódio monobásico e fosfato de sódio dibásico ambos da Merck. A solução tampão (Britton Robson) foi constituída de ácido acético (Merck), ácido bórico (Vetec) e ácido fosfórico (Vetec), o pH foi ajustado com hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich®), o nanotubo de carbono de parede múltiplas carboxilados adquirido do DropSens, S.L. e o Náfion® da Sigma-Aldrich. A solução estoque de benzoquinona foi feita dissolvendo a massa do reagente, em uma mistura de água e etanol em uma proporção de 1:1 (v/v).

3.2 Área de estudo e coleta da amostra

Os postos revendedores de combustíveis escolhidos para este estudo foram indicados pela Secretaria Estadual de Meio Ambiente (SEMA) de modo que a identidade dos mesmos não foi identificada no presente trabalho. As amostras foram coletadas de dois postos revendedores localizados na região central de São Luís. As amostras de águas subterrâneas coletadas foram retiradas dos poços de monitoramento dos postos. Para a coleta de água foram utilizados frascos de vidro âmbar previamente lavados com detergente comum em água corrente e posteriormente em banho de imersão de Extran (neutro a 5%) por aproximadamente 24 horas. Após o banho os frascos foram enxaguados em água ultrapura e secos em estufa por aproximadamente 100°C ao longo de 24 horas. As amostras foram armazenadas em banho de gelo e transportadas até o laboratório na Universidade

Federal do Maranhão e armazenadas no refrigerador na temperatura de aproximadamente 4°C, por um prazo máximo de 20 dias para a realização dos experimentos.

3.3 Síntese da nanopartícula do óxido de ferro

A nanopartícula do óxido metálico ferro (Fe_2O_3) foi sintetizada pelo método dos precursores poliméricos. Primeiramente, 7,0 g do precursor metálico (cloreto de ferro (II) tetra hidratado) foi adicionado em 50 mL de água. Essa mistura foi mantida sob agitação constante a 80 °C até a completa dissolução do sal. Em seguida, adicionou-se ácido cítrico (20,29 g) na proporção metal/ácido de 1:3 em mol para a formação do citrato metálico do respectivo metal. A temperatura foi elevada para 120 °C e adicionou-se etilenoglicol (12,18 mL) na proporção de 60:40 (% em massa) do ácido/etileno glicol para ocorrer a polimerização. O gel obtido foi seco em estufa (~ 100 °C) por 24 horas para a remoção do excesso de água. Após esse período, o material foi submetido a um processo de calcinação no qual utilizou-se uma temperatura de 300 °C durante 2 horas para a formação do “puff”, logo após o material foi moído e novamente calcinado a 500 °C por 2 horas para obtenção dos óxidos metálicos (GHARAGOZLOU, 2009; MIRZAEI et al., 2016; GUNNEWIEK et al., 2016).

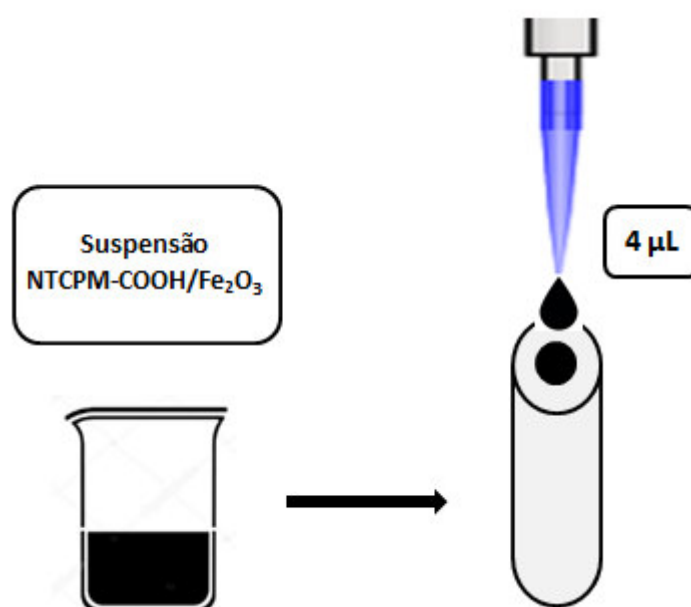
3.4 Preparação do compósito Fe_2O_3 /NTCPM-COOH

O compósito Fe_2O_3 /NTCPM-COOH foi preparado em diferentes razões mássicas (1:1, 1:2 e 1:3 m/m), inicialmente, o Fe_2O_3 foi disperso em dimetilformanida utilizando ultrassom durante 30 minutos, logo após, NTCPM-COOH foi adicionado a suspensão e ficou por mais 30 minutos de sonicação. Logo após, a suspensão foi agitada a temperatura ambiente por 24 h. A solução resultante foi centrifugada para se obterem os precipitados, em seguida levado a estufa a 100° C por 15 minutos, obtendo-se o compósito Fe_2O_3 /NTCPM-COOH (SANTOS et al., 2019).

3.5 Modificação do eletrodo de carbono vítreo

Antes da modificação, a superfície do eletrodo de carbono vítreo foi polido em feltro com alumina e, em seguida, lavado com água deionizada. Após a limpeza do eletrodo, uma suspensão de NTCPM-COOH/Fe₂O₃ na concentração 1 mg/mL foi preparada em metanol e 0,5% de Nafion[®]. Uma alíquota de 4 µL da suspensão foi depositada diretamente na superfície do eletrodo e, em seguida, levado ao dessecador para secagem a vácuo.

Figura 5 - Esquema da modificação do eletrodo de trabalho.



Fonte: Próprio autor

3.6 Equipamentos e materiais

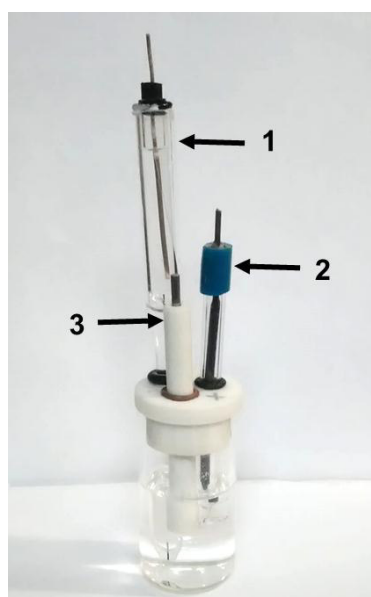
As caracterizações físico – químicas dos nanomateriais NTCPM-COOH, Fe₂O₃ e o compósito NTCPM-COOH/ Fe₂O₃, foram obtidas, pelos espectros de infravermelho, utilizando-se um espectrômetro Shimadzu IR Prestige-21. Os epectros foram obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, com amostras preparadas em pastilhas de KBr (1%). Análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Bruker modelo D8 Advance, utilizando radiação Cu- K α no intervalo de ângulo 2 θ

entre 5 e 80°. As microestruturas dos materiais foram investigados pela técnica de microscopia de varredura eletrônica (MEV) a 15 kV, a caracterização foi realizada em um equipamento TM 3030 PLUS TABLESTOP MICROSCOPE HITACHI.

As determinações eletroquímicas foram realizadas utilizando-se um potenciostato modelo PGSTAT 302 da Metrohm-Autolab, acoplado a um computador, com auxílio do software NOVA 1.10 para controle de potencial, aquisição e tratamentos de dados.

Para as medidas voltamétricas, foi utilizada uma célula convencional de três eletrodos, um eletrodo de carbono vítreo ($A_{\text{geom}} = 0,0712 \text{ cm}^2$), Ag(s)|AgCl(s)|Cl⁻(KCl_{sat}) e platina, foram utilizados como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, respectivamente (Figura 6). O eletrólito de suporte utilizado foi tampão Britton – Robson pH = 5,0. As respostas eletroquímicas de potenciais e correntes de pico foram obtidas pelas técnicas de voltametria cíclica (VC) e voltametria de pulso diferencial (VPD).

Figura 6 - Célula eletroquímica para a realização das medidas eletroquímicas.



Fonte: Próprio autor

1. Eletrodo de referência (Ag | AgCl | KCl_{sat})
2. Eletrodo auxiliar (Pt)
3. Eletrodo de trabalho (CV)

As medidas de pH das soluções foram realizadas em um pHmetro digital, modelo 744 da Metrohm Autolab. As pesagens dos reagentes foram feitas em uma balança analítica digital, modelo TE214S da Sartorius (Alemanha).

3.7 Comportamento eletroquímico do ECV, ECV/NTCPM-COOH, ECV/Fe₂O₃ e ECV/NTCPM-COOH/Fe₂O₃ na presença de benzoquinona e catecol

Para fins comparativos avaliou-se o comportamento voltamétrico dos picos redox de BQ e CC, através da técnica de voltametria cíclica (VC). Avaliando-se os voltamogramas obtidos para o ECV não modificado, ECV/NTCPM-COOH, ECV/Fe₂O₃ e ECV/NTCPM-COOH/Fe₂O₃ na presença dos analitos. Todos os voltamogramas foram obtidos utilizando-se soluções 0,1 mol L⁻¹ de Britton Robinson (pH 5,0), à velocidade de varredura (ν) de 0,03 V s⁻¹.

3.8 Estudo Voltamétrico do processo de oxidação da benzoquinona e do catecol

O estudo voltamétrico para oxidação de BQ e CC sobre o ECV/NTCPM-COOH/Fe₂O₃ foram avaliados individualmente através da técnica de voltametria cíclica (VC). Com o propósito de obter informações adicionais sobre os processos redox, avaliou-se o comportamento de cada analito em diferentes velocidades de varredura. O estudo foi conduzido utilizando-se como eletrólito suporte 10,0 mL de solução 0,1 mol L⁻¹ de tampão Britton Robinson (pH 5,0), BQ na concentração de 60 μ mol L⁻¹, e CC na concentração de 60 μ mol L⁻¹.

3.9 Parâmetros experimentais das soluções

Estudou-se inicialmente, o comportamento voltamétrico de BQ e CC nos tampões Fosfato, Acetato e Britton-Robinson, todos no mesmo valor de pH e concentração de 0,1 mol L⁻¹.

Em seguida, variou-se o pH da solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão BR nos valores de 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 e 8,0, contendo BQ e CC, em busca do sistema que apresentasse o melhor perfil voltamétrico e maior sensibilidade para os analitos.

Posteriormente a melhor solução tampão e o melhor pH foram escolhidos, para avaliar os sinais analíticos da mesma em diferentes concentrações. As concentrações avaliadas foram de 0,05; 0,1 e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

3.10 Parâmetros operacionais do equipamento

Para a construção da curva analítica, os parâmetros operacionais da técnica de voltametria de pulso diferencial, velocidade de varredura (v) e amplitude de pulso (A_p), foram otimizados. Inicialmente foram avaliadas as velocidades de varredura de 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09 e $0,1 \text{ V s}^{-1}$ e, após determinar a melhor velocidade, foram avaliadas as amplitudes de pulso de 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09 e $0,1 \text{ V}$.

3.11 Caracterização analítica do sensor para a determinação individual e simultânea de benzoquinona e catecol

A curva analítica final para a determinação individual e simultânea de BQ e CC em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão BR (pH 5,0) foi construída empregando a técnica de voltametria de pulso diferencial sob as condições experimentais e operacionais otimizadas.

3.12 Estudo de Interferentes

A interferência da resposta de um analito sob o outro e de espécies químicas como os íons Mg^{2+} , Cl^- , Na^+ , K^+ , e também para o benzeno e resorcinol, foi verificada através da medida da intensidade do sinal analítico para uma solução contendo BQ e CC de concentração conhecida, com posterior comparação desse sinal com outro obtido em solução analito/interferente. O estudo foi realizado sob condições

experimentais e operacionais otimizadas e as medidas obtidas em triplicata para maior confiabilidade dos resultados.

3.13 Avaliação da repetibilidade de medidas e tempo de vida útil do sensor

A repetibilidade de medidas do sensor proposto foi avaliada pelo coeficiente de variação ($CV = DP/\bar{M}$) entre as correntes de pico anódicas obtidas para dez medidas voltamétricas sucessivas, para cada analito, onde DP é o desvio padrão das correntes e \bar{M} representa a média dos valores das correntes de pico. Para o tempo de vida útil do sensor, os voltamogramas foram obtidos em um período de duas semanas.

