UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIODIVERSIDADE
E BIOTECNOLOGIA - REDE BIONORTE

SENSOR ELETROQUÍMICO A BASE DE NANOMATERIAIS PARA DETERMINAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS (BENZENO, TOLUENO, XILENO E NAFTALENO) EM ÁGUAS DE POSTOS DE COMBUSTÍVEIS

ISMAEL CARLOS BRAGA ALVES

São Luís - MA
2024

ISMAEL CARLOS BRAGA ALVES

SENSOR ELETROQUÍMICO A BASE DE NANOMATERIAIS PARA DETERMINAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS (BENZENO, TOLUENO, XILENO E NAFTALENO) EM ÁGUAS DE POSTOS DE COMBUSTÍVEIS

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia - Rede BIONORTE, na Universidade Federal do Maranhão, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Biotecnologia.

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

São Luís - MA

Maio/2024

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Alves, Ismael Carlos Braga.
Sensor eletroquímico a base de nanomateriais para determinação de poluentes orgânicos benzeno, tolueno, xileno e naftaleno em águas de postos de combustíveis / Ismael Carlos Braga Alves. - 2024.
113 f.

Orientador(a): Aldaléa Lopes Brandes Marques.
Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Rede - Rede de Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal/CCBS, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2024.

1. BTX. 2. Naftaleno. 3. Nanopartículas. 4. Técnicas voltamétricas. 5. Eletroanálise. I. Marques, Aldaléa Lopes Brandes. II. Título.

ISMAEL CARLOS BRAGA ALVES

SENSOR ELETROQUÍMICO A BASE DE NANOMATERIAIS PARA DETERMINAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS (BENZENO, TOLUENO, XILENO E NAFTALENO) EM ÁGUAS DE POSTOS DE COMBUSTÍVEIS

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia - Rede BIONORTE, na Universidade Federal do Maranhão, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Biotecnologia.

Aprovado em 10/05/2024

Banca examinadora

Documento assinado digitalmente
gov.br
ALDALEA LOPES BRANDES MARQUES
Data: 15/07/2024 09:14:17-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Professora Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

Documento assinado digitalmente
gov.br
AUDIRENE AMORIM SANTANA PAIXAO
Data: 19/07/2024 11:30:39-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Professora Dra. Audirene Amorim Santana
Universidade Federal do Maranhão- UFMA

Documento assinado digitalmente
gov.br
CICERO WELLINGTON BRITO BEZERRA
Data: 19/07/2024 08:18:42-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Professor Dr. Cicero Wellington Brito Bezerra
Universidade Federal do Maranhã – UFMA

Documento assinado digitalmente
gov.br
ELIANE RODRIGUES DE SOUSA
Data: 15/07/2024 12:07:10-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Professora Dra. Eliane Rodrigues de Sousa
Instituto Federal do Maranhão – IFMA

Documento assinado digitalmente
gov.br
SHERLAN GUIMARAES LEMOS
Data: 17/07/2024 21:57:53-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Professor Dr. Sherlan Guimarães Lemos
Universidade Federal da Paraíba – UFPB

TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA PUBLICAÇÃO

Eu, Ismael Carlos Braga Alves, (X) autorizo ( ) não autorizo a publicação da versão final aprovada de minha Tese de Doutorado intitulada “Sensor eletroquímico a base de nanomateriais para determinação de poluentes orgânicos (benzeno, tolueno, xileno e naftaleno) em águas de postos de combustíveis” no Portal do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia – Rede BIONORTE (PPG-BIONORTE), bem como no repositório de Teses da CAPES ou junto à biblioteca da Instituição Certificadora.

Local/Data: São Luís – MA, 14 de julho de 2024.

gov.br
Documento assinado digitalmente
ISMAEL CARLOS BRAGA ALVES
Data: 14/07/2024 09:43:39-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Ismael Carlos Braga Alves

CPF: 058.992.173-83

RG: 0727848920205

À minha estimada mãe, Maria Eulila Sousa Braga Lima, cuja luta incansável, dedicação sem limites e amor incondicional são a força motriz da minha vida. Sua crença inabalável em Deus e no poder transformador da educação tem sido a luz orientadora em minha jornada.

Mãe, obrigada por tudo!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter concedido a oportunidade de ter chegado até aqui. Obrigado, Deus!

À minha orientadora Prof.ª Dr.ª Aldaléa Lopes Brandes Marques, pelo seu tempo e dedicação neste trabalho. Que Deus lhe conceda muita graça em sua vida.

Agradeço à minha mãe, Maria Eulila Sousa Braga Lima, aos meus irmãos, Fernando Braga Alves e Efraim Braga Nogueira, pelo apoio, amor, incentivo e por estarem sempre ao meu lado.

À minha esposa, Emanuele Correa Brito, minha Filha Rebeca Correa Braga e Isabela Marjore Mendes Alves, pelo amor, dedicação e paciência durante o período de desenvolvimento deste trabalho.

A todos os meus familiares por terem acreditado em mim, pelo carinho, incentivo e apoio incondicional durante toda a minha vida.

Aos professores colaboradores do laboratório LPQA, Prof.º Dr. Edmar Pereira Marques e Prof.ª Dr.ª Janyeid Karla Castro Sousa, pelos conselhos, força nos momentos difíceis, que foram fundamentais para o meu crescimento acadêmico e profissional.

Ao Prof. Dr. André da Silva Freire, pelo encorajamento, incentivo e apoio constante durante a minha trajetória acadêmica, desde a graduação até o doutorado.

Ao Prof.º Dr. Nelson Ramos Stradiotto e toda a sua equipe do laboratório IPBEN/UNESP, pelo apoio e colaboração neste trabalho.

A todos os amigos do LPQA: Ribamar, Helilma, Eleilde, Cristina, Raquel, Ana Paula, Luciana.

A todos os colegas da turma 2020 do doutorado BIONORTE, todos os professores do programa de doutorado BIONORTE;

À FAPEMA, pelo incentivo à pesquisa por meio do EDITAL Nº 31/2016 - UNIVERSAL;

À CAPES, pelo incentivo à pesquisa por meio do PROCAD AMAZÔNIA 2018 - Linha 2; Proc. 88887.200615/2018-00;

Ao CNPq, pelo financiamento deste trabalho por meio do Edital Nº 12/2017.

À UFMA pelo incentivo à qualificação dos servidores técnicos administrativos;

A todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para realização desta pesquisa.

Você não pode mudar o vento, mas pode ajustar as velas do barco para chegar onde quer.

Confúcio

Alves, I. C. B. **Sensor eletroquímico a base de nanomateriais para determinação de poluentes orgânicos (benzeno, tolueno, xileno e naftaleno) em águas de postos de combustíveis**. 2024. 113 f. Tese (Doutorado em Biodiversidade e Biotecnologia) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, MA-Brazil, 2024.

RESUMO

Neste estudo, foram desenvolvidos sensores eletroquímicos para determinação de benzeno, tolueno, xileno (BTX) e naftaleno (Naf) em amostras de água de postos de combustíveis utilizando o eletrodo de carbono vítreo (ECV) modificado com nanomateriais. Dentre os sensores, o AuNP/RGO-ECV foi preparado por eletrodeposição do filme de nanopartículas de ouro (AuNP) adsorvido em óxido de grafeno reduzido (RGO) na superfície do ECV. Já o Mn_xO_y /MWCNT-ECV foi obtido, depositando-se 10 µL da suspensão do nanocompósito de óxidos de manganês (Mn_xO_y) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com -COOH (MWCNT) no ECV. O sensor AuNP/RGO-ECV foi caracterizado pelas técnicas de voltametria cíclica (VC), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), microscopia eletrônica de varredura (MEV). Em contrapartida, o Mn_xO_y/MWCNT-ECV foi caracterizado pelas técnicas de VC, MEV, microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), difração de raios X (DRX) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A quantificação dos compostos orgânicos (BTX e Naf) foi realizada utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial (VPD), com parâmetros previamente otimizados. O sensor AuNP/RGO-ECV, utilizado na determinação de BTX, apresentou resposta linear na faixa de 30 - 240 µM, com limite de detecção (LOD) na faixa 1,8 - 2,2 µM, 2,2 - 2,7 µM, 2,0 - 2,6 µM e limite de quantificação (LOQ) de 6,2 - 7,3 µM, 7,2 - 8,9 µM, 6,6 - 8,8 µM, respectivamente para benzeno, tolueno e xileno. Além de satisfatória repetibilidade (DPR 1,5 – 2,6 %) e estabilidade (90,8 - 92,2 %) na determinação de BTX. O método mostrou boa seletividade na presença de moléculas com estrutura química similar, apresentou boa exatidão com recuperação variando de 97,8 % a 103,1 %. Para o Naf utilizou-se o sensor Mn_xO_y/MWCNT-ECV com faixa linear de 2,0 µM - 16,0 µM, LOD de 0,5 µM e LOQ de 1,8 µM. Com repetibilidade (DPR de 7,8 %) e estabilidade (900 s) satisfatórias. Os ensaios de recuperação obtidos foram de 98,1 % a 103,3 %. Os resultados obtidos sugerem que os sensores AuNP/RGO-ECV e Mn_xO_y/MWCNT-ECV têm grande potencial de aplicação na detecção de BTX e Naf, em amostras de águas da caixa separadora do posto de combustível e de poço, respectivamente.

Palavras-chave: BTX; naftaleno; nanopartículas; técnicas voltamétricas; eletroanálise.

Alves, I. C. B. **Electrochemical sensor based on nanomaterials for the determination of organic pollutants (benzene, toluene, xylene and naphthalene) in water at gas stations**. 2024. 113 f. Thesis (PhD in Biodiversity and Biotechnology) - Federal University of Maranhão. São Luís, MA-Brazil, 2024.

ABSTRACT

In this study, electrochemical sensors were developed to determine benzene, toluene, xylene (BTX) and naphthalene (Naf) in water samples from gas stations using a glassy carbon electrode (ECV) modified with nanomaterials. Among the sensors, AuNP/RGO-GCE was prepared by electrodeposition of gold nanoparticle (AuNP) film adsorbed on reduced graphene oxide (RGO) on the ECV surface. The Mn_xO_y/MWCNT-GCE was obtained by depositing 10 µL of the suspension of the nanocomposite of manganese oxides (Mn_xO_y) and multi-walled carbon nanotubes functionalized with -COOH (MWCNT) on the ECV. The AuNP/RGO-ECV sensor was characterized by cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), scanning electron microscope (SEM) techniques. In contrast, Mn_xO_y/MWCNT-GCE was characterized by CV, SEM, transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and transform infrared spectroscopy techniques. Fourier (FTIR). The quantification of organic compounds (BTX and Naf) was carried out using the differential pulse voltammetry (VPD) technique, with previously optimized parameters. The AuNP/RGO-GCE sensor, used to determine BTX, showed a linear response in the range of 30 - 240 µM, with limit of detection (LOD) in the range 1.8 - 2.2 µM, 2.2 - 2.7 µM, 2.0 - 2.6 µM and limit of quantification (LOQ) of 6.2 - 7.3 µM, 7.2 - 8.9 µM, 6.6 - 8.8 µM, respectively for benzene, toluene and xylene. In addition to satisfactory repeatability (DPR 1.5 – 2.6%) and stability (90.8 - 92.2%) in the determination of BTX. The method showed good selectivity in the presence of molecules with similar chemical structure, presented good accuracy with recovery ranging from 97.8% to 103.1%. For Naf, the Mn_xO_y/MWCNT-GCE sensor was used with a linear range of 2.0 µM - 16.0 µM, LOD of 0.5 µM and LOQ of 1.8 µM. With satisfactory repeatability (DPR of 7.8%) and stability (900 s). The recovery tests obtained were 98.1% to 103.3%. The results obtained suggest that the AuNP/RGO-ECV and Mn_xO_y/MWCNT-GCE sensors have great potential for application in the detection of BTX and Naf, in water samples from the gas station separator box and well, respectively.

Keywords*:* BTX; naphthalene; nanoparticles; voltammetric techniques; electroanalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da molécula de benzeno. 19

Figura 2 - Representação esquemática da molécula de tolueno. 20

Figura 3 - Representação esquemática da molécula de xileno. 21

Figura 4 - Representação esquemática da molécula de Naf. 22

Figura 5 - Nanotubos (a) parede simples (SWCNT), (b) nanotubo de carbono de parede dupla (DWCNT) e (c) parede múltipla (MWCNT). 26

Figura 6 - Estrutura do grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido. 27

Figura 7 - Diagrama esquemático da célula eletroquímica. 35

Figura 8 - (a) VCs do AuNP/RGO-ECV, em solução contendo $5,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} $K_3[Fe(CN)_6]$ em 0,10 mol L^{-1} de KCl, ν = 0,010 - 0,10 V s^{-1}. (b) I_{pa} vs. $\nu^{1/2}$. 40

Figura 9 - Imagens MEV dos eletrodos (a) ECV, (b) RGO/ECV, (c) AuNP/RGO-ECV. 42

Figura 10 - (a) VCs de ECV simples (i), RGO-ECV (ii), AuNP/RGO-ECV (iii) na presença de $5,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} $K_3[Fe(CN)_6]$ em 0,10 mol L^{-1} de KCl, com ν = 0,10 V s^{-1}. (b) Gráfico de Nyquist obtido para ECV (i), RGO-ECV (ii) e AuNP/RGO-ECV (iii), na faixa de frequência de 0,10 Hz - 100 kHz. 43

Figura 11 - Voltamogramas cíclicos sucessivos do eletrodo AuNP/RGO-ECV em solução de 0,10 mol L^{-1} de NaOH ν = 0,050 V s^{-1}. 44

Figura 12 - VC dos eletrodos ECV (verde), RGO-ECV (azul) e AuNP/RGO-ECV (vermelho) na presença de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} (a) benzeno, (b) tolueno e (c) xileno em 0,5 M H_2SO_4, ν = 0,050 V s^{-1}. 46

Figura 13 - VCs de AuNP/RGO-ECV na presença de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} (x) xileno (t) tolueno e (b) benzeno em solução eletrolítica de 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4, ν = 0,050 V s^{-1}. 48

Figura 14 - (a) VC do AuNP/RGO-ECV na presença de benzeno ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}) em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, com diferentes velocidades de varredura (0,10 V s^{-1} - 0,50 V s^{-1}). (b) Relação entre log I vs. log ν. (c) Relação entre E vs. log ν. (d) Relação entre E vs. ν na faixa 0,20 - 0,50 V s^{-1}. 49