3.14 Determinação simultânea de BQ e CC em amostras reais de água empregando o ECV/NTCPM-COOH/Fe₂O₃

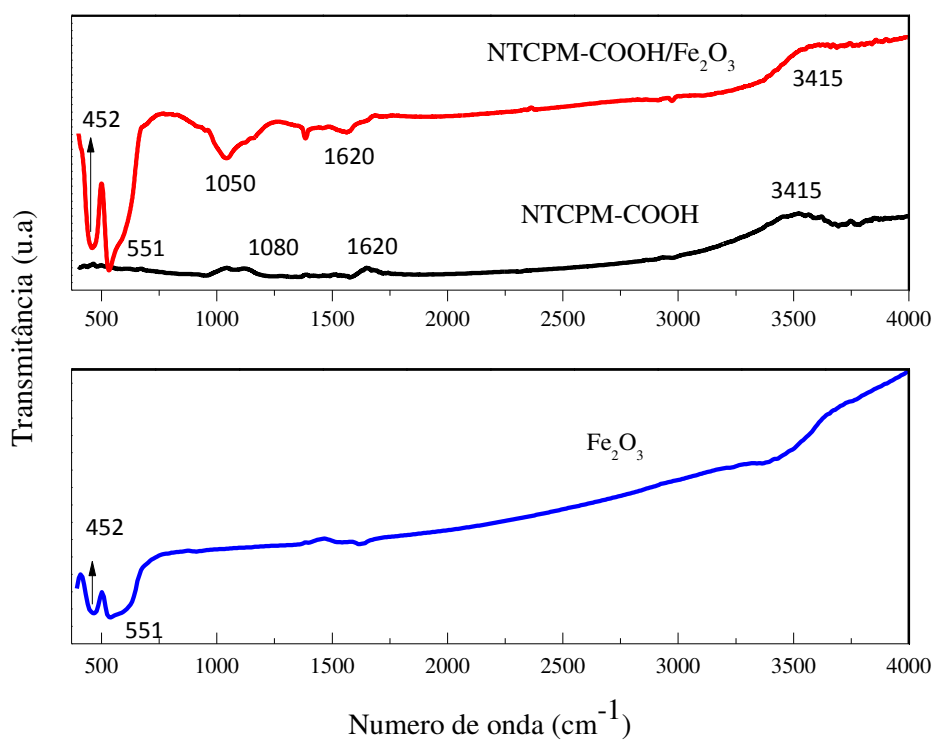
Determinação simultânea de BQ e CC em amostras de água, foram coletadas em dois poços existentes em postos de abastecimento localizados em São Luís, as amostras antes das análises foram filtradas utilizando um Filtrilo com membrana de 0,45 μm , e em seguida uma alíquota de 4 mL de amostra de água subterrânea foi adicionada na célula eletroquímica e um volume de 6 ml de tampão BR pH 5 foi adicionado em seguida, somando um volume total de 10 mL de amostra para a realização das medidas voltamétricas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do NTCPM-COOH /Fe₂O₃

4.1.1 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram utilizados para a identificação de grupos funcionais presentes nos materiais sintetizados. A Figura 7 apresenta os espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, para as amostras de Fe₂O₃, NTCPM-COOH e NTCPM-COOH /Fe₂O₃. O espectro obtido para o Fe₂O₃ apresentou bandas intensas em 452 cm⁻¹ e 551 cm⁻¹ relacionadas com as vibrações de estiramento transversais de Fe-O (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; SURESH et al., 2012). O material apresenta ainda bandas em aproximadamente 1050 cm⁻¹, atribuída a hematita (REN et al., 2015). Para o NTCPM-COOH as bandas em 3415 e 1620 cm⁻¹ são referentes às vibrações de alongamento H-O e C=O atribuídos a grupos carboxílicos (SAHOO; SATPATI, 2017; WANG et al., 2011; TEHRANI et al., 2013). Além disso, a banda corresponde a 1080 cm⁻¹ é atribuída a vibração de alongamento de C-O. Confirmando, assim, a formação da estrutura espinélio metálico (VUKOVIC; MARINKOVIC, 2011). Todas as bandas encontradas nos espectros de Fe₂O₃ e NTCPM-COOH foram observadas no espectro obtido para o NTCPM-COOH/Fe₂O₃, confirmando que as nanopartículas estão incorporadas.

Figura 7 - Espectros de FTIR das amostras de Fe_2O_3 , NTCPM-COOH e NTCPM-COOH/ Fe_2O_3 .

Fonte: Próprio autor

Tabela 1 - Dados dos espectros de FTIR extraídos da Figura 7, para as amostras de Fe_2O_3 , NTCPM-COOH.

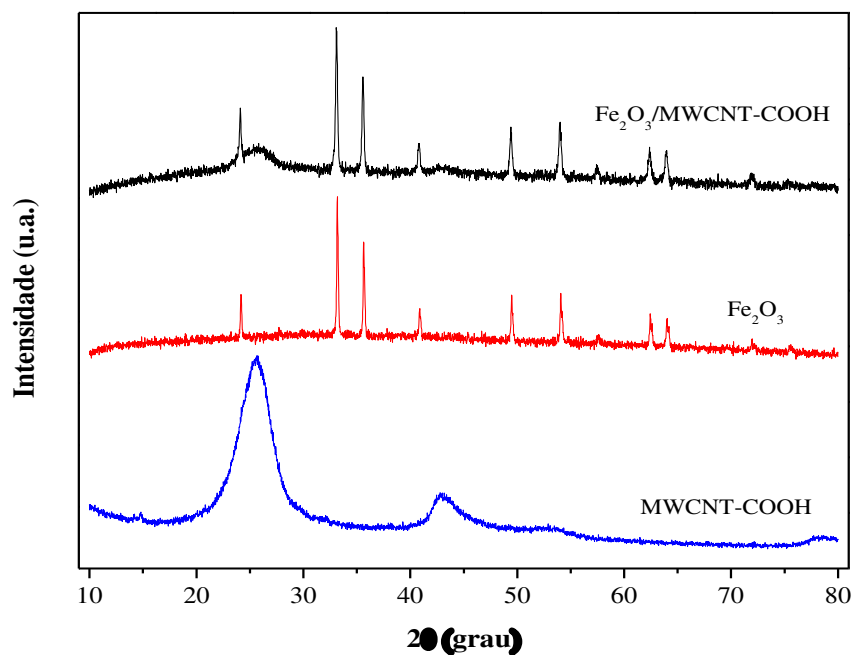
Fe_2O_3	Atribuição	Referências	NTCPM	Atribuição	Referências
452	vt (Fe-O)	CORNELL; SCHWERTMANN, 2003	1080	C-O	SAHOO; SATPATI, 2017
551	vt (Fe-O)	SURESH et al., 2012	1620	C=O	WANG et al., 2011
1050	Hematita	REN et al., 2015	3415	H-O	VUKOVIC; MARINKOVIC, 2011

Fonte: Próprio autor

4.1.2 Difração de raios X

Análises de DRX foram realizadas para investigar a estrutura dos materiais sintetizados (Figura 8). O difratograma obtido para o NTCPM-COOH apresentou picos de difração em $2\theta = 25,6^\circ$ e $42,1^\circ$ que correspondem, respectivamente, à reflexão dos planos (002) e (100) característicos do carbono (CHEN et al., 2019). Para o Fe_2O_3 foi observado picos de difração em $24,1^\circ$; $33,1^\circ$; $35,6^\circ$; $40,8^\circ$; $49,4^\circ$; $54,0^\circ$; $57,5^\circ$; $62,4^\circ$; $64,0^\circ$ e $71,9^\circ$ que correspondem aos planos de cristal de (012), (104), (110), (113), (024), (116), (122), (214), (300) e (1010), respectivamente, que podem ser facilmente indexado a fase hexagonal de Fe_2O_3 (JY /T 009-1996) sendo este resultado semelhante ao de trabalhos anteriores (MIRZAEI et al., 2016; ALVES et al., 2019; CHEN et al., 2019).

Figura 8 - Difratogramas das amostras dos NTCPM-COOH, Fe_2O_3 e NTCPM-COOH/ Fe_2O_3 .



Fonte: Próprio autor

As dimensões dos cristalitos foram estimadas aplicando-se a equação de Scherrer (SCHERRER, 1918) usando as reflexões (002) e (104) aos difratogramas mostrados na Figura 8.

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

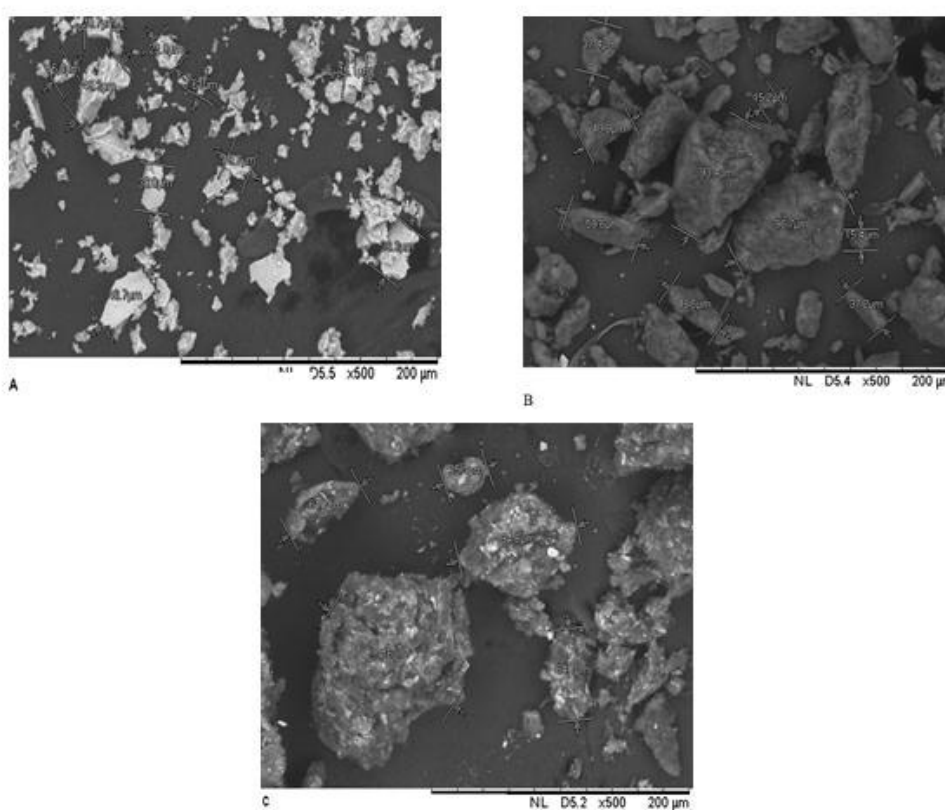
Onde d é o tamanho médio do cristalito, K é uma constante adimensional chamada de fator de forma e geralmente é assumido um valor de 0,9 para sistemas cúbicos, λ é o comprimento de onda do raio-X (0,154 nm), β é a largura a meia altura do pico analisado e θ é o ângulo de Bragg. O tamanho médio dos cristalitos calculados foram de aproximadamente 3,26 e 36,798 nm para os nanotubos de carbonos comerciais funcionalizados com o grupo (COOH) e nanopartículas de óxido de ferro. Estes resultados mostram a eficiência do método em obter partículas na escala nanométrica que, quando comparados com os reportados na literatura, estes resultados mostram-se com tamanhos menores. (BALARAJU *et al.*, 2017; MIRZAEI *et al.*, 2016; MA *et al.*, 2012) obtiveram valores aproximados de 39 nm, 70 nm e variando de 57 a 98 nm para α -Fe₂O₃. Comparando com outro método de síntese da literatura, onde os autores (BAZRAFESHAN *et al.*, 2017) utilizaram o método hidrotermal para sintetizar o α -Fe₂O₃, foram obtidos cristalitos com tamanhos nanométricos de 45-65 nm. O que mostra que o método dos precursores poliméricos é eficiente, pois através deste método obteve-se nanomateriais em tamanhos menores que os citados na literatura.

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

As caracterizações morfológicas do Fe₂O₃, NTCPM-COOH e do compósito Fe₂O₃/NTCPM-COOH, foram realizadas pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A Figura 9A corresponde às imagens do Fe₂O₃, apresentando grandes aglomerados. Este é um dos efeitos do método de síntese dos precursores poliméricos. Na Figura 9B corresponde a imagem do NTCPM-COOH, este apresenta alta área superficial. Na Figura 9C observa-se que as partículas do Fe₂O₃ estão aderidos a superfície dos NTCPM-COOH. Esses resultados indicam que a metodologia de síntese empregada nesse trabalho gera uma interação física satisfatória entre os materiais. Esse comportamento está de acordo com o demonstrado por Gao e colaboradores (2017), pois os resultados supracitados

demonstraram que as nanopartículas de Fe_2O_3 foram distribuídas, uniformemente, sobre as estruturas NTCPM-COOH.

Figura 9 - Análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV) para: (A) Fe_2O_3 , (B) NTCPM-COOH e (C) NTCPM-COOH/ Fe_2O_3 .



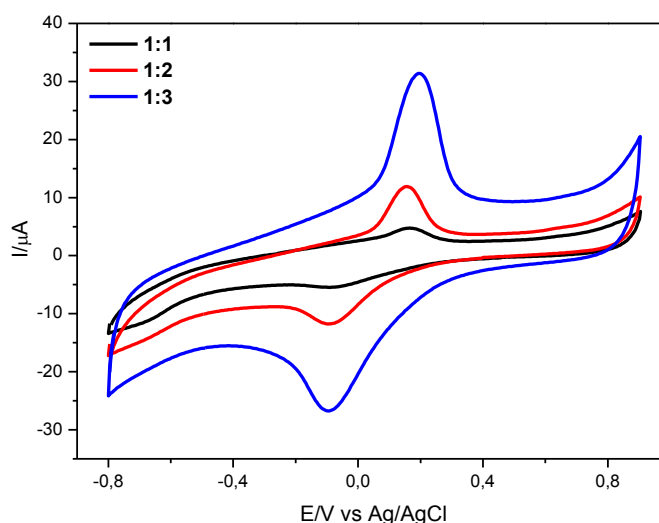
Fonte: Próprio autor

4.2 Caracterização eletroquímica

4.2.1 Efeito da razão mássica do Fe_2O_3 :NTCPM-COOH na resposta eletroquímica

Para avaliar a influência do percentual de NTCPM-COOH na resposta eletroquímica do compósito NTCPM-COOH/ Fe_2O_3 , foram registrados voltamogramas cíclicos, em tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\nu = 0,03 \text{ V s}^{-1}$ para o eletrodo de carbono vítreo modificado com o compósito preparado em três diferentes razões mássicas de Fe_2O_3 e NTCPM-COOH (1:1, 1:2 e 1:3 m/m).