Figura 15 - (a) VC do AuNP/RGO-ECV na presença de tolueno ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}) em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, com diferentes velocidades de varredura (0,10 - 0,50 V s^{-1}). (b) Relação entre log I vs. log ν. (c) Relação entre E vs. log ν. (d) Relação entre E vs. ν na faixa 0,20 - 0,50 V s^{-1}. 51

Figura 16 - (a) VC do AuNP/RGO-ECV na presença de xileno ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}) em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, com diferentes velocidades de varredura (0,10 V s^{-1} - 0,50 V s^{-1}). (b) Relação entre log I vs. log ν. (c) Relação entre E vs. log ν. (d) Relação entre E vs. ν na faixa 0,20 V s^{-1} - 0,50 V s^{-1}. 52

Figura 17 - Esquema do mecanismo de oxidação de BTX. 54

Figura 18 - (a) VPD do sensor AuNP/RGO-ECV na presença de benzeno (2×10^{-4} mol L^{-1}) em H_2SO_4 (0,5 mol L^{-1}) variando a amplitude de 0,010 V a 0,10 V, mantendo os seguintes parâmetros fixos: intervalo de tempo 0,5 s; incremento de potencial 0,005 V. (b) I_p vs. Amplitude. (c) I_p vs. intervalo de tempo (0,1 s - 0,7 s), mantendo fixo: amplitude 0,06 V e incremento de potencial (0,005 V). (d) I_p vs. incremento de potencial (0,001 V - 0,007 V), mantendo uma amplitude fixa de 0,06 V e intervalo de tempo de 0,6 s.....55

Figura 19 - (a) VPD de AuNP/RGO-ECV na presença de benzeno, (b) toluene, (c) xileno, e (d) BTX ($2,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}) em H_2SO_4 (0,5 mol L^{-1}) com os seguintes parâmetros: amplitude 0,06 V; incremento de potencial 0,005 V; intervalo de tempo 0,6 s; ν = 0,0084 V s^{-1}.....56

Figura 20 - VPD de AuNP/RGO-ECV na presença de BTX (2×10^{-4} mol L^{-1}) em diferentes concentrações de H_2SO_4 (0,5 mol L^{-1}) com os seguintes parâmetros: amplitude 0,06 V; incremento de potencial 0,005 V; intervalo de tempo 0,6 s; ν = 0,0084 V s^{-1}.....57

Figura 21 - (a) VC do eletrodo modificado com AuNP/RGO-ECV na presença de BTX ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}) em H_2SO_4 (0,5 mol L^{-1}) ν = 0,01 V s^{-1}. (b) VPD de AuNP/RGO-ECV na presença de BTX ($2,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}) em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com os seguintes parâmetros: amplitude 0,06 V; incremento de potencial 0,005 V; intervalo de tempo 0,6 s; ν = 0,0084 V s^{-1}.....58

Figura 22 - VPD do eletrodo AuNP/RGO-ECV para (a) benzeno, (b) tolueno, (c) xileno em diferentes concentrações ($2,0 \times 10^{-5}$ a $1,6 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}) em função da concentração em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}. Parâmetros: velocidade de varredura (υ) = 0,0084 V s^{-1}, amplitude de pulso 0,060 V, incremento de potencial de 0,005 V, intervalo de tempo 0,6 s. Curva analítica concentração (mol L^{-1}) (d) benzeno, (e) tolueno, (f) xileno vs. I_p.....59

Figura 23 - AuNP/RGO-ECV eletrodo VPD em H_2SO_4 (0,5 Mol L^{-1}), (a) 100 μM TX, benzeno na faixa de concentração de ($3,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} a $2,4 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}). (b) 100 μM BX, tolueno variando a concentração ($3,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} a $2,4 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}). (c) BT 100 μM, xileno em diferentes concentrações ($3,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} a $2,4 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}). Relação linear entre a corrente de pico (I) e as concentrações de (d) benzeno, (e) tolueno, (f) xileno.....60

Figura 24 - (a) Curvas VPD de AuNP/RGO-ECV em H_2SO_4 (0,5 Mol L^{-1}), contendo $3,0 \times 10^{-5}$ - $2,4 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} de BTX de forma simultânea; relação linear entre a corrente de pico (I_p) e as concentrações de (b) benzeno, (c) tolueno, (d) xileno. 61

Figura 25 - (a) Reprodutibilidade, (b) repetibilidade e (c) estabilidade de AuNP/RGO-ECV investigados em H_2SO_4 (0,5 mol L^{-1}) contendo $1,5 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} de BTX usando a técnica VPD. 64

Figura 26 - (a) VPD com AuNP/RGO-ECV para BTX em amostra real da caixa separadora do posto de combustível, na faixa de concentração: $8,0 \times 10^{-5}$ a $1,6 \times 10^{-4}$ em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}; υ = 0,0084 V s^{-1}, amplitude 0,060 V. (b) I_p vs. benzeno (mol L^{-1}). (c) I_p vs. tolueno (mol L^{-1}). (d) I_p vs. xileno (mol L^{-1}).....66

Figura 27 - (a) Curvas VC de Mn_xO_y/MWCNT-ECV em diferentes velocidades de varredura entre 0,010 e 0,080 V vs. Ag/AgCl em 1,0 mol L^{-1} H_2SO_4; (b) as densidades de corrente de carga catódica e anódica correspondentes às medidas em 0,75 V vs. Ag/AgCl representadas em função da velocidade de varredura. 68

Figura 28 - (a) Espectros FTIR (KBr) de amostras de Mn_xO_y, MWCNT e Mn_xO_y/MWCNT. (b) Difratogramas Mn_xO_y, MWCNT e Mn_xO_y/MWCNT.....69

Figura 29 - MET de (a) Mn_xO_y/MWCNT (200 nm) (b) MWCNT (50 nm) e (c) nanocompósito Mn_xO_y/MWCNT (50 nm).....70

Figura 30 - (a) MEV de MWCNT (b) EDS das amostras de MWCNT. (c) MEV do Mn_xO_y, (d) EDS do Mn_xO_y (e) MEV do Mn_xO_y/MWCNT e (f) EDS do Mn_xO_y/MWCNT. 71

Figura 31 - VC de ECV (curva a), Mn_xO_y/ECV (curva b), MWCNT-ECV (curva c) e 1:1 Mn_xO_y/MWCNT-ECV (curva d) em tampão BR pH 1,8, velocidade de varredura foi de 0,050 V s^{-1}. A figura inserida mostra as curvas a e b em ampliação para melhor visualização. 72

Figura 32 - VC em diferentes proporções de modificação Mn_xO_y/MWCNT-ECV em tampão BR pH 1,8, velocidade de varredura de 0,050 V s^{-1}. 73

Figura 33 - VC em diferentes eletrodos na presença de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} Naf em tampão BR pH 1,8, velocidade de varredura de 0,050 V s^{-1}. 74

Figura 34 - (a) VC de Mn_xO_y/MWCNT-ECV na presença de Naf (1×10^{-3} mol L^{-1}), em tampão BR pH (1,8) com diferentes velocidades de varredura (0,010 V s^{-1} - 0,10 V s^{-1}). (b) Razão de I_p vs. υ; (c) log I_p vs. log υ; (d) E vs. log υ. (e) E vs. υ. 76

Figura 35 - Relação I_p vs. pH para o eletrodo Mn_xO_y/MWCNT-ECV na presença de Naf ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}), em tampão BR. 77

Figura 36 - (a) VPD do eletrodo Mn_xO_y/MWCNT-ECV para Naf (5×10^{-5} mol L^{-1}), em tampão BR pH 1,8, variando a amplitude (0,010 V - 0,100 V) com: velocidade de varredura (υ) = 0,050 V s^{-1}; intervalo de tempo = 0,1 s. (b) estudo da velocidade de varredura (0,010 V s^{-1} - 0,100 V s^{-1}) com: amplitude = 0,090 V e intervalo de tempo = 0,1 s. (c) estudo do intervalo de tempo (0,1 s - 0,6 s) com: amplitude = 0,090 V e υ = 0,060 V s^{-1}. 78

Figura 37 - (a) VPD do eletrodo Mn_xO_y/MWCNT-ECV para Naf em diferentes concentrações ($2,0 \times 10^{-6}$ a $1,6 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}) em função da concentração no tampão BR pH 1,8. Parâmetros: velocidade de varredura (υ) = 0,060 V s^{-1}, amplitude de pulso 0,090 V. (b) curva analítica Naf (mol L^{-1}) vs. I_p. 79

Figura 38 - Cronoamperometria do sensor Mn_xO_y/MWCNT-ECV para Naf com concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} em tampão BR pH 1,8 por 1000 s. 81

Figura 39 - (a) VPD com o eletrodo Mn_xO_y/MWCNT-ECV na proporção de 1:1, para a resposta de Naf em amostra real de água de poço de combustível, na faixa de concentração: $2,0 \times 10^{-6}$ a $1,2 \times 10^{-5}$; pH: 1,8 (tampão BR); υ = 0,060 V s^{-1}, amplitude 0,090 V. (b) gráfico I_p vs. Naf (mol L^{-1}). 83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do benzeno 19

Tabela 2 - Propriedades do tolueno. 20

Tabela 3 - Propriedades do xileno. 21

Tabela 4 - Propriedades do Naf. 23

Tabela 5 - Estrutura cristalina do óxido de manganês [137]. 29

Tabela 6 - Classificação do posto de combustível conforme o ambiente do entorno..... 33

Tabela 7 - Desempenho analítico para determinações individuais e simultâneas de BTX por VPD com AuNP/RGO-ECV. 62

Tabela 8 - Comparação de diferentes eletrodos modificados para determinação de BTX..... 63

Tabela 9 - Resultados da análise de interferência simultânea obtidos por VPD. 65

Tabela 10 - Determinação de BTX em amostra de água da caixa separadora do posto de combustível..... 67

Tabela 11 - Comparação de diferentes sensores eletroquímicos para determinação de Naf... 80

Tabela 12 - Resultados da análise de interferência obtidos por VPD. 82

Tabela 13 - Determinação dos níveis de Naf em amostras de água subterrânea (n = 3) pelo método VPD. 83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACGIH Do inglês american conference of governmental industrial hygienists - conferência americana de higienistas industriais governamentais

AuNP Do inglês gold nanoparticles - nanopartículas de ouro

AuNP/RGO-ECV Eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de ouro

BCC Do inglês body-centered-cubic – cúbico de corpo centrado

BDD Eletrodo de diamante dopado com boro

BID Do inglês dielectric-barrier discharge ionization detector – detector de ionização por descarga com barreira dielétrica

BR Britton-robinson

BT Benzeno e tolueno

BTEX Benzeno, tolueno, etil-benzeno e xileno

BTX Benzeno, tolueno e xileno

CNTs Do inglês carbon nanotubes – nanotubos de carbono

CA[n]@SiO_2@CdTe Calixareno nanoesferas de sílica revestidas encapsuladas com nanocristais de CdTe

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

DAD Do inglês diode array detection – detector de arranjos de diodos

DRX Difração de raios X

DWCNTs Do inglês double-walled carbon nanotubes - nanotubo de carbono de paredes duplas

ECSA Do inglês electrochemical active surface area - área de superfície eletroquimicamente ativa

ECV Eletrodo de carbono vítreo

EDS Espectroscopia por energia dispersiva

EIE Espectroscopia de impedância eletroquímica

EPA Do inglês environmental protection agency – agência de proteção ambiental

EU Do inglês Europena Union - União Europeia

FCC Do inglês face-centered cubic – cúbica de face centrada

FID Do inglês flame ionization detector – detecção por ionização de chama

FTIR Do inglês Fourier transform infrared - espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

GC Do inglês gas chromatograpy – cromatografia gasosa

GO	Do inglês graphene oxide - Óxido de grafite
HDT	1-hexadecanotiol
HPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IR	Do inglês infrared spectroscopy - espectroscopia infravermelho
ITO	Do inglês índium-tin-oxide – óxido de índio-estanho
LC	Do inglês liquid chromatography – cromatografia líquida
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação
LSCO	$La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$
LSCO/YSZ/Pt	$La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$/ Zircônia estabilizada com ítria/platina
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIPs	Do inglês molecularly imprinted polymers – polímero molecularmente impressos
MO_x	Do inglês metal oxide - óxidos metálicos
MO_xNP	Do inglês metal oxide nanoparticles - nanopartículas de óxidos metálicos
MS	Do inglês mass spectrometry - espectrometria de massas
MWCNT	Do inglês multi-walled carbon nanotubes - Nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizado com grupo -COOH
Naf	Naftaleno
PANI	Do inglês polyaniline - polianilina
RGO	Do inglês reduced graphene oxide - óxido de grafeno reduzido
SBA-15	Do inglês Santa Barbara amorphous-15 – Santa Barbara amorfo-15
SAO	Caixa separadora de água e óleo
SWCNTs	Do inglês single-wall carbon nanotubes – nanotubos de carbono de paredes simples
TLV	Do inglês threshold limit values – valores limite
TX	Tolueno e xileno
UV	Ultravioleta
VC	Voltametria cíclica
VOQ	Voltametria de onda quadrada
VPD	Voltametria de pulso diferencial
VVL	Voltametria de varredura linear

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 16

1.1. OBJETIVO GERAL 17

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 17

2. REVISÃO DE LITERATURA 18

2.1. BTX 18

2.1.1. Benzeno 18

2.1.2. Tolueno 20

2.1.3. Xileno 20

2.2. HPAs 21

2.2.1. Naftaleno (Naf) 22

2.3. MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE BTX E HPAs 23

2.4. SENSORES ELETROQUÍMICOS PARA DETERMINAÇÃO DE BTX E HPAs 23

2.5. MATERIAIS DERIVADOS DE CARBONO 25

2.6. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E ÓXIDOS METÁLICOS (MO_x) 27

2.7. REGIME DE ÁGUAS EM POSTOS DE COMBUSTÍVEIS 31

3. MATERIAIS E MÉTODOS 34

3.1. REAGENTES 34

3.2. EQUIPAMENTOS E MATERIAIS 34

3.3. PROCEDIMENTO DE LIMPEZA DO ECV 36

3.4. PREPARAÇÃO DO RGO/ECV 36

3.5. OBTENÇÃO DO SENSOR AuNP/RGO-ECV 36

3.6. SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE Mn_xO_y E PREPARO DO NANOCOMPÓSITO Mn_xO_y/MWCNT 36

3.7. OBTENÇÃO DO SENSOR Mn_xO_y/MWCNT-ECV 37

3.8. COLETA E PREPARAÇÃO DA AMOSTRA REAL 37

3.9. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS 37

3.10. AVALIAÇÃO DA PRECISÃO DAS MEDIDAS E ESTABILIDADE DO SENSOR 39

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 40

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO SENSOR AuNP/RGO-ECV 40

4.1.1. Área de superfície eletroquimicamente ativa 40

4.1.2. Caracterização morfológica 41

4.1.3. Caracterização eletroquímica 42

4.2. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E VIABILIDADE ELETROANALÍTICA DO SENSOR AuNP/RGO-ECV PARA DETERMINAÇÃO DE BTX 45