Figura 10 - Voltamogramas cíclicos obtidos em tampão BR 01 mol L⁻¹ para o ECV/NTCPM-COOH/Fe₂O₃ preparado em diferentes razões mássicas. Velocidade de varredura: 0,03 V s⁻¹.



Fonte: Próprio autor

Conforme pode ser observado na Figura 10, o aumento do percentual do NTCPM-COOH promove aumento proporcional na corrente de pico anódico. A proporção de 1:1 forneceu o menor valor de corrente possivelmente devido à baixa quantidade de sítios ativos de Fe₂O₃ e NTCPM-COOH, os quais não foram suficientes para promoverem a total oxidação dos analitos. Os valores das correntes de pico anódicas obtidos foram 4,82; 11,86 e 31,44 μA, para as razões mássicas, 1:1, 1:2 e 1:3, respectivamente. Obtendo-se maiores valores de correntes e melhor sensibilidade para proporção 1:3, esta foi a razão de Fe₂O₃:NTCPM-COOH utilizada para o estudo da área ativa do eletrodo ECV/NTCPM-COOH/Fe₂O₃.

4.2.2 Avaliação da área eletroquimicamente ativa do eletrodo de carbono vítreo

A área ativa do eletrodo carbono vítreo foi avaliada através de experimento de voltametria cíclica utilizando o sistema redox ferricianeto/ferrocianeto. A Figura 11 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos em solução 1x10⁻³ mol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆] para o eletrodo sem modificação química e eletrodo modificado quimicamente com NTCPM-COOH/Fe₂O₃. A área ativa do eletrodo pode ser determinada pela equação de Randles – Sevcik (PACIOS et al., 2008; GANESH; SWAMY, 2015).

$$I_p = 2,687 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \quad (2)$$

Onde:

I_p = Corrente de pico (A)

n = número de elétrons envolvidos na reação

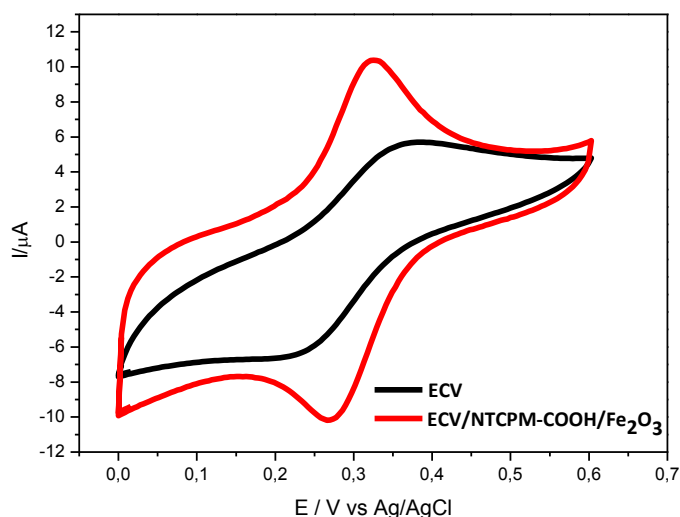
A = área ativa do eletrodo (cm^2)

D = coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

C = concentração de espécies em solução (mol cm^{-3})

v = velocidade de varredura (V s^{-1}).

Figura 11 - Voltamogramas cíclicos para o sistema ferricianeto/ferrocianato em uma solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em K_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, para ECV e ECV/NTCPM-COOH/ Fe_2O_3 na velocidade de varredura de $0,03 \text{ V s}^{-1}$.



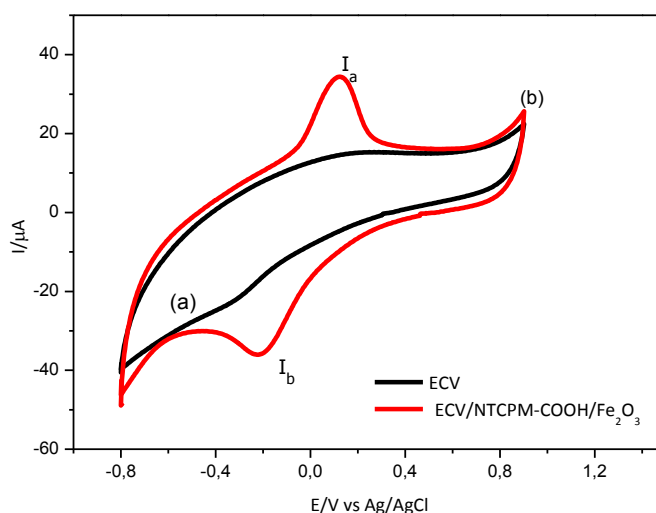
Fonte: Próprio autor

Considerando $n = 1$, $D = 6,32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $C = 1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$, foi determinado o valor de $0,0479 \text{ cm}^2$ e $0,0891 \text{ cm}^2$ para a área eletroativa do eletrodo de carbono vítreo sem modificação e para o eletrodo de carbono vítreo modificado com NTCPM-COOH/ Fe_2O_3 . Mostrando que a modificação na superfície do eletrodo possibilitou um aumento na área ativa do eletrodo.

4.2.3 Resposta eletroquímica do eletrodo de carbono vítreo modificado com NTCPM-COOH /Fe₂O₃

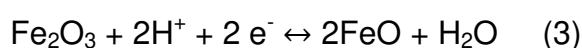
O estudo do comportamento eletroquímico do sensor NTCPM-COOH/Fe₂O₃ foi avaliado utilizando a técnica de voltametria cíclica. Os experimentos foram realizados em meio de 0,1 mol L⁻¹ de tampão BR (pH 5,0) e velocidade de varredura de 0,03V s⁻¹. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 12.

Figura 12 - Voltamogramas cíclicos para ECV sem modificação e ECV/NTCPM-COOH /Fe₂O₃ em solução de tampão BR 0,1 mol L⁻¹.



Fonte: Próprio autor

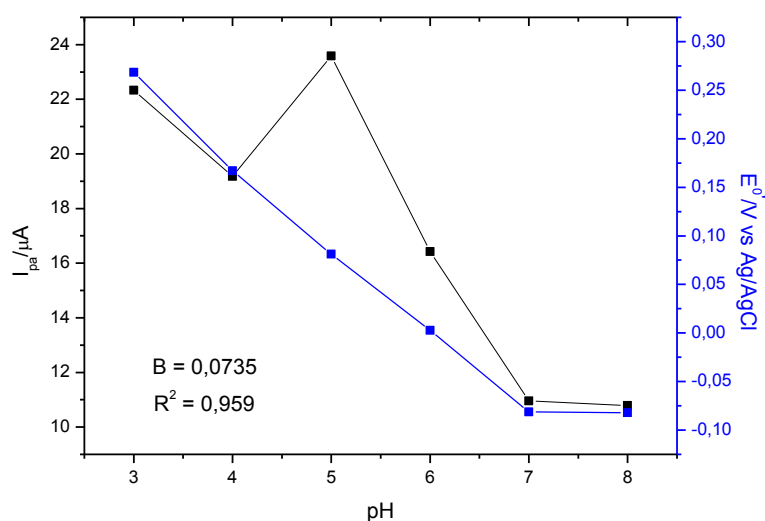
Os voltamogramas cíclicos para o ECV sem modificação (curva a) e ECV/NTCPM-COOH /Fe₂O₃ (curva b) foram registrados entre -0,8 e 0,9 V. Nenhum processo redox foi observado no eletrodo não modificado, no entanto, para o ECV/NTCPM-COOH /Fe₂O₃ foram observados um par de picos redox bem definidos identificados como I_a para o pico anódico e I_c como pico catódico, localizado em aproximadamente 0,12 V e -0,20 V, atribuídos ao Fe^{III} / Fe^{II}. De acordo com a literatura (BAZRAFESHAN et al., 2017; CEPRIÁ et al., 2003) estes picos podem ser atribuídos ao seguinte processo:



4.2.4 Influência do pH na resposta eletroquímica

O estudo do efeito do pH no comportamento voltamétrico da nanopartícula NTCPM-COOH /Fe₂O₃ foi realizado pela técnica de voltametria cíclica na faixa de pH entre 3,0 e 8,0. O melhor sinal analítico para a nanopartícula foi obtido com pH 5,0. A Figura 13 apresenta a dependência do potencial de pico formal ($E^{o'}$) [($E_{pa} + E_{pc}$)/2] com o pH, onde é possível observar que o aumento do pH da solução, provoca um deslocamento para potenciais menos positivos. Uma relação linear entre o potencial e o pH foi observado, obtendo-se uma inclinação de 73,5 mV / pH, indicando que o processo redox é de 1,5 prótons por transferência de elétrons (CARDOSO et al., 2009).

Figura 13 - Gráfico da relação entre a variação de pH vs. I_{pa} e pH vs. E_{pa} em solução de tampão BR 0,1 mol L⁻¹ para NTCPM-COOH /Fe₂O₃.



Fonte: Próprio autor

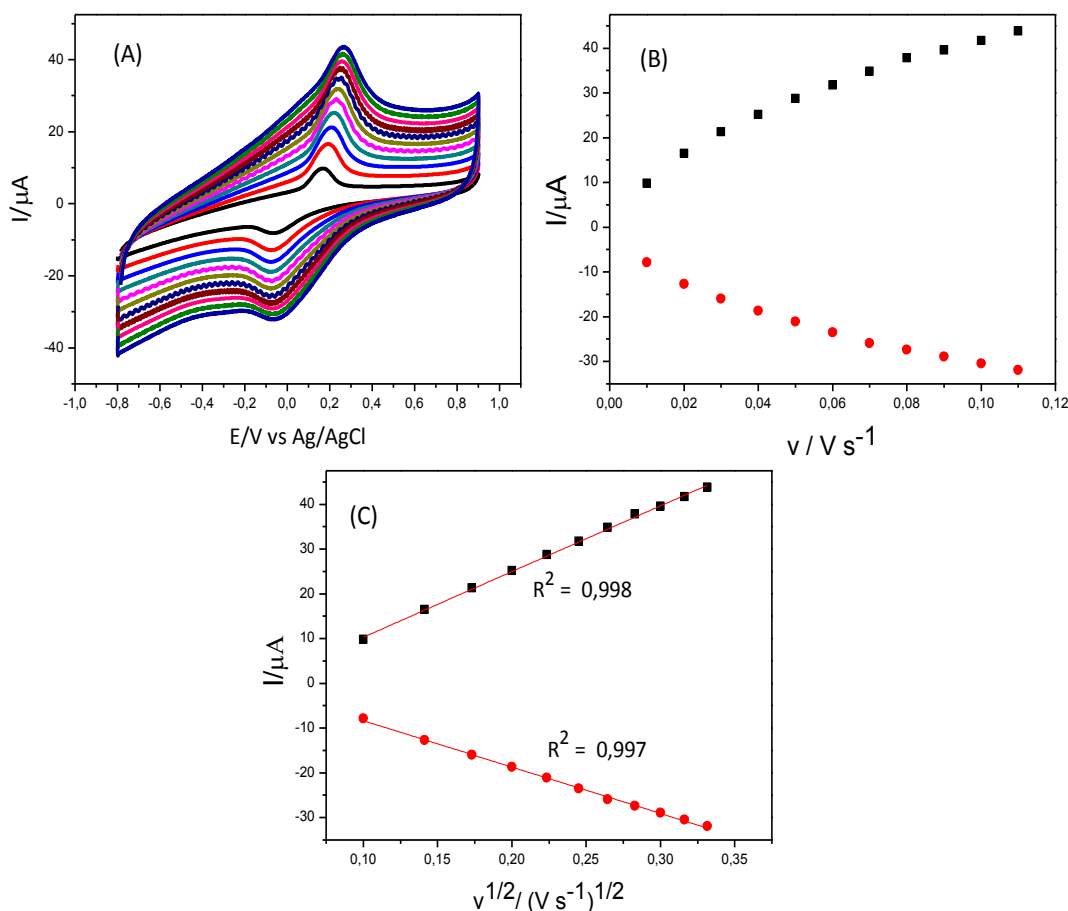
4.2.5 Estudo da velocidade de varredura

O efeito da velocidade de varredura sobre o comportamento voltamétrico do ECV/NTCPM-COOH/Fe₂O₃ foi avaliado por voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura na faixa de potencial entre - 0,8 a 0,9 V s⁻¹ em solução 0,1 mol L⁻¹ de tampão BR pH 5,0 (Figura 14 A). Não foi observado uma relação linear

entre a velocidade de varredura e as correntes de pico redox (Figura 14 B). Na Figura 14C observa-se que as correntes de pico anódico (I_{pa}) e de pico catódico (I_{pc}) variam linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Os valores dos potenciais de pico anódico (E_{pa}) foram ligeiramente alterados para potenciais positivos, enquanto os valores de pico catódico (E_{pc}) mudaram, negativamente. A relação da corrente de pico versus a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) pode ser expressa pelas seguintes equações: $I_{pa} = -4,29 E^{-6} + 1,46 E^{-4} v^{1/2} (V s^{-1})^{1/2}$, ($R^2 = 0,998$) e $I_{pc} = 2,40 E^{-6} - 1,03 E^{-4} v^{1/2} (V s^{-1})^{1/2}$, ($R^2 = 0,997$).

Os gráficos da corrente de pico redox versus $v^{1/2}$ apresentaram uma boa linearidade para ambos os compostos, sugerindo que a resposta voltamétrica da nanopartícula NTCPM-COOH/ Fe_2O_3 apresenta um comportamento controlado por um processo difusional (SALIMI et al., 2007; LIU et al., 2014).

Figura 14 - (A) Voltamogramas cíclicos do ECV/NTCPM-COOH/ Fe_2O_3 em solução BR 0,1 mol L⁻¹ em diferentes velocidades de varredura (0,01 – 0,13 V s⁻¹); (B) correntes de pico versus a velocidade de varredura; (C) correntes de pico versus a raiz quadrada da velocidade de varredura.

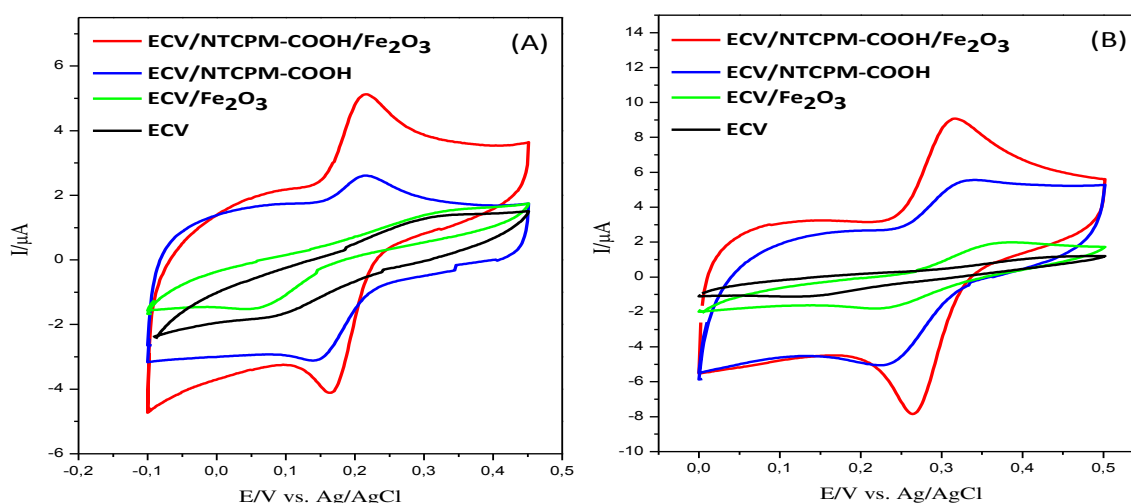


Fonte: Próprio autor

4.3 Estudo do comportamento eletroquímico do ECV sem modificação, ECV/Fe₂O₃, ECV/NTCPM-COOH e ECV/NTCPM-COOH /Fe₂O₃ na presença de benzoquinona e catecol

O comportamento eletroquímico de BQ e CC com os eletrodos ECV sem modificação química, ECV/Fe₂O₃, ECV/NTCPM-COOH e ECV/NTCPM-COOH /Fe₂O₃ foram avaliados pela técnica voltametria cíclica. Para BQ o estudo foi realizado na faixa de potencial de -0,1 a 0,5 V e para CC na faixa de potencial de 0,0 a 0,5 V, em tampão Britton Robinson 0,1 mol L⁻¹ (pH 5,0) contendo 60 μmol L⁻¹ para ambos, BQ e CC.

Figura 15 - Voltamogramas cíclicos obtidos com diferentes eletrodos na presença de 60 μmol L⁻¹ de (A) benzoquinona e (B) catecol.



Fonte: Próprio autor

Na Figura 15 (A e B) observa-se a presença de um par de pico redox para ambos os analitos. No voltamograma de BQ (Figura 15 A) observa-se um par redox, referente a reação redox de BQ a HQ, apresentando um potencial formal em aproximadamente 0,18 V com melhores valores de correntes obtidos, nos testes realizado com o eletrodo NTCPM-COOH/Fe₂O₃, na ordem de 5,13 μA para a oxidação e 4,09 μA para a redução. Para este composto, os demais eletrodos apresentaram picos de corrente inferiores ao apresentado pelo eletrodo de NTCPM-COOH/Fe₂O₃.

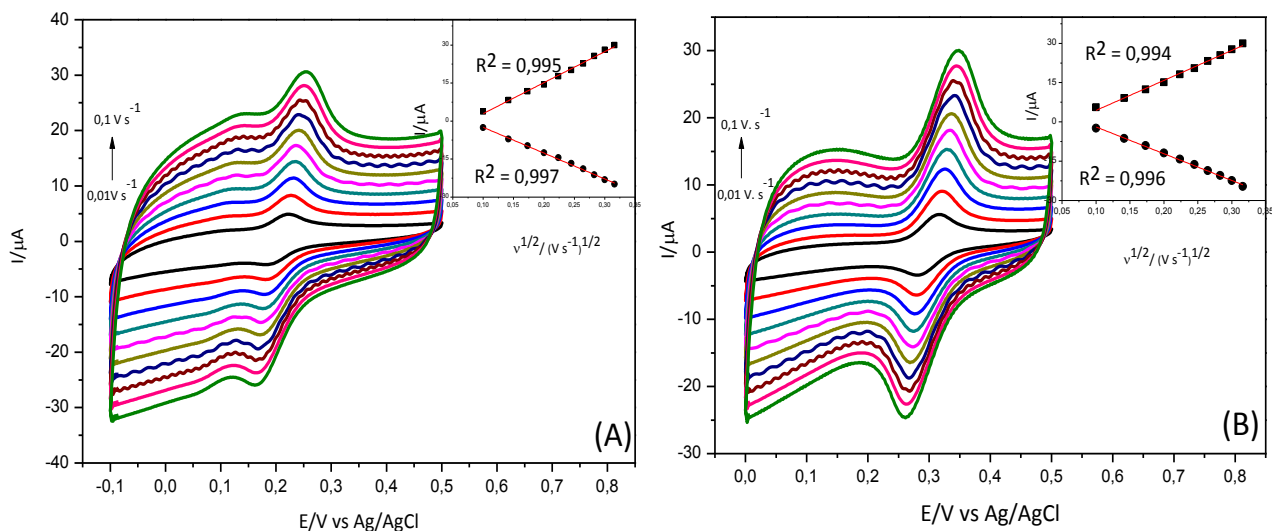
Para a determinação do CC observa-se na figura 15 B, resultados similares ao apresentado pelo composto BQ, apresentando também um sinal de intensidade mais elevada para o eletrodo de NTCPM-COOH/Fe₂O₃. Este apresenta um par redox, referente a reação redox de CC a o-BQ, com potencial médio em aproximadamente 0,28 V, estando em concordância a literatura (WANG et al., 2016). O bom desempenho eletroquímico de BQ e CC no ECV/NTCPM-COOH/Fe₂O₃ provém da boa condutividade e excelente atividade eletrocatalítica do eletrodo quimicamente modificado.

4.4 Efeito da velocidade de varredura na resposta voltamétrica de BQ e CC

O efeito da velocidade de varredura nas correntes de pico da BQ e CC usando o ECV/NTCPM-COOH/Fe₂O₃ foi avaliado por voltametria cíclica em velocidades de varredura variando de 0,01 a 0,1 V s⁻¹. A Figura 16 (A e B) mostra um par de picos redox, que aumentam proporcionalmente à medida que se aumenta as velocidades de varredura. A inserção da Figura 16 mostra que ocorre uma boa relação linear entre as correntes de pico redox de BQ e CC e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), o que demonstra que a reação dos analitos na superfície do ECV/NTCPM-COOH/ Fe₂O₃ é controlada por um processo de difusão.

As equações de regressão podem ser expressas como $I_{pa}(A) = -9,18 E^{-6} + 1,22 E^{-4} v^{1/2}(v/s)^{1/2}$, $R^2 = 0,995$ e $I_{pc}(A) = 7,76 E^{-6} - 1,01 E^{-4} v^{1/2}(v/s)^{1/2}$, $R^2 = 0,997$ para BQ e $I_{pa}(A) = -6,99 E^{-6} + 1,14 E^{-4} v^{1/2}(v/s)^{1/2}$, $R^2 = 0,994$ e $I_{pc}(A) = 8,32 E^{-6} - 1,02 E^{-4} v^{1/2}(v/s)^{1/2}$, $R^2 = 0,996$ para CC. Pequenos deslocamentos podem ser observados nos potenciais para ambos os processos com o aumento da velocidade de varredura, sugerindo que a transferência de elétrons é quase reversível (LAKIC et al., 2016).

Figura 16 - Voltamogramas cíclicos de ECV/NTCPM-COOH/ Fe_2O_3 em tampão BR 0,1 M (pH 5,0) contendo (A) $60 \mu\text{mol L}^{-1}$ BQ e (B) $60 \mu\text{mol L}^{-1}$ CC a diferentes taxas de varredura. Inserção: Gráfico da corrente de pico anódico de BQ e CC em relação à raiz quadrada da taxa de varredura.



Fonte: Próprio autor

4.5 Efeito do eletrólito de suporte, da concentração e pH

Com o propósito de avaliar qual a solução tampão (usada como eletrólito suporte) que proporciona a melhor resposta do sensor para a oxidação da benzoquinona e do catecol, avaliou-se as soluções de tampão Acetato, Britton Robinson e Fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, todas ajustadas para pH 5,0 com solução de NaOH. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para o uso dos três diferentes sistemas tampão avaliados. Utilizou-se BQ e CC com concentração de $60 \mu\text{mol L}^{-1}$. Observa-se que o melhor sinal analítico para a oxidação da BQ e CC foi obtido com o uso da solução tampão BR como eletrólito suporte. Isto pode ser explicado pela mobilidade dos íons no tampão BR, possibilitando uma maior difusão do analito em solução e uma maior transferência de carga entre o eletrodo e os analitos em solução.

Tabela 2- Influência de diferentes soluções tampão de concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5) sobre as correntes de pico de BQ e CC, obtidas em concentrações de $60 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de BQ e CC. $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$; $A_p = 0,05 \text{ V}$.

Solução tampão	I_{pa} (μA) BQ	I_{pa} (μA) CC
Acetato	3,82 ($\pm 0,04$)	7,23 ($\pm 0,30$)
Britton-Robinson	7,38 ($\pm 0,33$)	10,98 ($\pm 0,32$)
Fosfato	5,82 ($\pm 0,11$)	8,39 ($\pm 0,34$)

Fonte: Próprio autor

Para verificar qual a concentração do eletrólito de suporte, tampão BR proporciona a melhor resposta para o sensor proposto, diferentes concentrações do mesmo foram estudadas: nos valores de $0,05$; $0,1$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Através dos resultados obtidos (Tabela 3), verifica-se que a concentração da solução tampão BR que forneceu os melhores valores de correntes de pico para oxidação de BQ e CC, foi de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Então, este valor foi escolhido para os experimentos futuros.

Tabela 3 - Influência da concentração da solução tampão BR (pH 5) sobre as correntes de pico anódica referentes de BQ e CC, obtidas em concentrações de $60 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ BQ e CC. $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$; $A_p = 0,05 \text{ V}$.