4.2.1. Resposta eletroquímica do sensor para BTX 45

4.2.2. Otimização dos parâmetros voltamétricos (VPD) para análises de BTX 54

4.2.3. Possibilidade de determinação simultânea 57

4.2.4. Curva analítica para BTX 58

4.2.5. Comparação do sensor eletroquímico proposto com outros da literatura 62

4.2.6. Parâmetros analíticos, em termos de reprodutibilidade, repetibilidade e estabilidade do sensor AuNP/RGO-ECV 64

4.2.7. Estudo de possíveis interferentes 64

4.2.8. Aplicação do método em amostra real 65

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO SENSOR Mn_xO_y/MWCNT-ECV 67

4.3.1. Área de superfície eletroquimicamente ativa 67

4.3.2. Caracterização físico-química e morfológica 69

4.3.3. Caracterização eletroquímica do Mn_xO_y/MWCNT-ECV 71

4.4. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E VIABILIDADE ELETROANALÍTICA DO SENSOR Mn_xO_y/MWCNT-ECV PARA DETERMINAÇÃO DE NAF 74

4.4.1. Resposta eletroquímica para Naf 74

4.4.2. Otimização dos parâmetros VPD para análise do Naf 77

4.4.3. Curva analítica para Naf 78

4.4.4. Comparação do sensor eletroquímico proposto com outros da literatura 80

4.4.5. Parâmetros Analíticos, em termos de reprodutibilidade, repetibilidade e estabilidade do sensor Mn_xO_y/MWCNT-ECV 81

4.4.6. Estudo de possíveis interferentes 82

4.4.7. Aplicação do método em amostra real 82

5. CONCLUSÃO 84

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 85

ANEXOS 105

1. INTRODUÇÃO

A contaminação do solo, água e ar por compostos orgânicos voláteis ocorre em grande parte devido a derivados de petróleo [1]. Dentre os hidrocarbonetos aromáticos, destacam-se como contaminantes monoaromáticos os BTX (benzeno, tolueno e xileno) [2], bem como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) [3]. Os BTX são substâncias que causam grande preocupação devido aos seus efeitos nocivos à saúde humana [4,5]. O benzeno é considerado o mais nocivo entre os BTX, sendo classificado como carcinógeno humano, aumentando o risco de desenvolvimento de leucemia e linfoma [5,6].

Alguns HPAs estão classificados como perigosos para a saúde humana [7–9], pois são compostos potencialmente cancerígenos e podem causar intoxicação quando ingeridos, inalados ou em contato dérmico com doses muito altas [10,11]. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) identificou 16 HPAs como sendo perigos prioritários, sendo o Naf um deles desde 2000, devido aos seus efeitos carcinogênicos significativos, que representam um problema tanto para o meio ambiente quanto para a saúde ocupacional [12].

Esses fatos têm despertado o interesse de pesquisadores em desenvolver metodologias para determinações desses compostos (BTX e HPAs) em amostras ambientais [6,13–17]. Nesse contexto, a água é considerada uma matriz de interesse para a determinação dessas moléculas, devido aos problemas ambientais de saúde causados por eles (BTX e HPAs) [10]. Existe, portanto, uma grande necessidade de desenvolvimento de métodos analíticos eficientes e confiáveis para identificação e quantificação dessas moléculas em águas subterrâneas e águas residuais [9,18].

Neste estudo, foi desenvolvido diferentes sensores eletroquímicos, dentre eles: AuNP/RGO-ECV, obtido por eletrodeposição, garantindo assim o controle da espessura do sensor, sua reprodutibilidade e estabilidade, para a determinação simultânea de BTX em águas residuais provenientes de caixas separadoras de postos de combustível. Além disso, os nanocompósitos MWCNTs-MnO_2 têm sido aplicados em muitos campos e sua aplicação como adsorvente para HPAs também foi estudada por MA *et al.* [19]. Portanto, esse compósito também pode ser combinado e configurado como um sensor eletroquímico para HPAs. Nesse sentido, o presente trabalho apresenta um eletrodo de carbono vítreo modificado com o nanocompósito Mn_xO_y/MWCNT, como um novo sensor eletroquímico para Naf.

1.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolvimento de sensores eletroquímicos para determinação de moléculas orgânicas, tais como, benzeno, tolueno, xileno (BTX) e naftaleno, baseado em eletrodos modificados com nanomateriais.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar os nanomateriais Mn_xO_y/MWCNT e AuNP/RGO para modificação do eletrodo de carbono vítreo (ECV);

Caracterizar os nanomateriais através dos métodos de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET);

Estudar o comportamento eletroquímico dos sensores eletroquímicos através das técnicas de voltametria cíclica (VC), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e voltametria de pulso diferencial (VPD);

Otimizar as condições e os parâmetros de solução como pH e o eletrólito suporte visando a melhor resposta eletroquímica e analítica;

Aplicar o método desenvolvido na determinação dos analitos (BTX e Naf) em amostras reais de água oriunda de postos de combustíveis (água de poço e de caixa separadora);

Validar, estatisticamente, os resultados obtidos quanto à precisão, exatidão, limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ);

Estudar possíveis interferentes dos procedimentos; estabilidade das medidas eletroquímicas e precisão e exatidão dos métodos.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. BTX

Os hidrocarbonetos monoaromáticos são compostos voláteis que possuem um anel aromático condensado e são constituídos por átomos de carbono e hidrogênio. Esses compostos são de extrema importância do ponto de vista ambiental devido à sua alta mobilidade e toxicidade [20].

Os BTX são hidrocarbonetos oriundos da contaminação por combustíveis líquidos derivados de petróleo. Esses compostos são considerados de maior mobilidade no meio ambiente, podendo ser rapidamente transportados através do solo e da água subterrânea devido à sua volatilidade e solubilidade [21,22]. A mobilidade dos hidrocarbonetos monoaromáticos no solo, na água e no ar depende de suas características físico-químicas, como peso molecular, solubilidade, polaridade, densidade e coeficientes de distribuição [23,24].

A International Agency for Research on Cancer (Agência Internacional de Pesquisa do Câncer, da Organização Mundial da Saúde) e o National Institute for Ocupational Safety and Health (Agência Norte-Americana de Saúde e Segurança Ocupacional) incluem os BTX em suas listas de produtos cancerígenos e mutagênicos. Os efeitos dos BTX são rápidos e podem conduzir a envenenamento severo. Os efeitos tóxicos resultantes são similares àqueles causado pelo etanol, provocando, inicialmente, euforia, perda de inibição e alucinações, seguidas por letargia e outros efeitos depressores do sistema nervoso central [25].

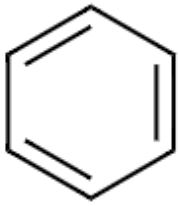
No Brasil, os valores máximos estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA Nº 430/2011) para lançamento de efluentes em corpos hídricos são de 1,2 mg L^{-1} (15,4 μM), 1,2 mg L^{-1} (13,0 μM) e 1,6 mg L^{-1} (15,1 μM) para BTX, respectivamente [26]. No que diz respeito ao gerenciamento e descarte de água de processo ou produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, a legislação brasileira estabelece uma concentração média aritmética mensal de 29 mg L^{-1}, com valor máximo de 42 mg L^{-1} de graxa e óleo [27]. Em outros países, os limites estabelecidos de óleos e graxas totais estão entre 15 mg L^{-1} e 50 mg L^{-1}, nos Estados Unidos estabelece-se 29 mg L^{-1} [28,29], enquanto no Reino Unido adota-se um limite mensal de 30 mg L^{-1} [30].

2.1.1. Benzeno

O benzeno, representado na Figura 1, é uma substância incolor com odor agradável [31,32]. A Tabela 1 estão apresentadas algumas de suas propriedades. É conhecido como carcinógeno humano. É muito utilizado na indústria e serve principalmente para a produção de

outros produtos químicos, incluindo plásticos, borracha, corantes, medicamentos, lubrificantes, inseticidas, e solvente industrial [33].

Figura 1 - Representação esquemática da molécula de benzeno.



Fonte: próprio autor.

A exposição elevada de benzeno afeta o sangue e os órgãos hematopoiéticos, podendo desencadear o desenvolvimento de leucemia, como resultado da exposição a altas concentrações [34]. A Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais (ACGIH) estabeleceu o valor-limite limiar (TLV) de 0,5 mg L^{-1} para benzeno para 8 h de exposição [35].

Tabela 1 - Propriedades do benzeno

Fórmula molecular	C_6H_6
Massa molecular	78,1 g mol^{-1}
Ponto de fusão [36]	5,5 ^oC
Ponto de Ebulição [36]	80,1 ^oC
Solubilidade [37]	1,8 g/L
Polaridade [37]	Apolar
Densidade [31]	0,88 g/cm^3

O benzeno pode ser encontrado no ar, na água e no solo. As principais fontes de intoxicação são a inalação de vapores (via respiratória), a ingestão digestiva e a absorção cutânea. A intoxicação aguda afeta diretamente o sistema nervoso central. Quando a intoxicação é crônica, o benzeno fica retido na medula óssea (40 %), no fígado (43 %) e tecidos adiposos (10 %) [38]. Os efeitos hemotóxicos (incluindo imunotóxicos), genotóxicos e carcinogênicos (ou seja, leucemogênicos), são estabelecidos devido à alta exposição ao benzeno [39]. Surge, então, a necessidade de estudos para o desenvolvimento de métodos voltados para determinação de benzeno no meio ambiente, com o intuito de evitar a exposição dos seres vivos a altas concentrações desse composto.

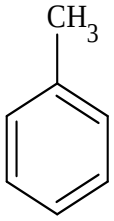
2.1.2. Tolueno

Na Tabela 2, temos algumas propriedades do tolueno, sendo este uma substância incolor com um odor aromático único [40]. Na Figura 2, temos a representação da molécula de tolueno. O tolueno é amplamente utilizado como solvente orgânico e na produção de muitos produtos industriais. Afeta fortemente o sistema nervoso e pode induzir distúrbios funcionais, assim como, problemas de equilíbrio, visão, audição e fala. Além disso, o composto pode causar danos aos rins, ao fígado e ao sistema nervoso central [41]. Por outro lado, em relação às aplicações, o tolueno também pode ser considerado um biomarcador de câncer muito importante [42].

Tabela 2 - Propriedades do tolueno.

Fórmula molecular	$C_6H_5CH_3$
Massa molecular	92,14 g mol^{-1}
Ponto de fusão [43]	-95 ºC
Ponto de Ebulição [43]	110,6 ºC
Solubilidade [37]	0,53 g/L
Polaridade [44]	Apolar
Densidade [43]	0,87 g/cm^3

Figura 2 - Representação esquemática da molécula de tolueno.



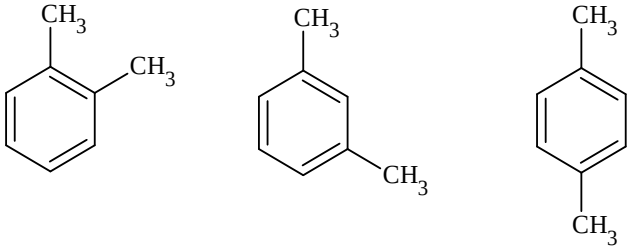
Fonte: próprio autor.

2.1.3. Xileno

O xileno é um hidrocarboneto aromático tóxico, incolor e com cheiro doce. A exposição ao xileno causa irritação nos olhos, nariz, garganta e sistema gastrointestinal [45]. A inalação em concentrações acima de 50 mg L^{-1} pode resultar em dor de cabeça, tontura, fadiga, tremores, falta de coordenação, problemas respiratórios, cardiovasculares e renais [46]. A exposição a xileno a 200 mg L^{-1} ou mais pode irritar os pulmões, causando dor no peito e falta de ar. Em caso de superexposição em espaço confinado pode resultar em edema pulmonar, uma condição potencialmente fatal em que os pulmões se enchem de líquido [47].

Suspeita-se que o xileno pode ser cancerígeno, o que pode levar à leucemia por exposição prolongada [48]. O xileno existe em isômeros; orto-, meta- e para- xileno. Esses isômeros têm a mesma fórmula química, C_8H_{10} (Figura 3). Na Tabela 3 traz algumas propriedades do xileno. A diferença entre três isômeros é a posição dos grupos metil ($-CH_3$) no anel aromático. Entre os diferentes isômeros, o p-xileno tem as maiores aplicações industriais, sendo usado principalmente em produção de poliésteres.

Figura 3 - Representação esquemática da molécula de xileno.



Fonte: próprio autor.

Tabela 3 - Propriedades do xileno.

Fórmula molecular	C_8H_{10}
Massa molecular	106,16 g mol^{-1}
Ponto de fusão [49]	-25,2 ºC
Ponto de Ebulição [49]	144,4 ºC
Solubilidade [37]	0,16 - 0,18 g/L
Polaridade [50]	Apolar
Densidade [49]	0,88 g/cm^3

Pesquisas recentes mostram que o xileno pode afetar significativamente a saúde da mulher, podendo causar distúrbios menstruais. A alteração desses padrões pode ser utilizada para a predição do estado interno da função endócrina e pode estar ligada a outras doenças crônicas, como o câncer de mama [51].

2.2. HPAs

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) constituem uma família de compostos caracterizada por possuírem 2 ou mais anéis aromáticos condensados. Estas substâncias, bem como seus derivados nitratos e oxigenados, têm ampla distribuição e são encontrados como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais [52].

Os HPAs são produtos primários de processos de combustão incompleta em diferentes temperaturas e consistem em moléculas com 2 a 6 anéis aromáticos. Com base no peso

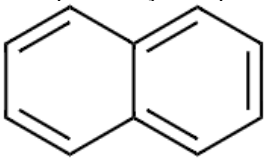
molecular, Os HPAs podem ser divididos em dois grupos: aqueles com baixos pesos moleculares, que possuem dois ou três anéis aromáticos, e os de alto peso molecular, compostos por quatro a seis ou sete anéis aromáticos [53,54].

Os HPAs podem ser formados pela combustão incompleta de substâncias contendo carbono e hidrogênio, como petróleo bruto, carvão e alcatrão de madeira [3,55]. Alguns HPAs são considerados perigosos para a saúde humana [7–9], pois são compostos potencialmente cancerígenos e podem causar intoxicação quando ingeridos, inalados ou em contato dérmico com doses muito altas [10,11]. Consequentemente, HPAs são monitorados em todo o mundo em várias matrizes ambientais [56]. Eles podem ser encontrados em diferentes ecossistemas, como ar, solo ou água, causados principalmente devido à industrialização, urbanização, combustão incompleta de combustíveis fósseis (carvão, diesel e óleo) e outros materiais orgânicos [57].