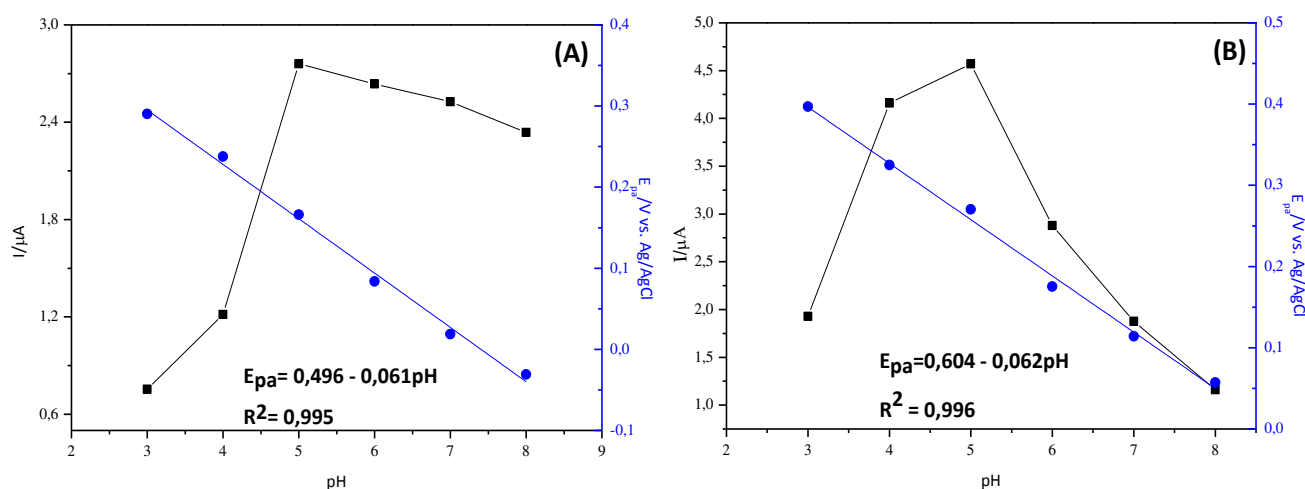
Concentração (mol L^{-1})	I_{pa} (μA) BQ	I_{pa} (μA) CC
0,05	10,80 ($\pm 0,03$)	7,03 ($\pm 0,37$)
0,1	12,71 ($\pm 0,14$)	12,93 ($\pm 0,22$)
0,2	11,17 ($\pm 0,30$)	9,60 ($\pm 0,44$)

Fonte: Próprio autor

O pH do eletrólito suporte desempenha um papel fundamental na determinação eletroquímica de moléculas eletroativas, pois grande parte dos processos redox ocorridos na superfície do eletrodo sofrem forte influência do pH no meio. Portanto, é sempre necessário estudar o efeito do pH da solução tampão na detecção de analitos no eletrodo modificado. A influência do pH na resposta

voltamétrica de BQ e CC foram investigadas por voltametria de pulso diferencial, em solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹ na faixa de pH de 3,0 a 8,0 contendo 60 μmol L⁻¹ de BQ e 60 μmol L⁻¹ de CC, utilizando o eletrodo de ECV/NTCPM-COOH/Fe₂O₃, como mostrado nas Figuras 17 (A e B).

Figura 17 - Gráfico da relação entre a variação de pH vs. E_{pa} e pH vs. I_{pa} em meio de 0,1 mol L⁻¹ de tampão Britton Robinson contendo 60 μmol L⁻¹ de (A) BQ e (B) CC.



Fonte: Próprio autor

Observa-se que a dependência de I_{pa} com relação ao valor de pH mostra que partindo do pH 3,0 o valor da corrente aumenta com o aumento do pH, tendo seu pico máximo no pH 5,0 e em seguida reduz para maiores valores de pH, tanto para BQ quanto para o catecol CC. Isso pode estar relacionado ao fato do próton ter participado da reação eletroquímica, dessa forma para maiores valores de pH a falta de prótons, pode dificultar a reação eletroquímica e levando a uma diminuição na corrente de pico (QI ; ZHANG, 2004; BULEANDRA et al., 2014; SONG et al., 2015).

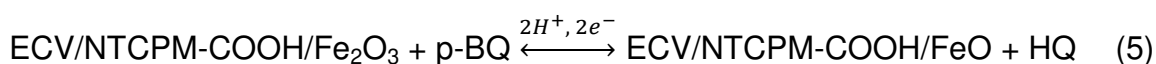
A medida que os valores de pH aumentam, ocorre uma mudança no E_{pa} para valores menos positivos, em uma relação linear, que indica o envolvimento de prótons no processo de oxidação eletroquímica. As equações lineares para a dependência do E_{pa} versus pH foram $E_{pa} = 0,491 - 0,061 pH$ ($R^2 = 0,995$) para BQ e foram $E_{pa} = 0,604 - 0,062 pH$ ($R^2 = 0,996$) para o CC. Os coeficientes angulares obtidos descrevem que a relação potencial de pico versus pH, são proporcionais ao número de prótons envolvidos no processo redox, de modo que quando essa

relação é de 59 mV/pH, indicando que o número de prótons é igual ao número de elétrons envolvidos no processo redox de acordo com a equação de Nernst (GANESH; SWAMY, 2015).

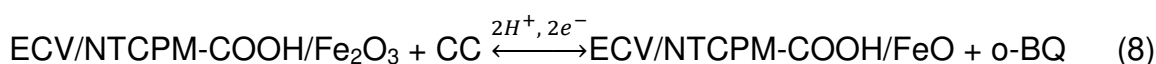
O número de elétrons transferidos, n , foi determinado pela largura a meia altura do pico de oxidação de BQ e CC (BRETT, 1993; FERNANDES, 2012). O valor teórico é $W_{1/2} \approx 91/n$ mV, a largura a meia altura obtida foi $W_{1/2} \approx 45,97$ e $43,11$ mV para BQ e CC, respectivamente, sendo assim, a reação eletroquímica envolve a transferência de dois elétrons. Estas observações corroboram com a literatura (AHAMMAD et al., 2011), que descreve processos de oxidação reversíveis para BQ e CC, com transferência de dois prótons e dois elétrons.

Com base nas reações redox obtidas da literatura (AHAMMAD et al., 2011; HAN et al., 2018) para BQ e CC, e por outro lado considerando os resultados do presente estudo (Figura 15 A e B) para ECV/NTCPM-COOH/Fe₂O₃, propõem-se (ver abaixo) um mecanismo envolvidos nos sistemas estudados neste trabalho:

Sistema ECV/NTCPM-COOH/Fe₂O₃ – BQ:



Sistema ECV/NTCPM-COOH/Fe₂O₃ – CC:



Como pode ser observado acima, o eletrodo de carbono vítreo é modificado pelo nanomaterial NTCPM-COOH/ Fe₂O₃, através da etapa adsortiva (4). As etapas (3) e (4) representam a síntese do modificador, bem como o ancoramento à superfície do ECV.

A reação (5) representa o processo redox do sistema, onde o ferro é reduzido (Fe^{III} para Fe^{II}), enquanto o analito BQ na sua forma oxidada, reduz a HQ (Ver Figura 19 acima).

Um comportamento similar pode ser observado para o sistema ECV/NTCPM-COOH/ Fe_2O_3 - CC conforme mostra as etapas (6), (7) e a reação (8) representa o processo redox ECV/NTCPM-COOH/ Fe_2O_3 - CC, onde o catecol é oxidado formando o-BQ .

4.6 Otimização dos parâmetros operacionais para análise de BQ e CC

No desenvolvimento de métodos eletroanalíticos faz-se necessário a otimização dos parâmetros que possam influenciar na resposta analítica, a fim de se obter o melhor sinal analítico, principalmente, a medida das correntes de pico (I_p).

Dessa forma, avaliou-se a influência dos parâmetros utilizados na técnica de voltametria de pulso diferencial, sendo os principais, os seguintes: efeito da velocidade de varredura e amplitude de pulso para detecção de BQ e CC, pois estes dois parâmetros foram os que mais influenciaram a corrente de pico e a sensibilidade do presente método.

Diferentes velocidades de varredura (0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09; 0,1 V s^{-1}) e de amplitude (0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09; 0,1 V) foram estudados. As faixas de estudo e as melhores condições obtidas são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros estudados e melhores condições obtidas para detecção de BQ e CC.

Parâmetros	Faixa de Estudo	Melhor condição
Velocidade de varredura (V s^{-1})	0,01 – 0,1	0,01
Amplitude (V)	0,01 -0,1	0,07

Fonte: Próprio autor

Os resultados obtidos para o estudo da velocidade mostraram que maiores valores de velocidade podem ocasionar alargamento nos picos obtidos e,

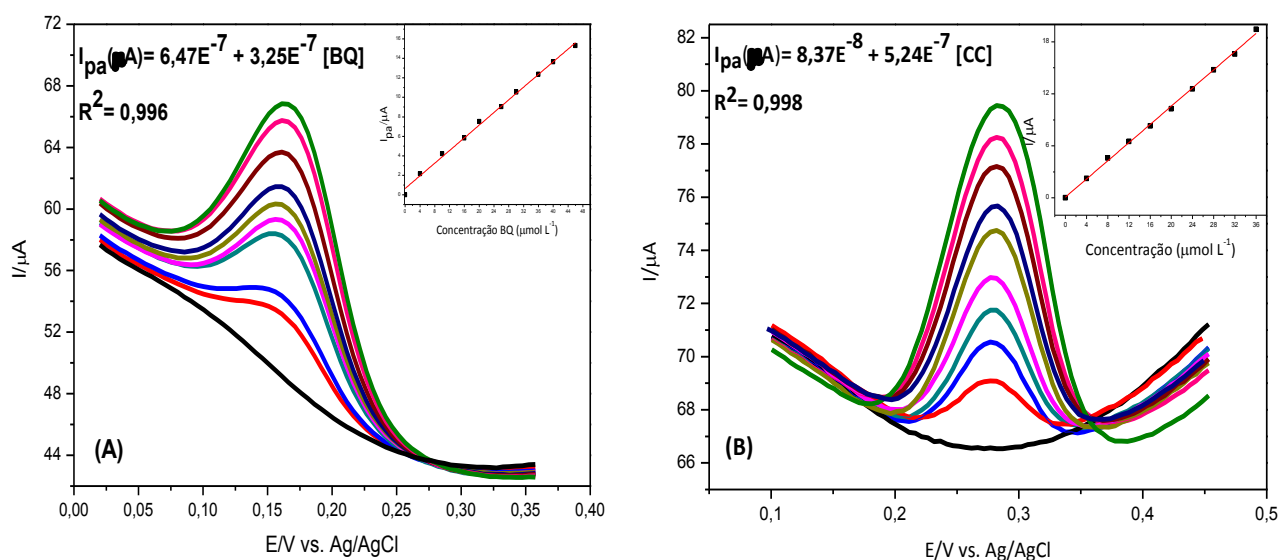
conseqüentemente, comprometer a sua resolução (MEDEIROS et al., 2008), optando-se em trabalhar com $0,01 \text{ V s}^{-1}$ como melhor velocidade, porque esta proporcionou melhor sensibilidade e melhor resolução dos voltamogramas. Para o estudo da amplitude, o aumento da intensidade da corrente proporcionou comportamento linear, porém para amplitudes maiores que $0,07 \text{ V}$, estas parecem não atuar de modo significativo na sensibilidade para os propósitos analíticos. Assim escolheu-se $0,07 \text{ V}$ como melhor amplitude para dar continuidade no estudo proposto no presente trabalho.

4.7 Curvas analíticas para análise individual de BQ e CC

Avaliadas as melhores condições analíticas para detecção e quantificação da BQ e CC, a relação entre a corrente de pico de oxidação e a concentração destes analitos foi usada para construir curvas analíticas para diferentes concentrações dos analitos, usando método DPV. Verificou-se que a corrente de pico de oxidação foi proporcional à concentração de BQ e CC nos intervalos de 4 a $36 \mu\text{mol L}^{-1}$. As Figuras 18 (A e B) mostram os voltamogramas de pulso diferencial obtidos para BQ e CC em várias concentrações em solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,0). A inserção nas Figuras 18 (A e B) mostra a relação linear entre I_{pa} e as concentrações dos analitos, dadas pelas seguintes equações da reta $I_{pa} (\mu\text{A}) = 6,47\text{E}^{-7} + 3,25\text{E}^{-7}$ [BQ], ($R^2 = 0,996$) para BQ e $I_{pa} (\mu\text{A}) = 8,37\text{E}^{-8} + 5,24\text{E}^{-7}$ [CC], ($R^2 = 0,998$).

Para a oxidação de BQ obteve-se um limite de detecção (LD) de $0,99 \mu\text{mol L}^{-1}$ e limite de quantificação (LQ) de $2,99 \mu\text{mol L}^{-1}$ e para a oxidação de CC obteve-se um LD de $0,72 \mu\text{mol L}^{-1}$ e LQ de $2,19 \mu\text{mol L}^{-1}$. Os limites de detecção e quantificação foram determinados usando a relação $3s/\text{coeficiente angular}$ e $10s/\text{coeficiente angular}$, respectivamente, de acordo com as recomendações da IUPAC (COMMITTEE, 1987), onde s é o desvio padrão dos valores médios das correntes obtidas com 10 voltamogramas do branco.