2.2.1. Naftaleno (Naf)

O Naf com fórmula molecular $C_{10}H_8$ (Figura 4), popularmente conhecido como naftalina, é um dos HPAs estudados, sendo um sólido cristalino em forma de lâminas, de cor branca, com odor característico. Na Tabela 4 apresenta algumas características químicas do Naf [58,59].

Figura 4 - Representação esquemática da molécula de Naf.



Fonte: próprio autor.

O Naf é encontrado como constituinte do diesel, combustível de aviação, corantes têxteis, produtos de consumo, pesticidas, plastificantes e agentes de curtimento. Portanto, onipresentes em muitos ecossistemas [55,60–62].

Tabela 4 - Propriedades do Naf.

Fórmula molecular	$C_{10}H_8$
Massa molecular	128,16 g mol^{-1}
Ponto de fusão [58]	80,2 ºC
Ponto de Ebulição [58]	218 ºC
Solubilidade [59]	31,7 mg L^{-1}
Polaridade [63]	Apolar
Densidade [58]	1,16 g cm^{-3}

A legislação brasileira na resolução CONAMA n° 460/2013 [64], estabelece o valor máximo permitido de Naf em águas subterrâneas como 140 μg L^{-1} (1,1 μM). A EPA considera que o nível máximo permitido para esses contaminantes na água potável é de 0,2 μg L^{-1} (0,0016 μM) [65]. Por sua vez, a EU estabelece um valor máximo de 2,0 μg L^{-1} (0,016 μM) para o Naf em águas superficiais interiores, conforme a diretiva 2013/39/EU [66].

2.3. MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE BTX E HPAs

Diversos métodos têm sido estudados para a determinação simultânea de BTX e HPAs, geralmente utilizando técnicas cromatográficas e espectroscópicas [6,17,67–70]. Os métodos de quantificação incluem cromatografia gasosa (GC) acoplada a vários detectores, como espectrometria de massa (MS), detectores de ionização de chama (FID) e detecção de descarga de ionização por barreira (BID), cromatografia líquida (LC) acoplada a detector de arranjo de diodos (DAD) e sensor detector [4,71,72]. Alguns estudos têm relatado o uso de métodos UV, Raman e IR diretamente em fases sólidas, para a detecção de poluentes orgânicos [6,67,73].

Embora as técnicas cromatográficas sejam eficientes, elas apresentam algumas limitações operacionais, como o alto custo, necessidade de técnicos especializados e uso de instrumentação volumosa, o que dificulta o monitoramento em campo. Em contrapartida, diferentes estudos têm explorado o uso de óxidos metálicos como: TiO_2, Co_3O_4, WO_3, ZnO, Cr_2O_3, SnO_2, entre outros eles têm sido utilizados como sensores para a determinação individual ou simultânea dos vapores de benzeno, tolueno e xileno [74–80]. Além disso, nanopartículas de Fe_3O_4, SnO_2, TiO_2, MnO, ZrO_2, WO_3, e ZnO, têm sido estudados como materiais para determinação de HPAs [81,82].

2.4. SENSORES ELETROQUÍMICOS PARA DETERMINAÇÃO DE BTX E HPAs

Os métodos eletroquímicos são considerados na literatura como boa alternativa para determinação de diferentes moléculas orgânicas devido ao seu baixo custo e fácil manuseio,

resultando em economia de tempo e custo, quando comparado com técnicas cromatográficas e espectroscópicas [83–85].

Diferentes sensores eletroquímicos foram desenvolvidos para análise de BTX e seus derivados de acordo com a literatura [86–91]. BEHI *et al.* [92] estudaram aplicação do óxido de grafeno e nanopartículas de óxido de estanho (SnO_2) ou óxido de tungstênio (WO_3) como sensores para detecção de vapores BTX. ZHANG *et al.* [93] avaliaram a determinação simultânea de isômeros de dihidroxibenzeno com eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica mesoporosa SBA-15 funcionalizada. Os resultados obtidos por estes autores indicaram que o sensor proposto pode ser aplicado à determinação simultânea de isômeros de dihidroxibenzeno em misturas sem separações químicas ou físicas prévias.

Segundo SEKHAR e SUBRAMANIYA [94], três sensores eletroquímicos, LSCO/YSZ/Pt, ITO/YSZ/LSCO e Au/YSZ/Pt, foram utilizados para a determinação de vapores de BTX; o eletrodo de cromita de lantânio dopado com estrôncio ($La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$, abreviado como LSCO) e eletrodo de Pt com eletrólito de zircônia estabilizada com ítrio (LSCO/YSZ/Pt) foram considerados mais adequados para detectar BTX em tempo real. BOHLI *et al.* [95] fabricaram um sensor para determinação de benzeno e tolueno à temperatura ambiente baseado em nanotubos de carbono de parede múltiplas (MWCNTs) decorados com nanopartículas de ouro e funcionalizados com uma monocamada automontada de tiol de cadeia longa, 1-hexadecanotiol (HDT); O sensor a vapor mostrou-se eficiente para determinação de BT.

Biossensores também foram utilizados para a determinação de BTX em amostras de água, os quais apresentaram-se eficientes para determinação de BTX [96,97]. Um biossensor preparado com nanotubos de carbono (MWCNT) baseado em purina foi desenvolvido por imobilização de nucleosídeos de purina e utilizado para detecção eletroquímica de benzeno e seus derivados mono-, di- e polissubstituídos, com potencial aplicação em amostra de água [98].

Realizando ampla pesquisa bibliográfica nas principais bases de dados *Scopus* e *Web of Science* para determinação eletroquímica simultânea de BTX, encontrou-se apenas o trabalho utilizando eletrodo de diamante dopado com boro tratado catodicamente [13]. Recentemente, foi desenvolvido um trabalho para determinação individual do BTX em amostras de solo e água oriunda de postos de combustível, utilizando o sensor ECV/Fe_2O_3/MWCNT-COOH [99], no entanto ainda não está publicado nas bases de dados citadas acima.

Diferentes trabalhos utilizando sensores eletroquímicos têm sido desenvolvidos para determinação de HPAs como alternativa aos métodos usuais, proporcionando novos caminhos em termos de baixo custo e determinação rápida [100]. MEDINA-CASTILLO *et al.* [101] desenvolveram um sensor Fe_3O_4-MIPs para determinação de pireno; LI e QU [102] estudaram a determinação de antraceno através da estrutura CA[n]@SiO_2@CdTe. Os autores TOLEDO

et al. [103] determinaram o Naf por meio da modificação de PANI/SiO_2 utilizando eletrodo de silício macroporoso. Os autores MUÑOZ *et al.* [104] utilizando a EIE realizaram o estudo da determinação de Naf, antraceno, pireno e fluoranteno, obtendo bons resultados por meio da ancoragem covalente desses HPAs em uma superfície de eletrodo de óxido de índio e estanho por meio de monocamadas automontadas. Nanocompósitos baseados em MWCNT-MnO_2 têm sido aplicados em muitos campos, incluindo seu aproveitamento como adsorvente para HPAs [19]. O interesse em MO_xNP é justificado por não ser tóxico, alta estabilidade, alta atividade eletrocatalítica, grande área superficial e baixo custo [82,105].

Devido à descarga contínua de HPAs no meio ambiente de origem antropogênica, é crucial desenvolver métodos sensíveis para o monitoramento desses compostos e seus derivados, considerando seus potenciais efeitos nocivos à saúde humana. A área de desenvolvimento de sensores eletroquímicos está em constante evolução, facilitando a análise de HPAs em diferentes matrizes complexas [100].

2.5. MATERIAIS DERIVADOS DE CARBONO

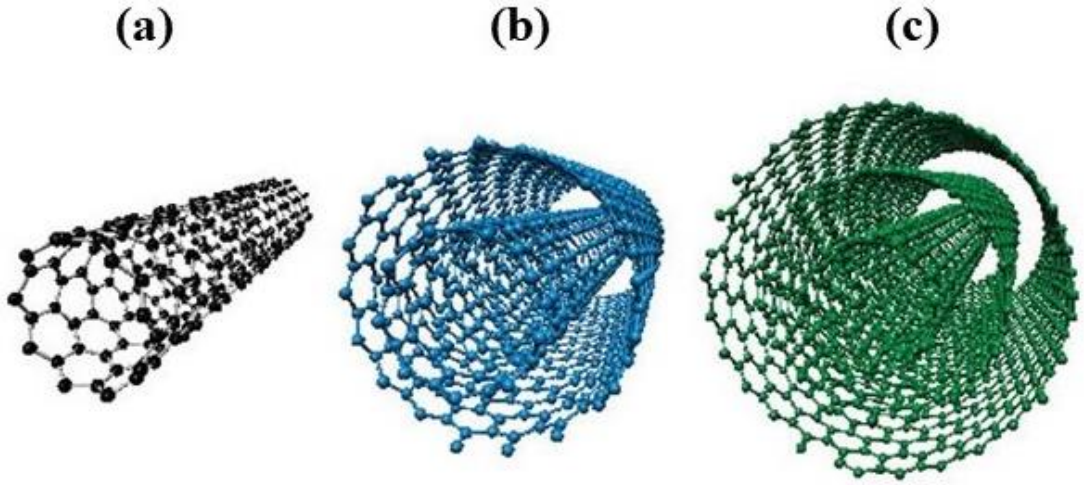
O carbono é um substrato amplamente utilizado na área da eletroanalítica devido à sua flexibilidade e robustez. Diferentes formas de carbono, como carbono vítreo, pasta de carbono, fibra de carbono e nanotubos de carbono, são utilizadas como materiais de eletrodo, pois aumentam a cinética de transferência de carga nos eletrodos e interfaces eletrolíticas [106]. O carbono vítreo, em particular, oferece uma reatividade eletroquímica atraente, baixa porosidade e boa rigidez mecânica, o que resulta em uma superfície reprodutível [107,108].

A descoberta dos nanotubos de carbonos (CNTs) por IIJIMA [109] em 1991, impulsionou a pesquisa científica global e a atenção tecnológica com a esperança de revolucionar várias fronteiras no campo da nanotecnologia [110]. Com base em suas técnicas de síntese, os CNTs são classificados em três tipos: (a) nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs, do inglês “single-wall carbon nanotubes”), que podem ser imaginados como uma folha de grafite com espessura de átomo único (grafeno enrolado em um cilindro e coberto por um hemisfério de fulereno); (b) nanotubos de carbono de parede dupla (DWCNTs, do inglês “double-walled carbon nanotubes”), que são nanoestruturas coaxiais composto, precisamente, por dois SWCNTs, um aninhado ao outro; (c) nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), que podem ser considerados como nanotubos dentro de nanotubos [111]. A Figura 5 contém representações dos diferentes CNTs.

Os SWCNTs e MWCNTs têm recebido atenção crescente devido às suas propriedades únicas, como alta condutividade elétrica, excelente resistência mecânica, baixa densidade (~ 2 g/cm^3), alta capacidade térmica, alto ponto de fusão, alta área superficial (~1000 m^2/g),

notáveis propriedades biológicas, alta resistência à corrosão e propriedades ópticas únicas [112].

Figura 5 - Nanotubos (a) parede simples (SWCNT), (b) nanotubo de carbono de parede dupla (DWCNT) e (c) parede múltipla (MWCNT).



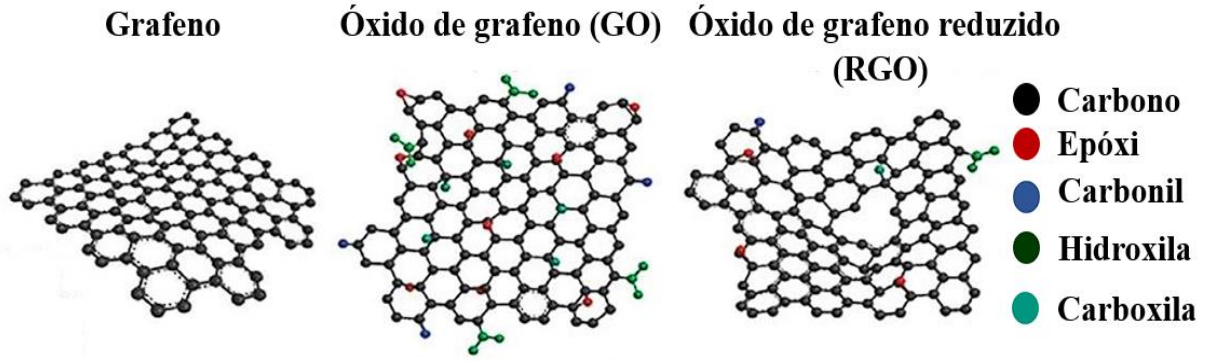
Fonte: adaptada KIMPFBECK [113].

Os pesquisadores melhoraram a sensibilidade e a seletividade dos sensores eletroquímicos modificando-os com diferentes materiais [114–117]. Dentre os materiais estudados, o grafeno tem ganhado considerável relevância devido a sua durabilidade, flexibilidade, leveza e propriedades como excelente condutividade elétrica e alta capacitância [118]. O óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (RGO) são provenientes do grafeno, sendo GO a forma oxidada e RGO a forma reduzida. A introdução de grupos funcionais oxigenados faz com que o GO apresente vantagens em relação ao grafeno no que diz respeito a funcionalização do material. Os grupos funcionais presentes no GO proporcionam alta estabilidade coloidal em água, juntamente com propriedades ópticas e mecânicas únicas. Além disso, suas propriedades podem ser melhoradas usando ferramentas de Engenharia Química [119].

Apesar dos benefícios proporcionados pelos grupos oxigenados presentes no GO, tornando-o interessante para modificação dos eletrodos, ele acaba se tornando um isolamento elétrico, ao contrário do grafeno, que possui apenas carbonos sp^2 conjugados em sua estrutura. O GO apresenta defeitos causados pela inserção dos grupos funcionais oxigenados, que interrompem a conjugação devido ao surgimento de carbonos sp^3, resultando na perda da condutividade elétrica. Para resolver esse problema é realizada a redução do GO para óxido de grafeno reduzido (RGO), na qual remove grande parte dos grupos oxigenados da estrutura do GO, como ilustrado na Figura 6. O RGO pode ser obtido por redução química, eletroquímica, termo-eletroquímica ou fototérmica [120,121]. Devido às suas excelentes propriedades como

condutividade, estabilidade térmica e química, além de sua grande área superficial específica e altas propriedades mecânicas, o RGO tem sido amplamente utilizado em diversos estudos, inclusive como sensores [122,123].

Figura 6 - Estrutura do grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.



Fonte: adaptada AHMED *et al.* [119].

2.6. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E ÓXIDOS METÁLICOS (MO_x)

As nanopartículas metálicas de metais nobres possuem excelente desempenho eletroquímico, bem como alta condutividade elétrica, sendo consideradas ideais para aplicações em sensores eletroquímicos [68]. Essas partículas auxiliam na alta transferência de elétrons devido ao seu pequeno tamanho e à grande relação superfície/volume [124,125]. Entre as nanopartículas de metais nobres, as AuNP têm sido amplamente utilizadas para aumentar a condutividade e acelerar a transferência de carga [126]. Esses fatores contribuem para uma melhor resposta eletroquímica do sensor em termos de corrente, tornando as AuNP um material ideal para diversas aplicações, como sensores químicos e biológicos [126,127].

As nanopartículas AuNP podem ser obtidas por diferentes métodos: sonoquímico, térmico, eletroquímico, redução química, ablação por laser pulsado, turkevich, mediação por sementes, crescimento de sementes, redução intramolecular, irradiação γ, síntese verde, mediação sol-luz, foto-irradiação, irradiação de micro-ondas e biossíntese [128–131]. Dentre esses métodos, a eletrodeposição por diferentes técnicas eletroquímicas, como cronoamperometria, voltametria cíclica e pulso duplo potenciométrico, têm sido bastante utilizadas, para obter um controle ideal e regular da morfologia e densidade das AuNP na superfície do ECV [132,133].

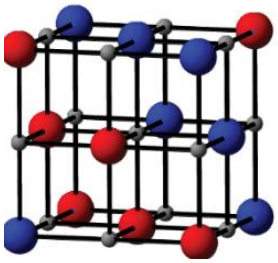
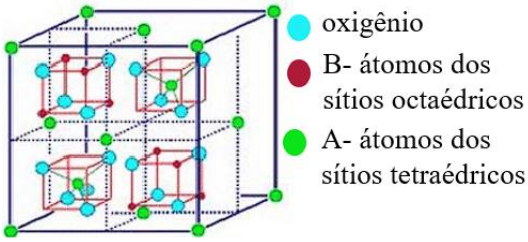
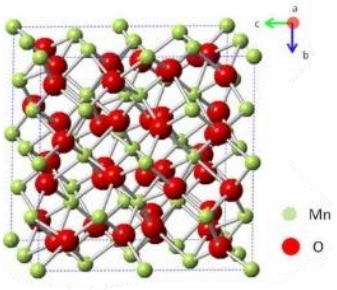
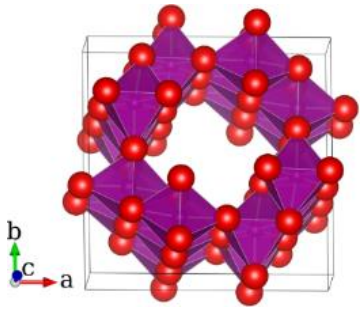
As nanopartículas de óxido metálico (MO_xNP) são materiais dinâmicos com diversas aplicações na área científica. Curiosamente, os óxidos unidimensionais apresentam características distintas, como estabilidade química e térmica, tamanho/morfologia controladas, baixo custo e rápida comunicação eletrônica [134]. Nanopartículas de Fe_3O_4, SnO_2, TiO_2, MnO,

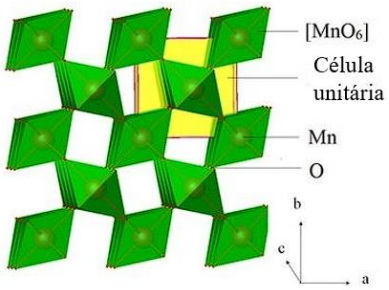
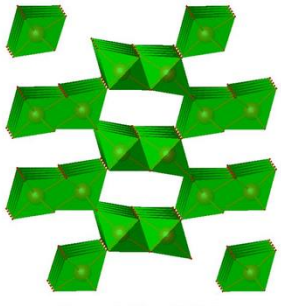
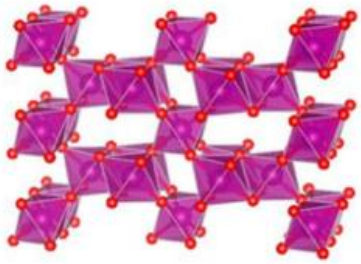
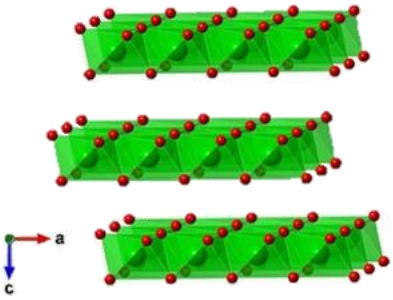
ZrO_2, WO_3 e ZnO foram relatadas como materiais para a detecção HPAs [81,82]. Além disso, a literatura relata que os óxidos metálicos (MO_x) combinados com nanotubos de carbono têm propriedades superiores quando comparados aos seus homólogos básicos, superando assim possíveis limitações eletroquímicas devido à sua alta taxa de transferência de elétrons, estabilidade química a longo prazo, maior área superficial e alta resistência mecânica [135–137].

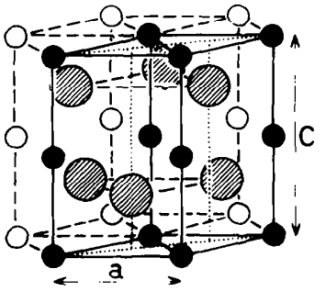
Dentre os diferentes óxidos apresentados, o óxido de manganês (Mn_xO_y) tem excelente desempenho eletroquímico, bastante abundante e de baixo custo [138]. O Mn_xO_y pode ser obtido por diferentes métodos: eletrodeposição, coprecipitação, hidrotérmico, sol-gel e outros [139]. O método sol-gel é muito utilizado na fabricação de nanoestruturas de MO_x e consiste basicamente na conversão do precursor em uma forma coloidal (sol), seguido pela geleificação da mistura de reação. A fase de geleificação reúne fases sólidas e líquidas; a separação de fases ocorre por processo de sedimentação ou centrifugação. A secagem da amostra por processos de sinterização, densificação ou crescimento de grãos leva à formação do produto final estável. O método sintético sol-gel é um dos métodos proeminentes que tem sido amplamente utilizado por pesquisadores para a síntese de MO_x [140,141]. O sol-gel se destaca devido às suas características de redução de temperatura e tempo do processo, permitindo amplas aplicações, filmes de óxido com morfologia de superfície lisa e mínimos defeitos locais [142].

Por ser um metal de transição, o manganês pode existir com uma variedade de óxidos estáveis: MnO, Mn_3O_4, Mn_2O_3, MnO_2, e cristalizam em diferentes estruturas cristalina, conforme mostrado na Tabela 5. O Mn_xO_y, com múltiplos estados de valência de Mn e diferentes estruturas cristalinas, é considerado um material promissor para ser combinado com grafeno ou nanotubo, resultando em eletrodos de alto desempenho com alta capacidade teórica de armazenamento, alta atividade eletrocatalítica, excelente estabilidade química, baixo custo, ecologicamente correto e abundância de recursos [138,143–145].

Tabela 5 - Estrutura cristalina do óxido de manganês [137].

Tipo	Estrutura cristalina	Descrição
MnO [146]	Sal-gema  Os átomos cinzas são oxigênio e os azuis ou vermelhos são átomos de manganês de spin oposto	Rede cúbica de face centrada (FCC) com uma coordenação octaédrica 6:6.
Mn_3O_4 [147]	Espinélio tetragonal 	Os cátions metálicos ocupam 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos e existem 32 ânions de oxigênio na célula unitária FCC.
Mn_2O_3 [148] (bixbita)	Cúbico de corpo centrado 	Célula unitária cúbica de corpo centrada (BCC) com 16 unidades de fórmula por célula unitária.
α-MnO_2 (psilomelana) [149]	Monoclínica  As esferas pequenas (vermelhas) são de oxigênio e as grandes (roxas) de manganês	Reticulação de cadeias duplas ou triplas dos [MnO_6] octaedros, resultando em túneis bidimensionais dentro da rede.

	estão dentro dos octaedros aproximados de MnO_6 indicados.	
β-MnO_2 (pirolusita) [150]	Estrutura de rutilo 	Estrutura do rutilo com uma cadeia infinita de $[MnO_6]$ octaedros compartilhando arestas opostas; cada corrente é enlaçada com quatro correntes semelhantes.
β-MnO_2 (ramsdelita) [150]	Pbnm 	Intimamente relacionado ao rutilo, exceto que as cadeias simples de octaedros que compartilham arestas são substituídas por cadeias duplas.
γ-MnO_2 (nsutite)	nsutite 	Um crescimento irregular de camadas de pirolusita e ramsdelita. η-MnO_2 é diferente do γ-MnO_2 apenas no tamanho do cristalito e na concentração de microdomínios de pirolusita dentro da matriz ramsdelita.
η-MnO_2		
δ-MnO_2 (filomangnatos) [151]	Birnessita 	Estrutura em camadas, contendo lâminas bidimensionais infinitas de octaedros $[MnO_6]$ com arestas compartilhadas.

	A célula do tipo NiAs	
ε-MnO_2 [152]	 Pequenos círculos representam átomos de metal e grandes círculos correspondem a elementos não metálicos.	Empacotamento hexagonal de ânions, com Mn^{4+} estatisticamente distribuído em metade dos interstícios octaédricos disponíveis.

2.7. REGIME DE ÁGUAS EM POSTOS DE COMBUSTÍVEIS

O regime de águas em postos de combustíveis envolve aspectos técnicos e legais, pois os postos devem garantir a qualidade e a quantidade da água utilizada no estabelecimento para evitar a contaminação dos recursos hídricos por possíveis incidentes, como vazamentos ou descargas de derivados de petróleo e outros combustíveis.

A Resolução CONAMA nº 273, de 29 de novembro de 2000 [153] é a que dispõe sobre a instalação de sistemas de armazenamento de derivados de petróleo e outros combustíveis, estabelece os requisitos mínimos para o licenciamento ambiental dos postos, as normas técnicas para o projeto, construção, operação e manutenção dos sistemas, as medidas de prevenção e controle da poluição, as responsabilidades dos agentes envolvidos e as penalidades em caso de infração.

Os postos de combustíveis podem interferir no meio ambiente de forma contínua, podendo contaminar o solo, águas subterrâneas, rios, bem como interferir na qualidade do ar na região. Nesse sentindo, é importante obedecer às normas da ABNT para evitar impactos ambientais severos [154].

Para evitar problemas relacionados a contaminação, oriunda de possíveis derramamentos de combustíveis no posto de combustível, utiliza-se em volta da área de abastecimento de veículos calhas do sistema de drenagem que por sua vez levam, para caixa separadora de água e óleo (SAO), todo derramamento de substância existente na área das bombas abastecedoras [154]. As águas provenientes de caixas separadoras de postos de combustíveis são efluentes oleosos que podem causar sérios danos ao meio ambiente se não forem tratados adequadamente. O descarte inadequado dessas águas pode causar a contaminação dos lençóis freáticos, dos corpos d'água, do solo e do ar. É importante destacar

que a SAO não deverá coletar águas pluviais: esta água deverá ser direcionada diretamente para rede apropriada, uma vez que a SAO não é dimensionada para este fim [37].

A norma ABNT NBR 14605-2/2010 recomenda a utilização de SAO para que a água devolvida ao meio ambiente esteja livre de poluentes advindos de combustíveis. Para evitar problemas com derramamento de efluentes, é importante que os postos de combustíveis tenham instaladas a SAO de acordo com as normas ambientais. Sua principal finalidade é coletar e tratar resíduos oleosos, sólidos e sedimentos oriundos de lavagens e serviços de limpeza ocorridos no posto de combustível, permitindo que a água seja descartada de forma adequada, dentro dos limites estabelecidos pela resolução CONAMA 430/2011 [26].

O consumo de água subterrânea tem crescido em decorrência do aumento das quantidades de perfuração de poços por ano no Brasil. Sendo assim, de acordo com a Lei Federal 9.433/1997 é importante o monitoramento da qualidade das águas subterrâneas, tendo como uma das etapas o controle das fontes poluidoras [155]. Sendo os postos de combustíveis uma fonte poluidora complexa que dependendo do entorno do ambiente pode receber classificação de 0 a 3 de acordo com a norma ABNT NBR 137886/2005 (Tabela 6). A resolução CONAMA n° 460/2013 [64], estabelece o valor máximo permitido de derivados do petróleo em águas subterrâneas.

Tabela 6 - Classificação do posto de combustível conforme o ambiente do entorno.

Classe 0	Não possuir nenhum dos fatores de agravamento das classes seguintes.
Classe 1	Rede de drenagem de águas pluviais Rede subterrânea de serviços (água, esgoto, telefone, energia elétrica etc.). Fossa em áreas urbanas Edifício multifamiliar, até quatro andares.
Classe 2	Identificar poço de água, artesiano ou não, para consumo doméstico e presença de escola e hospital.
Classe 3	Identificar a preocupação com a água do subsolo utilizada para abastecimento público da cidade (independentemente do perímetro de 100 m), corpos naturais superficiais de água destinadas a abastecimento doméstico, proteção das comunidades aquáticas, presença de edificação residencial, comercial ou industrial.

Fonte: ABNT 3786:2005, adaptado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. REAGENTES

Todos os produtos químicos utilizados neste trabalho são de grau analítico e foram preparados com água deionizada (resistividade: ≥ 18,2 MΩ cm), purificada por um sistema Milli-Q (Millipore Inc., EUA). Cloreto de manganês (II) tetra-hidratado, acetonitrila, etileno glicol, ácido bórico, perclorato de sódio monohidratado, hidróxido de sódio, antraceno, benzeno, dimetilformamida foram obtidos da Merck (Merck, Alemanha).

Naftaleno (Supelco, EUA), tolueno, resorcinol (Synth, Brasil), xileno (Neon, Brasil). Nanotubo de carbono de paredes múltiplas funcionalizado com grupos (-COOH) (DropSend, S.L, Espanha). Ácido sulfúrico, ácido acético, ácido fosfórico e nafion®, ferricianeto de potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$), cloreto de potássio, sulfato de sódio, pirocatecol, p-benzoquinona, pireno, etanol, ácido cloroáurico e suspensão de óxido de grafeno (GO) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich, EUA).