Figura 18 - Voltamogramas de pulso diferencial com eletrodo de ECV/NTCPM- COOH/Fe₂O₃ com parâmetros otimizados para (A) benzoquinona e (B) catecol nas seguintes concentrações: (a) 0 ; (b)4; (c) 8; (d)12; (e) 16; (f) 20; (g) 24; (h) 28; (i) 32; (j) 36 $\mu\text{mol L}^{-1}$. **Inserção:** Curva analítica



Fonte: Próprio autor

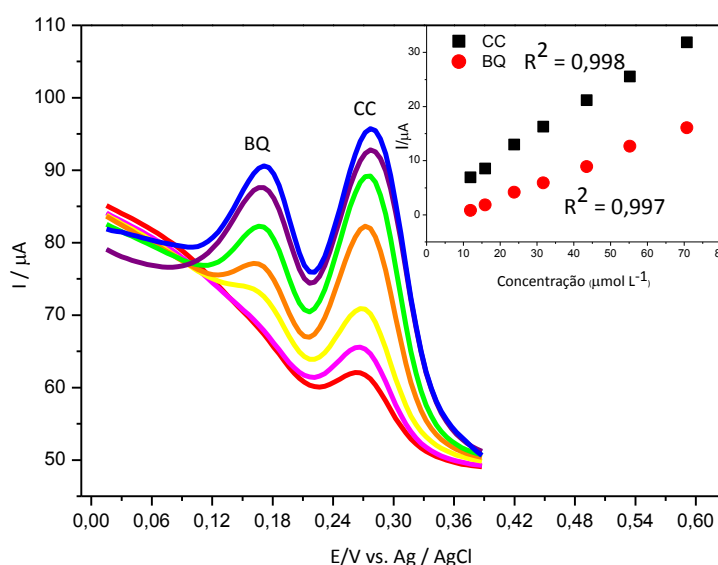
O limite de detecção calculado para o eletrodo ECV/NTCPM-COOH/Fe₂O₃ mostrou-se satisfatório em comparação ao encontrado na literatura (SANTOS, 2012), obteve um LD de 1,78 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para BQ utilizando um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubo de carbono de paredes múltiplas e ftalocianina de cobalto. E o estudo realizado para o CC, obteve um LD de 0,85 $\mu\text{mol L}^{-1}$ utilizando um sensor de Au-Pd / óxido de grafeno reduzido na superfície de um eletrodo de carbono vítreo (CHEN et al., 2017).

4.8 Determinação simultânea de BQ e CC

A determinação simultânea de BQ e CC no sistema de dois componentes foi avaliada por DPV, utilizando-se ECV/NTCPM-COOH/Fe₂O₃. Os voltamogramas foram obtidos para diferentes concentrações de cada analito em uma faixa linear de trabalho de 12 a 70 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para ambos os analitos, alterando, simultaneamente, a concentração de ambos os analitos. Observou-se que as suas correntes de oxidação aumentam com o aumento das concentrações, enquanto os potenciais de pico quase não se alteram, como mostrado na Figura 19.

A expressão matemática que define a curva para a oxidação da benzoquinona é $I_{pa} (\mu A) = 2,32E^{-6} + 0,26 [BQ]$; $R^2 = 0,998$ e para o catecol é $I_{pa} (\mu A) = 2,30E^{-6} + 0,42 [CC]$; $R^2 = 0,997$. A partir das curvas analíticas obteve-se os LDs e LQs para BQ ($1,56 \mu mol L^{-1}$ e $4,73 \mu mol L^{-1}$) e para CC ($0,97 \mu mol L^{-1}$ e $2,94 \mu mol L^{-1}$) respectivamente. Diante do baixo LD encontrado, pode-se dizer que o ECV/NTCPM-COOH/Fe₂O₃ pode ser utilizado para a determinação simultânea de BQ e CC.

Figura 19 - Voltamogramas de pulso diferencial para a oxidação simultânea de BQ e CC. Medidas realizadas nas condições experimentais e operacionais otimizadas. **Inserção:** curva analítica obtida para o processo de oxidação de BQ e CC, ambos nas seguintes concentrações: 12; 16; 24; 32; 44; 56 e $70 \mu mol L^{-1}$.



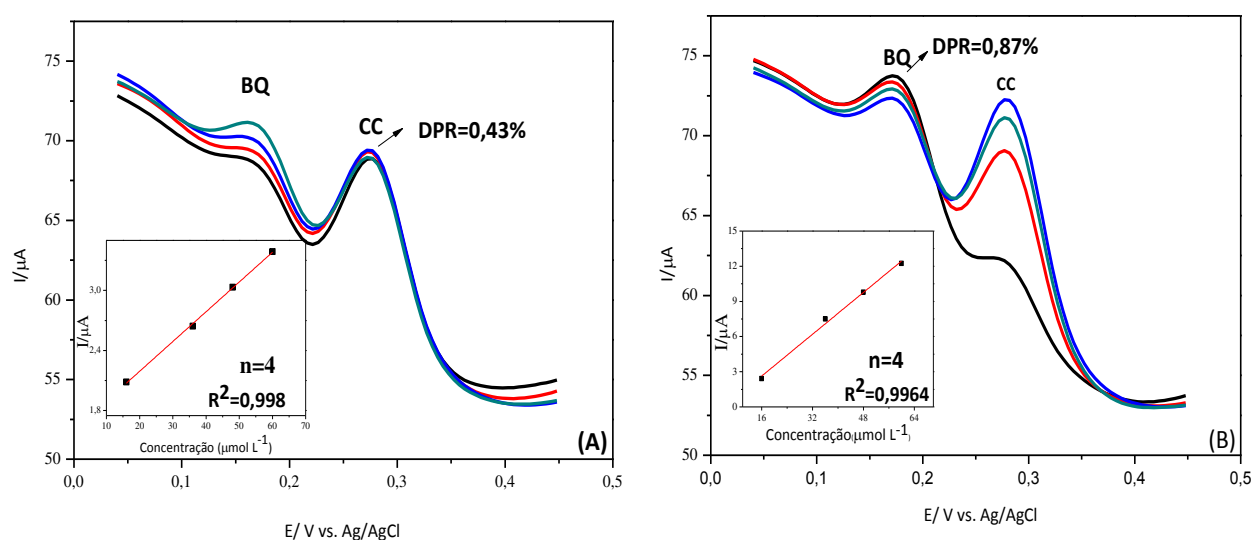
Fonte: Próprio autor

4.9 Estudo de interferência

Para estudar a interferência de um analito sobre o outro, utilizou-se o método DPV para a análise simultânea de BQ e CC, em solução tampão BR $0,1 mol L^{-1}$ (pH 5,0). Nesse estudo, variou-se a concentração de um dos dois analitos, enquanto que o outro foi mantido constante, em uma mistura binária. A partir da Figura 20 (A) pode-se observar que a corrente de pico de BQ aumenta à medida que se aumenta a sua concentração ($R^2=0,998$), enquanto a concentração de CC foi

mantida constante. Da mesma forma, variando a concentração de CC, apenas a corrente de pico de CC foi aumentada ($R^2=0,996$), enquanto a concentração de BQ foi mantida constante, como mostrado na Figura 20 (B). Estes resultados sobre a influência entre os analitos, leva à determinação precisa e livre de interferência entre BQ e CC usando o eletrodo ECV/NTCPM-COOH/Fe₂O₃.

Figura 20 - Voltamogramas de pulso diferencial para o sensor proposto em solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹ (pH 5) contendo 60 μmol L⁻¹ dos analitos fixo e diferentes concentrações de(A) BQ e (B) CC: 16; 36; 48; 60 μmol L⁻¹. $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ e $A_p = 0,7 \text{ V}$. **Inserção:** curva analítica.



Fonte: Próprio autor

Outro estudo de interferência foi realizado, sobre a influência de alguns possíveis interferentes, presentes em águas naturais, na resposta eletroanalítica dos analitos. Esse estudo foi realizado através de avaliação estatística, e os experimentos realizados nas condições experimentais otimizadas, contendo os analitos estudados (benzoquinona e catecol) e os interferentes. Por estarem presentes em águas naturais as espécies iônicas como Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, Cl⁻ (FENG et al., 2014), bem como o benzeno e resorcinol, foram escolhidos para avaliação da interferência sobre os analitos em estudo. Os experimentos foram realizados em uma solução tampão BR (pH 5,0) contendo 60 μmol L⁻¹ de BQ e CC, e variando as concentrações dos interferentes. Verificou-se que, até um excesso de 25 vezes dos íons e dos compostos orgânicos não interferem no sinal dos analitos.

4.10 Comparação do sensor eletroquímico proposto com outros da literatura

A Tabela 5 mostra os resultados obtidos para o LD e LQ de alguns trabalhos encontrados na literatura.

Tabela 5 - Comparação de diferentes sensores eletroquímicos para a determinação de BQ e CC.

Eletrodo	Método	Faixa Linear (μM)		LD (μM)		Referência Bibliográfica
		BQ	CC	BQ	CC	
ECV/NTCPM-COOH/Fe₂O₃	VPD	4-46	4- 46	0,99	0,72	Este trabalho
GCE/RGO-NTCPM	VPD	---	5,5-540	---	1,80	HU et al, 2012
(CMWNTs-NHCH₂CH₂NH)6/GCE	VPD	---	5-80	----	1,0	FENG et al., 2013
ECV/NTCPM/MnPc	VOQ	---	1-600	---	0,96	TASKHOURIAN et al., 2016
ECV/AuPd/OGR	VPD	---	2-112	---	0,85	CHEN et al., 2017
GC/MWCNT/CoPc	VOQ	0,99-8,30	0,99-8,30	0,13	0,15	CESARINO et al., 2012
GC/MWCNT/CoPc	VOQ	2,08-13,8	0,99-8,3	1,78	0,14	SANTOS, 2012

Fonte: Próprio autor

Como pode ser observado, este trabalho apresenta um sensor eletroquímico que tem vantagens em termos de sensibilidade, quando comparado com a maioria dos sensores encontrados na literatura para análise de CC. Por outro lado, como se encontrou apenas dois trabalhos para análise de BQ, além do sensor proposto neste trabalho, considera-se que o presente trabalho dá uma contribuição importante para análise destes contaminantes em águas subterrâneas.

4.11 Avaliação estatística, aplicação em amostra real e parâmetros analíticos.

Sob as condições otimizadas, realizou-se o estudo da repetibilidade, avaliando-se dez medidas sucessivas de BQ ($60 \mu\text{mol L}^{-1}$) e CC ($60 \mu\text{mol L}^{-1}$), pela técnica de VPD, com ECV /NTCPM-COOH/ Fe_2O_3 . A partir das medidas de correntes de pico (I_p), obteve-se como coeficiente de variação (CV), os valores de 4,24% e 4,35% para BQ e CC, respectivamente. As medidas de precisão intermediária foram realizadas no período de duas semanas. Obteve-se, assim, um coeficiente de variação na resposta analítica do sensor de 4,52% e 5,60% para a BQ e CC, respectivamente. Estes resultados indicam que o eletrodo tem uma excelente repetibilidade e estabilidade em longo prazo, tornando-o atraente para a utilização como sensor químico na análise desses analitos.

A Tabela 6 mostra a aplicação do sensor em amostra real, realizada por determinação simultânea de BQ e CC, em amostras de água coletadas em dois poços existentes em postos de revenda de combustível localizado na região central de São Luís. Como não se encontrou estes analitos presentes na amostra, estas foram enriquecidas com concentrações conhecidas de BQ e CC, adicionadas na solução da amostra. A determinação foi realizada, portanto, usando o método do enriquecimento, por voltametria de pulso diferencial. Conforme mostrado na Tabela 6, as médias das recuperações da amostra de água foram de 99,08% para BQ e 96,62% para CC.

Tabela 6 – Estudo da Recuperação de BQ e CC (análise simultânea) em amostras reais (n = 3).

Amostra		Adicionada ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Encontrada ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	% Recuperação
1	BQ	12	11,99	99,96
	CC		12,20	98,09
2	BQ	12	12,22	98,21
	CC		11,41	95,15

Fonte: Próprio autor

Estes resultados obtidos para a recuperação dos analitos indicam uma boa exatidão do procedimento eletroanalítico proposto.

Tabela 7 - Parâmetros analíticos na determinação simultânea de BQ e CC.

Parâmetro	BQ	CC
Coef. Angular	0,26 $\mu\text{A} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,42 $\mu\text{A} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Faixa linear	12 a 70 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	12 a 70 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Coef. Correlação	0,998	0,997
Limite de Detecção	1,56 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,97 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Coeficiente de variação	4,52%	5,60%
Recuperação	99,08%	96,62%

Fonte: Próprio autor

A Tabela 7 mostra um resumo dos parâmetros analíticos referentes a determinação simultânea dos analitos BQ e CC. O sensor apresentou um bom desempenho na análise de BQ e CC, o que pode ser verificado através dos valores de coeficiente de correlação, baixo limites de detecção e bom desempenho nos coeficientes de variação, assim como bom nível de recuperação dos analitos para as amostras de água subterrânea.

5. CONCLUSÃO

- O sensor eletroquímico ECV/NTCPM-COOH/Fe₂O₃ apresentou resultados importantes sobre a oxidação de BQ e CC;
- As caracterizações morfológicas do compósito demonstraram que os nanomateriais Fe₂O₃ estão bem distribuídos na superfície dos NTCPM-COOH, conforme comprovado pela técnica de FTIR, DRX e MEV;
- O estudo do comportamento eletroquímico, bem como da resposta eletroanalítica do sensor eletroquímico ECV/NTCPM-COOH/Fe₂O₃ e sua viabilidade analítica indicaram que o mesmo pode ser usado para a determinação individual e simultânea dos dois analitos;
- O aumento das correntes de oxidação de BQ e CC no ECV/NTCPM-COOH/Fe₂O₃ comprova seu melhor desempenho, frente ao eletrodo de carbono vítreo sem modificação química;
- As correntes de pico de oxidação de BQ e CC exibiram um comportamento linear com o aumento da concentração de BQ e CC, apresentando um limite de detecção baixo o suficiente para a aplicação analítica e vantagens quando comparado com outros trabalhos da literatura, comprovando a possível utilização desse material como sensor para a análise de BQ e CC;
- Considerando a simplicidade e baixo custo, o sensor eletroquímico proposto apresenta-se como uma alternativa viável para a determinação de BQ e CC em amostras reais de águas subterrâneas.