A solução padrão de chumbo, potássio e magnésio (na concentração de 1000 mg L^{-1} em 2 a 5 % HNO_3, embalagem de 125 mL, incerteza ≃ 0,2 %) foi adquirida do Grupo Química Brasil. Uma solução tampão Britton-Robinson (BR) foi preparada misturando soluções de ácido fosfórico, ácido acético, ácido bórico e perclorato de sódio na concentração de 0,1 mol L^{-1}. O pH foi ajustado pela adição de solução de hidróxido de sódio (2,0 mol L^{-1}). A solução estoque de naftaleno foi preparada em água: acetonitrila 1:1 (v:v). A solução estoque $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} de benzeno, tolueno e xileno foi preparada em água ultrapura com 20 % (v:v) de acetonitrila.

3.2. EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando o potenciostato Metrohm-Autolab modelo PGSTAT 302 acoplado ao microcomputador controlado pelo software NOVA 2.1. Na Figura 7, temos um sistema eletroquímico constituído por uma célula eletroquímica convencional confeccionada em vidro transparente, tampa de teflon, com capacidade de 20 mL, contendo três eletrodos: eletrodo de trabalho (ECV, BASi MF2052, A_{geom} = 0,07 cm^2), auxiliar (fio de platina) e referência (Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L^{-1}). O ajuste do pH foi feito com pHmetro Metrohm 744 (Metrohm, Brasil). Um sistema de banho ultrassônico modelo CD-4820 (Kondentech, Brasil) foi utilizado na sonicação do eletrodo para acelerar a dissolução de soluções salinas. Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente controlada (25 °C).

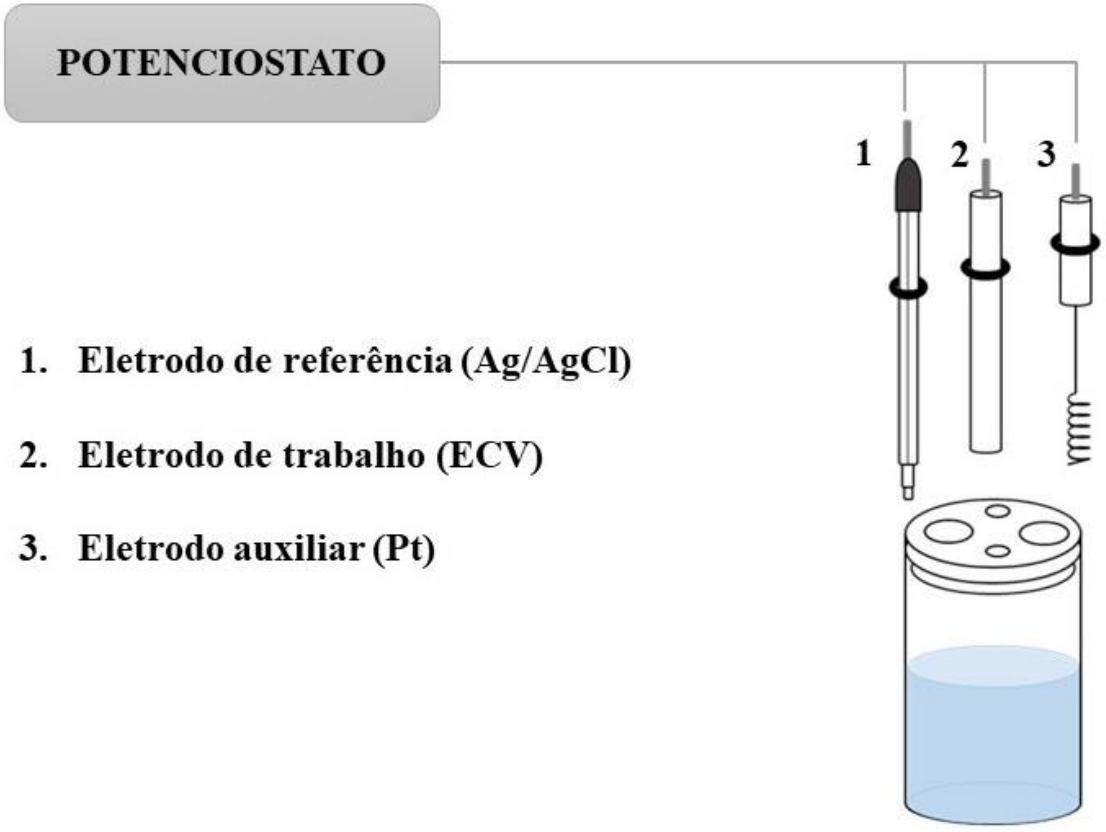
A composição elementar dos nanomateriais foi analisada por meio das seguintes técnicas: Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET; Philips, modelo CM200), Microscopia

Eletrônica de Varredura (MEV), modelo Hitachi TM 3030 acoplado Difração de Raios X por Dispersão de Energia (EDS). Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos materiais sintetizados (Mn_xO_y/MWCNT) foram registrados pelo espectrômetro Shimadzu IR Prestige-21 na região da faixa de comprimento de onda de 400 a 4000 cm^{-1}, desativado e preparado em paletas KBr (1,0%). A caracterização morfológica do óxido de grafeno reduzido (RGO) e das AuNP foram realizadas por MEV (Modelo 7500F, JEOL).

As Análises de difração de raios-X (XRD) foram realizadas usando um difratômetro Bruker D8 Advance com detector Lynxeye, com radiação Cu (Kα = 1,540598 Å) na faixa de ângulo 2θ (10° - 80°). A coleta dos difratogramas foi realizada com passo angular de 0,02º graus e o tempo por passo de 0,3 s. O tamanho médio (*d* nm) dos cristalitos foi avaliado pela aplicação da equação de Scherrer Eq. 1 (Scherrer 1912), onde "*k*" é uma constante com valor de 0,94 para partículas esféricas, "λ" é o comprimento de onda dos Raios X (0,154 nm), "β" é a largura do pico à meia altura analisado, e θ é o ângulo de Bragg.

$$d = \frac{k\,\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Figura 7 - Diagrama esquemático da célula eletroquímica.



Fonte: adaptada, SANTOS [156].

3.3. PROCEDIMENTO DE LIMPEZA DO ECV

O eletrodo ECV foi polido com pó de alumina 0,3 µm em feltro e polido eletroquimicamente por varreduras sucessivas na faixa de potencial entre -0,5 e +1,5 V em 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4, a 0,020 V s^{-1}, até obter as características cíclicas dos voltamogramas para ECV limpo.

3.4. PREPARAÇÃO DO RGO/ECV

A deposição do filme de óxido de grafeno reduzido (RGO) ocorreu por um processo típico relatado na literatura [157,158]. O filme RGO foi preparado por eletrodeposição de uma suspensão de óxido de grafeno (Sigma-Aldrich-USA), sobre superfície do ECV com base em trabalhos anteriores [158]. Parâmetros como concentração da suspensão de óxido de grafeno, potencial aplicado e tempo de deposição foram otimizados de acordo com trabalhos anteriores [158], onde 0,5 mg mL^{-1} de suspensão de óxido de grafeno em 0,1 mol L^{-1} Na_2SO_4 foi eletrodepositado com potencial de -1,5 V durante 500 s. Após a modificação, o eletrodo foi seco à temperatura ambiente.

3.5. OBTENÇÃO DO SENSOR AuNP/RGO-ECV

As nanopartículas de ouro (AuNP) foram eletrodepositadas na superfície do filme RGO/ECV por cronoamperometria, aplicando um potencial de +0,4 V (vs. Ag/AgCl) por 600 s em solução 0,5 mol L^{-1} de H_2SO_4 contendo $6,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} $HAuCl_4$. Após a obtenção do filme de AuNP/RGO ocorreu a passivação em NaOH 0,5 mol L^{-1} por VC com 30 ciclos na faixa de potencial (-0,4 a +0,5 V vs. Ag/AgCl) com velocidade de varredura de 0,050 V s^{-1}. Todo o processo de otimização e caracterização do filme foi realizado em trabalho anterior [158].

3.6. SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE Mn_xO_y E PREPARO DO NANOCOMPÓSITO Mn_xO_y/MWCNT

A síntese das nanopartículas de Mn_xO_y foi realizada pelo método sol-gel. 3g de $MnCl_2.4H_2O$ foram dissolvidos em etileno glicol (50 mL) a 50 °C. A mistura foi aquecida até atingir 80 °C para formar o gel. Em seguida, a solução foi agitada à temperatura ambiente por 2 h e seca em estufa a 150 °C. Posteriormente, foi triturado em almofariz e colocado em mufla a 600 °C por 3 h (taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1}) [141]. O nanocompósito Mn_xO_y/MWCNT foi preparado de acordo com o procedimento relatado na literatura [159]. Primeiramente, o óxido de manganês foi disperso em dimetilformamida e, em seguida, submetido a 30 min de sonicação. Posteriormente, o MWCNT foi adicionado e a mistura foi sonicada por mais 30

minutos. Em seguida, o Mn_xO_y/MWCNT foi colocado sob agitação por 24 horas. Para a separação do nanocompósito, o material foi centrifugado por 30 minutos a 2400 rpm. O sobrenadante foi descartado e o nanocompósito foi lavado várias vezes com água destilada para remover possíveis impurezas e seco em estufa a 50 °C por 1 hora.

3.7. OBTENÇÃO DO SENSOR Mn_xO_y/MWCNT-ECV

O sensor Mn_xO_y/MWCNT-ECV foi confeccionado por meio da modificação do ECV, utilizando uma suspensão contendo 5,0 mg mL^{-1} do nanocompósito (nanopartículas de Mn_xO_y e MWCNT) em água deionizada com 0,5% de nafion®. A mistura foi homogeneizada em banho ultrassônico por 30 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, uma alíquota de 10 µL da suspensão resultante foi gotejada sobre a superfície do ECV e, posteriormente, seca à temperatura ambiente para permitir a evaporação do solvente e obtenção do filme Mn_xO_y/MWCNT-ECV.

3.8. COLETA E PREPARAÇÃO DA AMOSTRA REAL

As amostras de água da caixa separadora e de água subterrânea foram coletadas em diferentes postos de gasolina localizados na cidade de São Luís, estado do Maranhão, Brasil. As amostras foram coletadas em frasco de vidro âmbar previamente limpo com solução de Extran® e seca em estufa a 100 °C por 24 h. Durante a coleta, cada frasco de vidro âmbar contendo a amostra foi mantido em banho de gelo e, posteriormente, levado ao laboratório e armazenado em temperatura controlada (~ 4,0 °C) por um período máximo de 20 dias. As amostras foram previamente filtradas, utilizando um filtro de seringa Filtrilo com membrana de acetato hidrofílico com poro de 0,45 µm e diâmetro de 25 mm. Posteriormente, a amostra foi diluída com solução eletrolítica, o BTX em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, e o Naf em tampão BR pH 1,8, na proporção de 1:1 (v:v) para realização das medidas eletroquímicas por meio da técnica de VPD.

3.9. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando uma célula eletroquímica com 10 mL de eletrólito. A caracterização eletroquímica do AuNP/RGO-ECV foi realizada pelas técnicas VC e EIE, utilizando $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 5,0 × 10^{-3} mol L^{-1}, como eletrólito, sendo este, preparado em KCl 0,1 mol L^{-1} na faixa de potencial de -0,2 V a 0,6 V.

Os VCs, obtidos na presença de BTX, foram realizados na faixa de potencial de 0,0 V a 1,9 V, com uma velocidade de varredura (υ) de 0,050 V s^{-1}. As medidas de EIE foram realizadas

em gaiola de Faraday e registradas em potencial de 0,22 V (vs. Ag/AgCl), na faixa de frequência de 0,1 Hz a 100 kHz.

A caracterização eletroquímica do Mn_xO_y/MWCNT-ECV foi realizada pela técnica VC, em tampão BR pH 1,8, com velocidade de varredura de 0,050 V s^{-1} na faixa de potencial de 0,0 V a 1,6 V. A otimização da quantidade de Mn_xO_y e MWCNT no compósito foi realizada em diferentes proporções (1:1, 2:1, 3:1 e 1:2 m/m) a fim de garantir alta seletividade, robustez e permitir a determinação de baixas concentrações de Naf.

As curvas de calibração foram construídas usando parâmetros de VPD otimizados para os sensores AuNP/RGO-ECV e Mn_xO_y/MWCNT-ECV. Para determinação de BTX, utilizando o sensor AuNP/RGO-ECV, os seguintes parâmetros foram estudados (amplitude de pulso, intervalo de tempo e incremento de potencial). Primeiramente avaliou-se a variação da amplitude (0,010 V – 0,10 V) mantendo fixo o intervalo de tempo (0,5 s) e o incremento de potencial de 0,005 V. Após encontrar a melhor condição em termos de amplitude, foi avaliada a variação do intervalo de tempo (0,1 s – 0,7 s), mantendo os valores fixos de amplitude de pulso e passo de potencial. Por último, foi realizado a otimização do incremento de potencial (0,001 V – 0,007 V), mantendo os parâmetros escolhidos anteriormente fixos.

Para determinação do Naf por meio do sensor Mn_xO_y/MWCNT-ECV, os seguintes parâmetros operacionais da técnica VPD (amplitude de pulso, velocidade de varredura e intervalo de tempo) foram otimizados. Inicialmente, avaliou-se a variação da amplitude (0,010 V – 0,10 V) mantendo fixo a velocidade de varredura (0,050 V s^{-1}) e o intervalo de tempo (0,1 s). Após encontrar a melhor condição em termos de amplitude, foi avaliada a variação da velocidade de varredura (0,010 V s^{-1} – 0,10 V s^{-1}), mantendo os valores fixos de amplitude e intervalo de tempo. Por último, realizou-se a otimização do intervalo de tempo (0,1 s – 0,6 s), mantendo os parâmetros escolhidos anteriormente fixos.

A obtenção das curvas analíticas ocorreu por meio de adições de concentrações conhecidas dos respectivos analitos na célula eletroquímica mantendo o volume de 10 mL de eletrólito, sob condições otimizadas. Os valores dos limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ), assim como o desvio padrão (DP) e a inclinação da curva de calibração (S), foram determinados usando a abordagem estatística clássica baseada nas definições da IUPAC e ACS [40]. Com base nessas definições, a Eq. 2 foi utilizada para calcular os limites LOD e LOQ representados por L, onde o fator *k* assume os valores de 3 e 10, respectivamente.

$$L = k \times (DP/S) \quad (2)$$

As concentrações de BTX e Naf na amostra foram determinadas pelo método de adição padrão. Para realizar o estudo de recuperação, quantidades conhecidas de BTX e Naf foram

adicionadas à amostra original, utilizando a metodologia proposta por BURNS, DANZER e TOWNSHEND [160].

3.10. AVALIAÇÃO DA PRECISÃO DAS MEDIDAS E ESTABILIDADE DO SENSOR

Os ensaios de repetibilidade, reprodutibilidade e estabilidade foram realizados utilizando as técnicas eletroquímicas de VPD e cronoamperometria. De acordo com o Compêndio de Terminologia Química da IUPAC [161], repetibilidade e reprodutibilidade referem-se à proximidade da concordância entre os resultados de medições sucessivas da mesma medida, realizadas nas mesmas condições (repetibilidade) ou em condições diferentes (reprodutibilidade), relacionadas a operadores, aparelhos, laboratórios e/ou intervalos de tempo de análise. O estudo de estabilidade pode ser compreendido como a avaliação dos parâmetros do sensor ao longo do tempo [162,163].

A reprodutibilidade (precisão intermediaria) das medidas, foi avaliada com seis diferentes eletrodos mantendo o mesmo modo de preparo em dias diferentes. Essa avaliação foi realizada por meio dos desvios padrão relativos (%DPR = DP/X) das correntes de pico anódicas obtidas em seis medidas voltamétricas, onde DP representa o desvio padrão das correntes e X representa a média dos valores das correntes de pico.

A repetibilidade (mesmo dia, com o mesmo sensor) também foi avaliada através dos %DPR obtidos para a intensidade das correntes anódicas em seis medidas sucessivas utilizando o eletrodo Mn_xO_y/MWCNT-ECV para Naf e em dez medidas sucessivas utilizando o eletrodo AuNP/RGO-ECV para BTX, empregando a técnica VPD. Por meio das correntes de pico anódicas (I_p), calculou-se o %DPR.

Os ensaios de estabilidade realizados para o sensor Mn_xO_y/MWCNT-ECV foram conduzidos utilizando-se a técnica de cronoamperometria na presença do analito (Naf), com potencial constante de 1,3 V durante 1000 s. A estabilidade foi avaliada ainda por VPD durante um período de 20 dias, com o eletrodo em temperatura ambiente (25 °C), sendo realizados os testes a cada 5 dias para verificar a estabilidade ao longo desse tempo. Para o eletrodo AuNP/RGO-ECV, a estabilidade do sensor foi medida por VPD a cada 5 dias durante um período de 30 dias. Os ensaios foram realizados de acordo com a literatura [163].

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO SENSOR AuNP/RGO-ECV

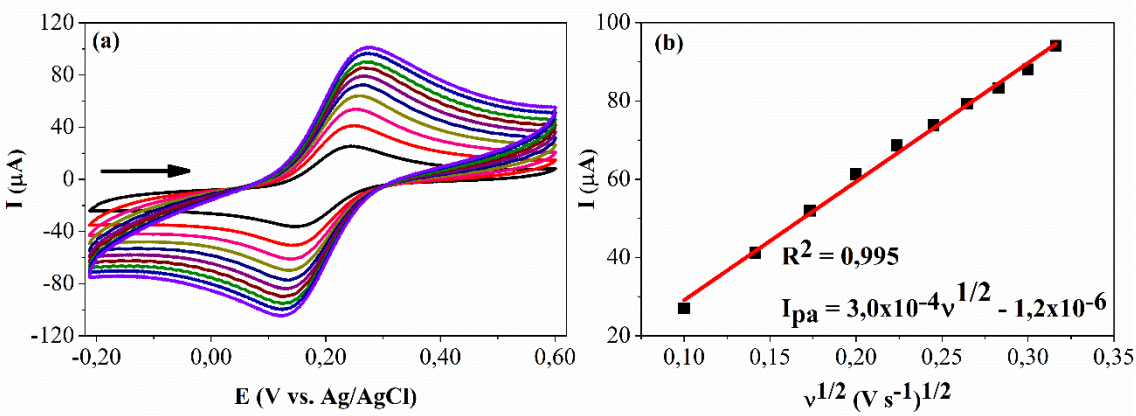
4.1.1. Área de superfície eletroquimicamente ativa

A área eletroquímica ativa para AuNP/RGO-ECV foi calculada por VC na presença de $5{,}0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ em 0,1 mol L^{-1} KCl, em diferentes velocidades de varredura (Figura 8a) usando a equação de Randles-Sevcik Eq. 3 [164].

$$I_{pa} = 2{,}69 \times 10^5 \, n^{3/2} A \, D^{1/2} C \, v^{1/2} \quad (3)$$

Onde I_{pa} reflete as correntes redox de pico, "*A*" é a área do eletrodo, "*n*" é o número de transferência de elétrons (*n* = 1), D é o coeficiente de difusão ($7{,}6 \times 10^{-6}$ cm^2 s^{-1}), *C* é a concentração de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ (mol cm^{-3}) e *v* é a velocidade de varredura (V s^{-1}). Os valores da área foram estimados utilizando a regressão linear obtida na Figura 8b e substituindo o coeficiente angular na Eq. 3, obteve-se os seguintes valores 0,082 cm^2 e 0,065 cm^2 para AuNP/RGO-ECV e ECV, respectivamente. Esses resultados demonstram que a presença do nanocompósito AuNP/RGO melhorou significativamente a área do eletrodo, consequentemente aprimorando a resposta eletroquímica para a molécula alvo na superfície do eletrodo, como comprovado em estudos posteriores.

Figura 8 - (a) VCs do AuNP/RGO-ECV, em solução contendo $5{,}0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} $K_3[Fe(CN)_6]$ em 0,10 mol L^{-1} de KCl, v = 0,010 - 0,10 V s^{-1}. (b) I_{pa} vs. $v^{1/2}$.



Fonte: próprio autor

Além disso, o fator de rugosidade da superfície (R_f), que tem um efeito marcante na fabricação dos eletrodos modificados de alta qualidade, foi calculado como a razão entre a área ativa e a área geométrica (0,07 cm^2) [165,166]. O R_f do AuNP/RGO-ECV foi de 1,2, superior ao do ECV simples, que foi de 0,9. Assim, em termos de área o AuNP/RGO-ECV se apresenta como um eletrodo promissor para as aplicações de eletroanálise.

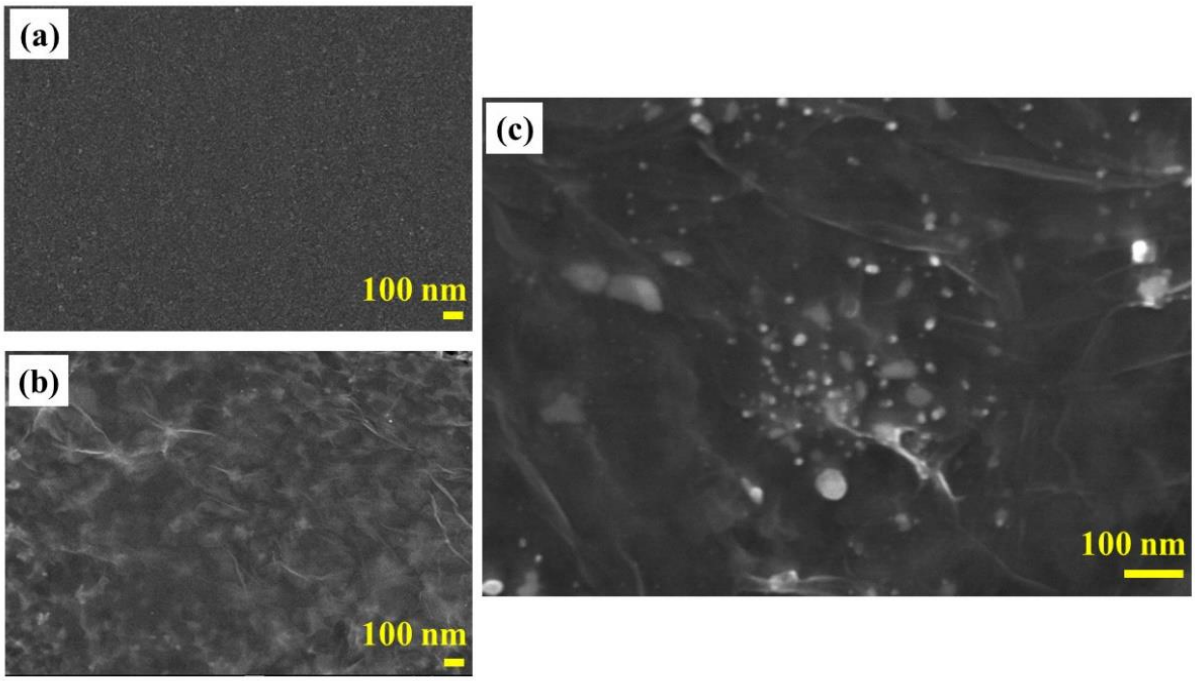
4.1.2. Caracterização morfológica

A análise morfológica da superfície foi realizada por MEV, uma técnica de imagem que permite a observação das amostras em alta resolção. A Figura 9 apresenta as morfologias da superfície de ECV, RGO-ECV e AuNP/RGO-ECV.

A Figura 9a mostra uma imagem do ECV simples, destacando uma superfície lisa e homogênea. Já Figura 9b ilustra a eletrodeposição uniforme de nanofolhas de grafeno bem dispersas no ECV. Esta imagem evidencia que a presença da camada RGO proporciona uma grande área ssuperficial. A Figura 9c apresenta a dispersão das AuNP uniformemente nas nano-folhas de grafeno na superfície do ECV. Isso indica que nanopartículas de ouro com dimensões de aproximadamente 50 nm de diâmetro foram depositadas com sucesso na superfície do RGO-ECV. Como pode ser visto na Figura 9c, o AuNP/RGO-ECV foi obtido com sucesso. A distribuição uniforme das nanopartículas na superfície do eletrodo, proporciona um aumento dos sítios ativos e melhora a resposta eletroquímica em comparação com outros eletrodos ECV e RGO-ECV.

Resultaodos semelhantes foram obtidos na literatura [158], onde o diâmetro médio das nanopartículas dispersas nas folhas de RGO ficou entre 40 nm e 80 nm. Os autores MARIANO *et al.* [167] conseguiram a eletrodeposição uniforme das nanopartículas de ouro, que apresentaram diâmetro médio de 70 ± 12 nm. Isso demonstra que a eletrodeposição do AuNP/RGO-ECV, realizada neste trabalho, foi obtida com dimensões de AuNP ligeiramente menores.

Figura 9 - Imagens MEV dos eletrodos (a) ECV, (b) RGO/ECV, (c) AuNP/RGO-ECV.

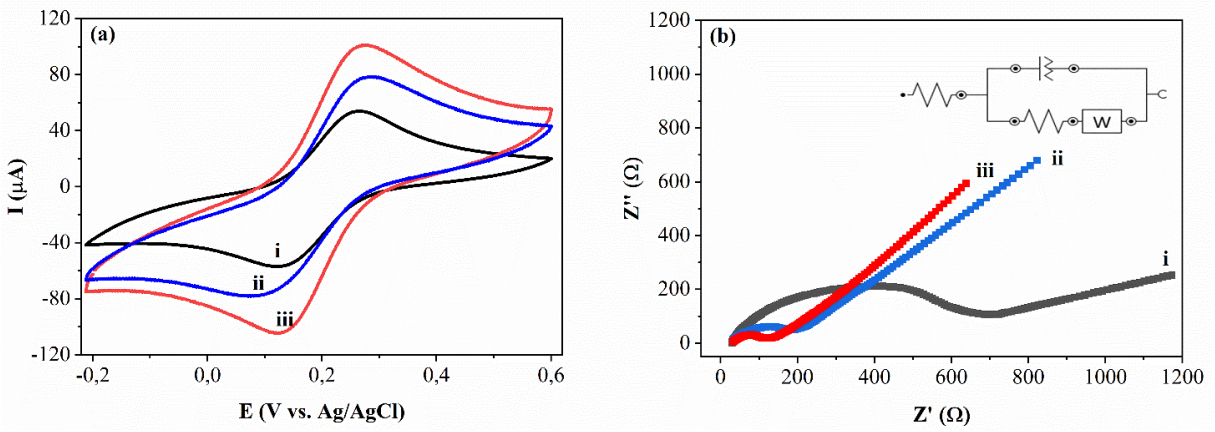


Fonte: próprio autor.

4.1.3. Caracterização eletroquímica

O monitoramento das propriedades eletroquímicas relacionadas a cada modificação foi realizado utilizando as técnicas VC e EIE. Utilizou-se $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 5,0 × 10^{-3} mol $L^{-1,}$ como solução eletrolítica, preparada em 0,1 mol L^{-1} KCl, para monitorar a mudança no comportamento eletroquímico durante a formação do sensor. Picos redox típicos foram registrados para o ECV de acordo com a Figura 10a (curva a). Depois de modificar o ECV com RGO (curva b) houve um aumento na corrente de pico (ΔI_p = 23,3 μA), resultante da melhor condutividade elétrica e alta relação superfície-volume em comparação com as nano-folhas de grafeno. Na adição de AuNP ao eletrodo RGO-ECV (curva c), houve um aumento ainda maior da corrente (ΔI_p = 46,1 μA) em relação ao ECV. A justificativa para esse aumento da resposta de corrente é atribuída às nanopartículas de ouro, que contribuíram para possibilitar a transferência de elétrons pela sonda eletroquímica, consequentemente, tornando o sensor mais sensível [168].

Figura 10 - (a) VCs de ECV simples (i), RGO-ECV (ii), AuNP/RGO-ECV (iii) na presença de 5,0 × 10^{-3} mol L^{-1} $K_3[Fe(CN)_6]$ em 0,10 mol L^{-1} de KCl, com ν = 0,10 V s^{-1}. (b) Gráfico de Nyquist obtido para ECV (i), RGO-ECV (ii) e AuNP/RGO-ECV (iii), na faixa de frequência de 0,10 Hz - 100 kHz.



Fonte: próprio autor.