6. REFERÊNCIAS

ADEKUNLE, A. S.; AGBOOLA, B. O.; PILLAY, J. OZOEMENA, K. I. Electrocatalytic detection of dopamine at single-walled carbon nanotubes–iron (III) oxide nanoparticles platform. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 148, 1, 93 – 102, 2010.

AFKHAMI, A.; GHAEDI, H.; MADRAKIAN, T.; REZAEIVALA, M. Highly sensitive simultaneous electrochemical determination of trace amounts of Pb(II) and Cd(II) using a carbon paste electrode modified with multi-walled carbon nanotubes and a newly synthesized Schiff base, **Electrochimica Acta**, 89, 377-386, 2013.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, <http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2018>, acessada em janeiro 2019.

ALVES, I. C. B., SANTOS, J.R., VIÉGAS, D., MARQUES, E., LACERDA, C., ZHANG, L., ZHANG, J., MARQUES, A. Nanoparticles of Fe₂O₃ and Co₃O₄ as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction in acid medium, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 0, 1-10, 2019.

AHAMMAD, A. J.; RAHMAN, M., XU, G.; KIM, S.; LEE, J. J. Highly sensitive and simultaneous determination of hydroquinone and catechol at poly(thionine) modified glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, 56, 5266-5271, 2011.

ALSHAHRANI, A. L.; LIU, L.; SATHISHKUMAR, P.; NAN, J.; GU, L. F. Copper oxide and carbon nano-fragments modified glassy carbon electrode as selective electrochemical sensor for simultaneous determination of catechol and hydroquinone in real-life water samples. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 815, 68–75, 2018.

ASAN, A.; ISILDAK, I. Determination of major phenolic compounds in water by reversed-phase liquid chromatography after pre-column derivatization with benzoyl chloride, **J. Chromatogr. A**, 988, 145–149, 2003.

BALARAJU, B.; KUPPAN, M.; BABU, S. H.; KALEEMULLA, S.; RAO, N. M.; KRISHNAMOORTHY, C., JOSHI, G. M., RAO, G. V., SUBBARAVAMMA, K., OMKARAM, I., & REDDY, D. S. Structural, Optical and Magnetic Properties of α -Fe₂O₃ Nanoparticles, *Mechanics, Engineering Journal, Magnolithe*, 9, ff10.2412/mmse.22.88.233ff. fhal-01499397f 10.2412/mmse.22.88.233. 2017.

BARBOSA, C.; SANTANA, A. S.; BEZERRA, W. C.; SILVA, A. H. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*): Estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 447-453, 2014.

BAZRAFESHAN, H.; TESIEH, Z. A.; DABIRNIA, S.; TOUBA, R. S.; MANGHABATI, H.; NASERNEJAD, B. Synthesis of novel α -Fe₂O₃ nanorods without surfactant and its electrochemical performance. **Powder Technology**, v. 308, p. 266-272, 2017.

BULEANDRA, M.; RABINCA, A. A.; MIHAILCIUC, C.; BALAN, A.; NICHITA, C.; STAMATIN, I.; CIUCU, A. A. Screen-printed Prussian Blue modified electrode for simultaneous detection of hydroquinone and catechol. **Sensors and Actuators B**, 203, 824–832, 2014.

CAO, D.; HU, N. Direct electron transfer between hemoglobin and pyrolytic graphite electrodes enhanced by Fe₃O₄ nanoparticles in their layer-by-layer self-assembly films. **Biophysical Chemistry**, 121, 3, 209-217, 2006.

CAPUANO, R. N.; JOHNSON, M. A. Geochemical reactions during biodegradation/vapor-extraction remediation of petroleum contamination in the vadose zone. **Ground Water**, 34:31-40, 1996

CARDOSO, W. S.; DIAS, V. L.; COSTA, W. M.; RODRIGUES, I. A.; MARQUES, E. P.; SOUSA, A. G.; BOAVENTURA, J.; BEZERRA, C. W. B.; SONG, C.; LIU, H.; ZHANG, J.; MARQUES, A. L. B. Nickel-dimethylglyoxime complex modified graphite and carbon paste electrodes: preparation and catalytic activity towards methanol/ethanol oxidation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 1, p. 55-64, 2009.

CEPRIÁ, G.; USÓN, A.; PÉREZ-ARANTEGUI, J.; CASTILLO, J. R. Identification of iron (III) oxides and hydroxy-oxides by voltammetry of immobilised microparticles. **Analytica Chimica Acta**, v. 477, n. 1, p. 157-168, 2003.

CESARINO, I.; MORAES, F. C.; FERREIRA, T. C. R.; LANZA, M. R. V.; MACHADO, S. A. S. Real-time electrochemical determination of phenolic compounds after benzene oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 672, 34–39, 2012.

CHEN, Y.; LIU, X.; ZHANG, S.; YANG, L.; LIU, M.; ZHANG, Y.; YAO, S. Ultrasensitive and simultaneous detection of hydroquinone, catechol and resorcinol based on the electrochemical co-reduction prepared Au-Pd nanoflower/reduced graphene oxide nanocomposite. **Electrochimica Acta**, n. 231, p. 677-685, 2017.

CHEN. X.; ZHAO. Z.; ZHOU. Y.; SHU. Y.; SAJJAD. M.; BI. O.; REN. Y.; WANG. X.; ZHOU, X.; & LIU. Z. MWCNTs modified α -Fe₂O₃ nanoparticles as anode active materials and carbon nanofiber paper as a flexible current collector for lithium ion batteries application, **Journal of Alloys and Compounds**, 776, 974-983, 2019.

COMMITTEE, A. M. Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit. **Analyst**, v. 112, n. 199, 1987.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução No. 396, de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 7 de abril de 2008.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução No. 396, de 3 de abril de 2008. Estabelece diretrizes para o licenciamento ambiental de postos de combustíveis e serviços e dispõe sobre a prevenção e controle da poluição. D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 8 de janeiro de 2001.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. John Wiley & Sons, 2003.

EKRAM H. EL-ADS.; NADA F. ATTA.; AHMED GALAL.; NADA A. E. Electrochemical Sensor based on Nano-Perovskite/Ionic Liquid Crystal Modified Carbon Paste Electrode for Effective Determination of Hydroquinone and Catechol. **International Journal of Electrochemical Science**, 13, 1452 – 1471, 2018.

ERAMO, F.; MORESSI, M. B.; FERNÁNDEZ, H.; ZÓN, M. A.; ARÉVALO, A.,H.; SERENO, L., E.; LUEJE, A. A. Studies based on the electrochemical response of 2-(2-nitrophenyl)-1H-benzimidazole at chemically modified electrodes with over-oxidized poly-1-naphthylamine. **Electrochimica Acta**, 55, 4421–4427, 2010.

FENG, X.; GAO, W.; ZHOU, S.; SHI H.; HUANG, H.; SONG, W. Discrimination and simultaneous determination of hydroquinone and catechol by tunable polymerization of 131 imidazolium-based ionic liquid on multi-walled carbon nanotube surfaces. **Analytica Chimica Acta**, v. 805, p. 36-44, 2013.

FIAMEGOS, Y. C.; STALIKAS, C. D.; PILIDIS, G. A.; M. I. KARAYANNIS, Synthesis and analytical applications of 4-aminopyrazolone derivatives as chromogenic agents for the spectrophotometric determination of phenols, **Anal. Chimi. Acta**, 403, 315-323, 2000.

FILHO, A. G. S.; FAGAN, S.; Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, 30, 7, 1695 – 1703, 2007.

FUJINO, K.; YOSHITAKE, T.; KEHR, J.; NOHTA, H. YAMAGUCHI, M. Simultaneous determination of 5-hydroxyindoles and catechols by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection following derivatization with benzylamine and 1,2-diphenylethylenediamine, **J. Chromatogr. A**, 1012, 169–177, 2013.

GALVÃO, S. B. Obtenção de Nanopartículas de Hexaferritas de Bário pelo Método de Pechini. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Centro de Ciências Exatas e da Terra. **Universidade Federal do Rio Grande do Norte**. Natal, 2010.

GANESH, P. S.; SWAMY, B. E. Simultaneous electroanalysis of hydroquinone and catechol at poly(brilliant blue) modified carbon paste electrode: A voltammetric study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 756, p. 193–200, 2015.

GAO, G.; JIN, Y.; ZENG, QUN., WANG, D., SHEN, C. Carbon nanotube-wrapped Fe₂O₃ anode with improved performance for lithium-ion batteries. **Beilstein J Journal Nanotechnol**, 8, 649–656, 2017.

GAYATHRIA, S. B.; KAMARAJB, P.; & ARTHANAREESWARIC, M. Multi-Walled Carbon Nanotubes based Purine Electrodes for Electrochemical Detection of Benzene and its Derivatives using Differential Pulse Voltammetry. **International Journal of Multidisciplinary and Current Research**, 2, 211-217, 2014.

GHARAGOZLOU, M. Synthesis, characterization and influence of calcination temperature on magnetic properties of nanocrystalline spinel Co-ferrite prepared by polymeric precursor method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 486, n. 1-2, p. 660-665, 2009.

GOULART, L. A.; MASCARO, H. L. GC electrode modified with carbon nanotubes and NiO for the simultaneous determination of bisphenol A, hydroquinone and catechol. **Electrochimica Acta**, 196, 48-55, 2016.

GUNNEWIEK, R.; FOSTER, K.; MENDES, C. F.; KIMINAMI, R. H. G. A. Synthesis of spinel cobalt oxide nanoparticles using a modified polymeric precursor method. **Advanced Powder Technology**, v. 27, n. 4, p. 1056-1061, 2016.

HAMADA, N.; SAWADA, S.; OSHIYAMA, A. New one-dimensional conductors graphitic microtubules. **Physical Review Letters**, 68, 1579-1581, 1992.

HAN, C.; YE, Y.; WANG, G.; HONG, W; FENG, C. Selective electro-oxidation of phenol to benzoquinone/hydroquinone on polyaniline enhances capacitance and cycling stability of polyaniline electrodes. **Chemical Engineering Journal**, 347, 648–659, 2018.

HIRATA, R. **Recursos hídricos. In: Decifrando a terra.** Wilson Teixeira et al. (org.)
2. Reimpressão, São Paulo: Oficinas de textos, 2003.

HU, C.; WU, K.; DAI, X.; SHENGSHUI, H. Simultaneous determination of lead(II) and cadmium(II) at a diacetyldioxime modified carbon paste electrode by differential pulse stripping voltammetry. **Talanta**, 60,17-24, 2003.

HU, F.; CHEN, S.; WANG, C.; YUAN, R.; YUAN, D.; WANG, C. Study on the application of reduced graphene oxide and multiwall carbon nanotubes hybrid materials for simultaneous determination of catechol, hydroquinone, p-cresol and nitrite. **Analytica Chimica Acta**, 724, 40– 46, 2012.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**. 1991, 56–58.

JACOBS, C. B.; PEAIRS, M. J.; VENTON. B. J. Review: Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules. **Analytica Chimica Acta**, 662, 2, 105-127, 2010.

JUNG, D.; HAN, M.; LEE, G. S.; Room-temperature gas sensor using carbon nanotube with cobalt oxides. **Sensors and Actuators B**, 204, 596–601, 2014.

LAKIC, M.; VUKADINOVIC, A.; KALCHER, K.; NIKOLIC, A. S.; STANKOVIC, D. M. Effect of cobalt doping level of ferrites in enhancing sensitivity of analytical performances of carbon paste electrode for simultaneous determination of catechol and hydroquinone. **Talanta**, n. 161, p. 668-674, 2016.

LI, X. Y.; CUI, Y. H.; FENG, Y. J.; XIE. Z, M.; GU, J. D. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. **Water Research**, 39, 1972 – 1981, 2005.

LI. X.; Xu, G.; JIANG, X.; TAO, J. Highly sensitive and simultaneous determination of hydroquinone and catechol at thionine/graphene oxide modified glassy carbon electrodes. **J. Electrochem. Soc.**, 161, 9, 464-468, 2014.

LIS, L. B.; BAKULA, T.; BARANOWSKI, M.; CZARNEWICZ, A. The carcinogenic effects of benzoquinones produced by the flour beetle. **Polish Journal of veterinary Science**, 14, 159-164, 2011.

LIU, Z.; WANG, Z.; CAO, Y.; JING, Y.; LIU, Y. High sensitive simultaneous determination of hydroquinone and catechol based on graphene/BMIMPF₆ nanocomposite modified electrode. **Sensors and Actuators B**, 157, 540–546, 2011.

LIU, Z.; ZHAI, H.; CHEN, Z.; ZHOU, Q.; LIANG, Z.; SU, Z. Simultaneous Determination of Orange G and Orange II in Industrial Wastewater by a Novel Fe₂O₃/MWCNTs-COOH/OP Modified Carbon Paste Electrode. **Electrochimica Acta**, 136, 370-376, 2014.

LIU, Z.; ZHANG, Y.; BIAN, C.; XIA, T.; GAO, Y.; ZHANG, X.; WANG, H.; MA, H.; HU, Y.; WANG, X. Highly sensitive microbial biosensor based on recombinant Escherichia coli overexpressing catechol 2,3-dioxygenase for reliable detection of catechol. **Biosensors and Bioelectronics**, 126, 51–58, 2019.

LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: Considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, 29, 6, 1318-1325, 2006.

MA, R., HE, L., LU, Z., YANG, S., XI, L., & CHUNG, J. C. (2012). Large-scale fabrication of hierarchical α -Fe₂O₃ assemblies as high performance anode materials for lithium-ion batteries. *CrystEngComm*, v. 14, n.23, 7882-7887.

MAIKAP, A.; MUKHEREE, K.; MONDAL, B.; MANDAL, N.; MEIKAP.; Y. F. A novel non-enzymatic zinc oxide thin film based electrochemical recyclable strip with device interface for quantitative detection of catechol in water. **Biosensors and Bioelectronics**, 370, 332-346, 2019.

MALEKI, H.; COJOCARU, C. D.; BRETT, C. M. A.; JENKINS, G. M.; SELMAN, J. R. Changes in the electrochemical behavior of polymeric carbon induced by heattreatment and doping with lithium ions. **J. Electroch. Soc.**, 145, 3, 721, 1998.

MASHETER, A. T.; ABIMAN, P.; WILDGOOSE, G. G.; WONG, E.; XIAO, L.; REES, N. V.; TAYLOR, R.; ATTARD, G. A.; GARY, A.; BARON, R.; CROSSLEY, A.; JONES, J. H. & COMPTON, R. G. "Investigating the reactive sites and the anomalously large changes in surface pKa values of chemically modified carbon nanotubes of different morphologies". **J. Mater. Chem.**, 17, 2616, 2007.

MEDEIROS, R. A.; CARVALHO, A. E.; FILHO, R. C. R.; FILHO, O. F. Determinação voltamétrica de ciclamato de sódio em produtos dietéticos empregando um eletrodo de diamante dopado com boro. **Química Nova**, 31, 1405-1409, 2008.

MHAMMEDI, M. A.; ACHAK, M.; BAKASSE, M.; CHTAINI, A.; Electroanalytical method for determination of lead(II) in orange and apple using kaolin modified platinum electrode. **Chemosphere**, 76, 1130-1134, 2009.

Ministério da Saúde. Portaria N° 2914, de 12 de dezembro de 2011. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 14 de dezembro de 2011. Brasília (DF): 2004.

MIRZAEI, A.; JANGHORBAN, K.; HASHEMI, B.; BONYANI, M.; LEONARDI, S. G.; NERI, G. Highly stable and selective ethanol sensor based on α -Fe₂O₃ nanoparticles prepared by Pechini sol-gel method. **Ceramics International**, v. 42, n. 5, p. 6136-6144, 2016.

MISHRA, M.; CHUN, D. M. α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review. **Applied Catalysis: General**, v. 498, p. 126-141, 2015.

MOREIRA, G. F.; PEÇANHA, E. R.; MONTE, M. B. M.; LEAL FILHO, L. S.; STAVALE, F. XPS study on the mechanism of starch-hematite surface chemical complexation. **Minerals Engineering**, v. 110, p. 96-103, 2017.

MUSAMEH, M.; WANG, J.; MERKOCI, A.; LIN, Y. Low-potential stable NADH detection at carbon-nanotube-modified glassy carbon electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 4, p. 743-746, 2002.

NAVROTSKY, A.; MAZEINA, L.; MAJZLAN, J. Size-Driven Structural and Thermodynamic Complexity in Iron Oxides. **Science AAAS**, 1634-1638, 2008.

NITHYA, V. D.; ARUL, N. S. Review on α -Fe₂O₃ based negative electrode for high performance supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 327, p. 297-318, 2016.

Odom, T.W.; HUANG, J. L.; KIM, P.; LIEBER, C. M. Structure and electronic properties of carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, 104, 13, 2794-2809, 2000.

OLIVEIRA, D. P. C.; RIBEIRO, F. W. P.; BECKER, H.; NETO, P. L.; CORREIA, A. N. Biossensor eletroquímico baseado na enzima tirosinase para determinação de fenol em efluentes. **Química Nova**, 38, 7, 924 – 931, 2015.

OLIVEIRA, L. C.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

PACIOS, M.; VALLE, M.; BARTROLI, J.; ESPLANDIU, M. J. Electrochemical behavior of rigid carbon nanotube composite electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry** 619–620, 117–124, 2008.

PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L.T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, 25, 6, 787-976, 2002.

PINHEIRO, H. A., FERREIRA, A. P. M., ALVES, I. C. B., SANTOS JÚNIOR, A. F., SAWCZUK, R. B. S., VIEGAS, H. D. C., & MARQUES, A. L. B., NUNES, G. S. Determination of BTEX in environmental samples: development and protection of technologies and analytical methodsII. **Tchê Química**, v.16, n. 31, pp. 431- 439, 2018.

PISTONESI, M. F.; NEZIO M. S. D.; CENTURIÓN, M. E.; PALOMEQUE, M. E.; LISTA A.G.; BAND, B. S. F. Determination of phenol, resorcinol and hydroquinone in

air samples by synchronous fluorescence using partial least-squares (PLS), **Talanta** 69, 1265–1268, 2006.

PULGARIN, C., ADLER, N., PERINGER, P., COMNINELLIS. Electrochemical detoxification of a 1,4- Benzoquinone solution in wastewater treatment. **Wat. Res.**, 28, 4, 887-893, 1994.

QI, H.; ZHANG, C. Simultaneous Determination of Hydroquinone and Catechol at a Glassy Carbon Electrode Modified with Multiwall Carbon Nanotubes. **Electroanalysis**, 17, 10, 2005.

QIN, F.; ZHAO, Y. Y.; ZHAO, Y.; BOYD, J. M.; ZHOU, W.; LI, X. F. A toxic disinfection byproduct, 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone, identified in drinking water. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, p. 790-792, 2010.

REIS, S. P.; GLÓRIA, J. C.; ALMEIDA, M. E. M.; ARAUJO, F.; ALVES, K. C. S.; PEREIRA, D. E. S. P.; MANZATO, L.; MARIÚBA, L. A. M. Nanotubos de carbono: conceitos gerais e aplicação em biossensores. **Scientia Amazonia**, 7, 1, 53-59, 2018.

REN, S.; MA, S.; YANG, Y.; MAO, Q.; HAO, C. Hydrothermal synthesis of Fe₂O₃/polypyrrole/graphene oxide composites as highly efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 178, p. 179-189, 2015.

RODRIGUES, K.; OLIVEIRA, P. C.; MOREIRA, I. C. Q.; FIRMINO, S. F. G.; WANDERLEY, C. R. P. Remoção de BTEX por fungos em reator aeróbio de escoamento contínuo. **Eng Sanit Ambient.** 2017. DOI: 10.1590/S1413-41522017129981.

ROLLMANN, G.; ROHRBACH, A.; ENTEL, P.; HAFNER, J. First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite. **PHYSICAL REVIEW B**, v 69, n 165107, 2004.

SAHOO, S.; SATPATI, A. K. Electrochemical capacitance properties of cobalt oxide entangled over MWCNT and cobalt oxide AC composites. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 801, p. 416-424, 2017.

SALIMI, A.; MAMKHEZRI, H.; HALLAJ, ZANDI, S. Modification of glassy carbon electrode with multi-walled carbon nanotubes and iron(III)-porphyrin film: Application to chlorate, bromate and iodate detection. **Electrochimica Acta**. 52, 6097 – 6105, 2007.

SANTOS, D. P. Determinação eletroquímica de fenóis após o processo de degradação de benzeno usando sensor a base de nanotubos de carbono-ftalocianina de cobalto, **Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos**. São Carlos, 2012. Disponível em: [file:///C:/Users/User/Downloads/DeodatoPeixotodosSantos%20\(15\).pdf](file:///C:/Users/User/Downloads/DeodatoPeixotodosSantos%20(15).pdf). Acesso em: 20/04/2019.

SANTOS, J. R. N.; VIÉGAS, D. S. S.; ALVES, I. C. B.; RABELO, A. D.; COSTA, W, M.; MARQUES, E. P.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; MARQUES, A. L. B. Reduced Graphene Oxide-Supported Nickel(II) -Bis(1,10-Phenanthroline) Complex as a Highly Active Electrocatalyst for Ethanol Oxidation Reaction. **Electrocatalysis**, 1 -13, 2019.

SCHERRER, P. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. **Mathematisch-Physikalische Klasse**, v. 2, p. 98-100, 1918.

SILVA, R. S. B.; BARRA.;MONTEIRO, T. C. N.; BRILHANTE, O. M. Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. **Cad. Saúde Pública, Rio de Janeiro**, 18,6, 1599-1607, 2002.

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. **Quim. Nova.**, 38, 3, 393 – 398, 2015.

SONG, D. M.; XIA, J. F.; ZHANG, F. F.; XIANG, S. BI, W. J.; WANG, Z. H.; XIA, L.; Y. Z.; XIA, Y.; LI H.; XIA, L. H. Multiwall carbon nanotubes-poly(diallyldimethylammonium chloride)-graphene hybrid composite film for simultaneous determination of catechol and hydroquinone. **Sens. Actuators B**, 206, 111–118, 2015.

SONGKEAW, P.; ONLAOR, K.; TUNHOO, BENCHAPOL. A humidity sensor based on iron oxide films prepared by spin coating process. **Materials Today: Proceedings**, 4, 6512–6518, 2017.

SOUZA, M. F.; Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova**, v. 20, p. 191-195, 1997.

SURESH, R.; PRABU, R.; VIJAYARAJ, A.; GIRIBABU, K.; STEPHEN, A.; NARAYANAN, V. Fabrication of α -Fe₂O₃ nanoparticles for the electrochemical detection of uric acid. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, 42, 3, 303-307, 2012.

Tashkhourian, J.; Daneshi, M.; Nami-Ana, F.; Behbahani, M.; Bagheri, A. Simultaneous determination of hydroquinone and catechol at gold nanoparticles mesoporous silica modified carbon paste electrode. **Journal of hazardous materials**, 318, 117-124, 2016.

TEHRANI, M. S.; AZAR P. A.; NAMIN1, P. E., S. M. Dehaghi, Removal of Lead Ions from Wastewater Using Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes with Tris(2-Aminoethyl)Amine. **Journal of Environmental Protection**, v. 4, p. 529-536, 2013.

TIBURTIUS, E. R. L.; ZAMORA, P. P.; LEAL, E. S. L. Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, 27, 3, 441-446, 2004.

VILATELA, J. J.; KHARE, R.; WINDLE, A. H. The hierarchical structure and properties of multifunctional carbon nanotube fibre composites. **Carbon**, v. 50, n. 3, 1227-1234, 2012.

VUKOVIC, G. D. AND MARINKOVIC, A. D. Removal of Cadmium from Aqueous Solutions by Oxidized and Ethylenediamine-Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 15, p. 238- 248, 2011.

WANG, H. W.; HU, Z. A.; CHANG, Y. Q.; CHEN, Y. L.; ZHANG, Z. Y.; YANG, Y. Y.; WU, H. Y. Preparation of reduced graphene oxide/cobalt oxide composites and their enhanced capacitive behaviors by homogeneous incorporation of reduced graphene oxide sheets in cobalt oxide matrix. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, n. 1-2, p. 672-679, 2011.

WANG, L. P.; MENG, Y.; CHEN, Q.; DENG J. H.; ZHANG, Y. Y.; LI H.T.; YAO, S. Z.; Simultaneous electrochemical determination of dihydroxybenzene isomers based on the hydrophilic carbon nanoparticles and ferrocene-derivative mediator dual sensitized graphene composite. **Electrochim. Acta**, 92, 216–225, 2013.

WANG, L., ZHANG, Y., DU, Y., LU, D., ZHANG, Y., & WANG, C. Simultaneous determination of catechol and hydroquinone based on poly (diallylmethylammonium chloride) functionalized graphene-modified glassy carbon electrode. **Journal of Solid State Electrochemistry**, 16, 1323-1331, 2012.

WANG, Y.; XIONG, Y.; QU, J.; LI, S. Selective sensing of hydroquinone and catechol based on multiwalled carbon nanotubes/polydopamine/gold nanoparticles composites. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 223, 501-508, 2016.

YANG, N.; CHEN, X.; REN, T.; ZHANG, P.; YANG, D.; Carbon nanotube based biosensors. **Sensors and Actuators B**, 207, 690–715, 2015.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis. **Química Nova**, 36, 10, 1533 – 1539, 2013.

ZHANG S.; XU, M.; ZHANGA, Y. Nanoparticles/functionalized multi-walled carbon nanotubes composite film modified electrode. **Electroanalysis**, 21:2607, 2009.

ZHOU, Q.; ZHAI, H. Y.; PAN, Y. F. Voltammetric determination of phenylephrine hydrochloride using a multi-walled carbon nano tube-modified carbon paste electrode. **R. Soc. open sci.** 5:181264, 2018.

ZHOU, X. H.; LIU, L. H.; BAI, X.; SHI, H. C. A reduced graphene oxide based biosensor for high-sensitive detection of phenols in water samples. **Sensors and Actuators B**, 181, 661-667, 2013.