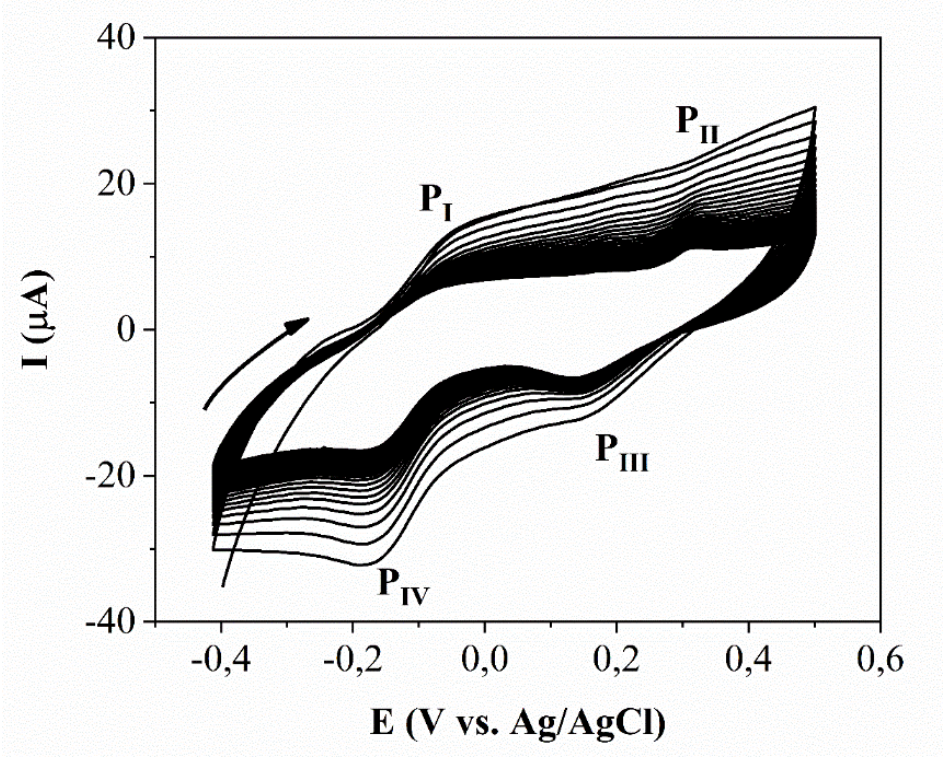
O EIE foi utilizado para a caracterização e investigação do processo eletroquímico entre a superfície/eletrólito. A resistência à transferência de elétrons foi estudada usando uma sonda redox contendo 5,0 × 10^{-3} mol L^{-1} $K_3[Fe(CN)_6]$ em 0,1 mol L^{-1} KCl. O diagrama típico do EIE inclui um semicírculo e uma linha reta na faixa de frequência de 0,10 Hz a 100 kHz. O diagrama de Nyquist, no qual a impedância imaginária Z″ é plotada contra o número real, Z', é mostrado na Figura 10b. O circuito equivalente padrão de Randles [R(Q[RW]), foi usado para modelagem de ajuste da análise EIE para ECV e RGO-ECV; em que a primeira resistência é R_s e consiste na resistência da solução, Q representa o elemento de fase constante (CPE), que é identificado como capacitor puro e está relacionado à capacitância de dupla camada, e o segundo R representa a resistência de transferência de carga, R_{ct}, e W a impedância de Warburg.

O arco de capacitância na região de alta frequência e uma linha de impedância de Warburg na baixa frequência foi observado para ECV e RGO-ECV, conforme resultados anteriores relatados na literatura [127,167,169]. O R_{ct} encontrado para ECV foi de 687,3 Ω, enquanto para RGO-ECV foi de 203,4 Ω, mostrando que a resistência de transferência de elétrons no eletrodo modificado com RGO foi aproximadamente 3,3 vezes menor. Para AuNP/RGO-ECV, um R_{ct} de 126,7 Ω foi obtido, indicando que a modificação com AuNP em RGO/ECV pode facilitar ainda mais a transferência de elétrons. Assim, os resultados obtidos mostram que a modificação do eletrodo com RGO e AuNP foi realizada com sucesso, além de melhorar o processo de transferência de elétrons.

Na Figura 11 temos o comportamento voltamétrico da passivação do filme obtido por meio da metodologia descrita, anteriormente, no processo de deposição do filme de RGO com posterior deposição das AuNPs, para obter o sensor AuNP/RGO-ECV, apresentado no tópico “Obtenção do sensor de AuNP/RGO-ECV”. O processo de passivação foi realizado com o

objetivo de melhorar a resposta do eletrodo, uma vez que o Au geralmente apresenta uma resposta catalítica fraca devido às suas propriedades de quimissorção limitadas, causadas pela banda d preenchida [170]. Além disso, o ouro metálico tem demonstrado uma resposta inferior na oxidação de moléculas orgânicas, justamente por causa dessa fraca propriedade de quimissorção [171–174]. O processo de passivação neste trabalho ocorreu na presença de NaOH 0,1 mol L^{-1}, com voltamogramas sucessivos por 30 ciclos, na faixa de potencial de -0,4 a +0,5 V.

Figura 11 - Voltamogramas cíclicos sucessivos do eletrodo AuNP/RGO-ECV em solução de 0,10 mol L^{-1} de NaOH ν = 0,050 V s^{-1}.



Fonte: próprio autor.

Os picos apresentados no voltamograma na Figura 11, podem ser atribuídos aos seguintes processos: o pico anódico P_I em 0,05 V está associado com a adsorção dos íons hidroxilas na superfície das nanopartículas de ouro, de acordo com a Eq. 4. O pico P_{II} pode estar relacionado a região de formação de óxido de ouro devido à perda de próton para solução em potencial em torno de 0,4 V, na qual o AuOH é oxidado para AuO como descrito na Eq. 5.

$$P_I: Au + OH^- \rightarrow Au(OH)_{ads} + e^- \quad (4)$$

$$P_{II}: Au(OH)_{ads} \rightarrow Au(O)_{ads} + H^+ + e^- \quad (5)$$

Os picos catódicos presente na varredura reversa corresponde a redução do AuO (P_{III}) e a redução de O_2 (P_{IV}) via dois elétrons (E^o = -0,065 V vs. NHE) [175–178].

P_{III}: $Au(O)_{ads} + H_2O + e^- \rightarrow Au(OH)_{ads} + OH^-$ (6)

P_{IV}: $O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$ (7)

4.2. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E VIABILIDADE ELETROANALÍTICA DO SENSOR AuNP/RGO-ECV PARA DETERMINAÇÃO DE BTX

4.2.1. Resposta eletroquímica do sensor para BTX

O comportamento eletroquímico de BTX foi investigado por VC (Figura 12), usando os diferentes eletrodos (ECV, RGO-ECV e AuNP/RGO-ECV), em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na faixa de potencial de 0,0 V – 2,0 V, com velocidade de varredura de 0,050 V s^{-1}, na presença de 1,0 × 10^{-3} mol L^{-1} de BTX.

A oxidação do BTX pode ocorrer através de diferentes processos, dependendo do eletrodo [179–183]. Na Figura 12a é possível verificar a resposta dos eletrodos na presença de benzeno com potencial de oxidação de 1,76 V (AuNP/RGO-ECV), 1,77 V (RGO-ECV) e 1,81 V (ECV). Como pode ser observado na Figura 12a, em termos de corrente, o eletrodo AuNP/RGO-ECV apresentou um ganho de ~ 44 µA quando comparado ao ECV e ~ 25 µA ao RGO-ECV.

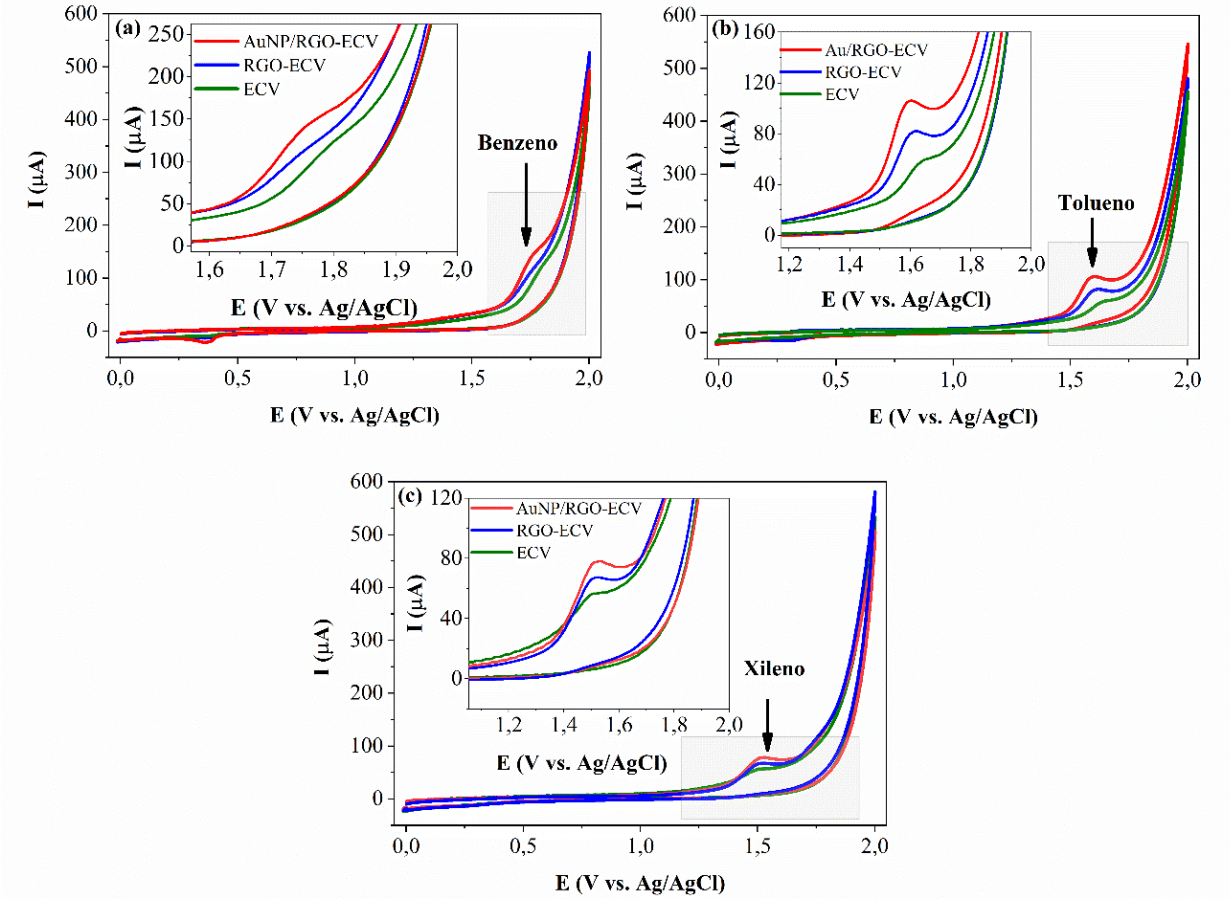
Segundo a literatura [179,180], o benzeno pode ser oxidado através da evolução do oxigênio à benzoquinona, presumivelmente por oxigênio ativo adsorvido em carbono vítreo, produzindo benzoquinona ou compostos semelhantes à quinona a partir de uma solução aquosa de benzeno [180]. Segundo KIM *et al.* [180], a reação de oxidação do benzeno no eletrodo de carbono poderia estar ocorrendo na região de evolução do oxigênio.

Por outro lado, outro trabalho [179] apresenta um estudo eletroquímico do processo de oxidação do benzeno em solução aquosa sobre eletrodo de diamante dopado com boro, através de experimentos de processo de oxidação, eletrólise e cromatografia líquida de alta eficiência. Neste estudo a degradação eletroquímica completa do benzeno foi realizada em experimentos de eletrólise em 2,5 V por 5 h. Os principais produtos medidos foram hidroquinona, resorcinol, benzoquinona, catecol e fenol. Esses resultados [179,180] corroboram com estes resultados.

Na varredura reversa é possível observar a presença do pico catódico no potencial de ~ 0,37 V para os três eletrodos aqui estudados. Este pico pode estar relacionado com à presença de subprodutos formados na oxidação eletroquímica do benzeno gerado pela reação com os radicais (•OH) na superfície do eletrodo [179], tais como: benzoquinona, hidroquinona [180], resorcinol, catecol, p-benzoquinona [159,184], fenol, hexano e CO_2 [185,186]. Com base em estudo recente [159,179,187], pode-se considerar que, apesar de formar diferentes subprodutos durante a oxidação do benzeno, a formação mais provável é a de benzoquinona, que é

posteriormente reduzida a catecol levando em consideração o potencial obtido em ~ 0,37 V. No estudo da velocidade, é possível analisar o efeito da reversibilidade do catecol e da quinona por apresentar uma forma quinônica reversível.

Figura 12 - VC dos eletrodos ECV (verde), RGO-ECV (azul) e AuNP/RGO-ECV (vermelho) na presença de 1,0 × 10^{-3} mol L^{-1} (a) benzeno, (b) tolueno e (c) xileno em 0,5 M H_2SO_4, ν = 0,050 V s^{-1}.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 12b mostra a resposta eletroquímica dos eletrodos ao tolueno, nas mesmas condições tratadas para o benzeno. O potencial de pico encontrado para a oxidação de tolueno foi de 1,60 V, 1,63 V e 1,65 V para ECV, RGO-ECV e AuNP/RGO-ECV, respectivamente. O sensor (AuNP/RGO-ECV) apresentou um delta de corrente de ~ 47,8 µA em relação ao ECV e de ~ 24,7 µA em relação ao RGO-ECV.

Como pode ser observado, o processo redox de oxidação do tolueno está na mesma região de oxidação do benzeno, ou seja, na região de evolução do oxigênio. Na varredura reversa foi encontrado um pico anódico em ~ 0,31 V, possivelmente relacionado à redução do benzaldeído produzido na oxidação do tolueno, que é reduzido, possivelmente formando álcool benzílico, que pode sofrer oxidação a ácido benzóico em ~ 0,35 V [181,182,188].

Segundo a literatura [181,182], a oxidação eletroquímica do tolueno em benzaldeído foi observada em eletrodo de carbono via transferência direta de elétrons [181]. As condições eletroquímicas foram otimizadas modificando a configuração da célula, eletrólito, solvente, material do eletrodo, além de aplicar corrente para controle preciso da seletividade, o que revelou que a seletividade da reação de oxidação do tolueno depende fortemente da corrente/potencial aplicada e do material do ânodo. Em condições de eletrólise otimizadas, o tolueno foi oxidado em benzaldeído.

TOMAT e RIGO [182] realizaram a oxidação do tolueno em benzaldeído utilizando eletrodo de Pt/Ir ou de mercúrio por processo eletroquímico envolvendo radicais •OH. Na presença de tolueno, os radicais •OH oxidam o grupo -CH_3 a -CHO com 100% de seletividade. Segundo os autores, seus resultados indicam que para os sistemas eletroquímicos estudados, nenhum outro produto além do benzaldeído pôde ser detectado tanto por cromatografia gasosa quanto por espectrometria de massa.

Na Figura 12c temos o VC para os eletrodos na presença de xileno, com potencial de pico de 1,51 V (AuNP/RGO-ECV), 1,52 V (RGO/ECV) e 1,54 V (ECV). Em termos de corrente de pico, o sensor apresentou um ganho de corrente de ~ 23,1 µA quando comparado ao ECV e ~ 11,5 µA ao RGO/ECV.

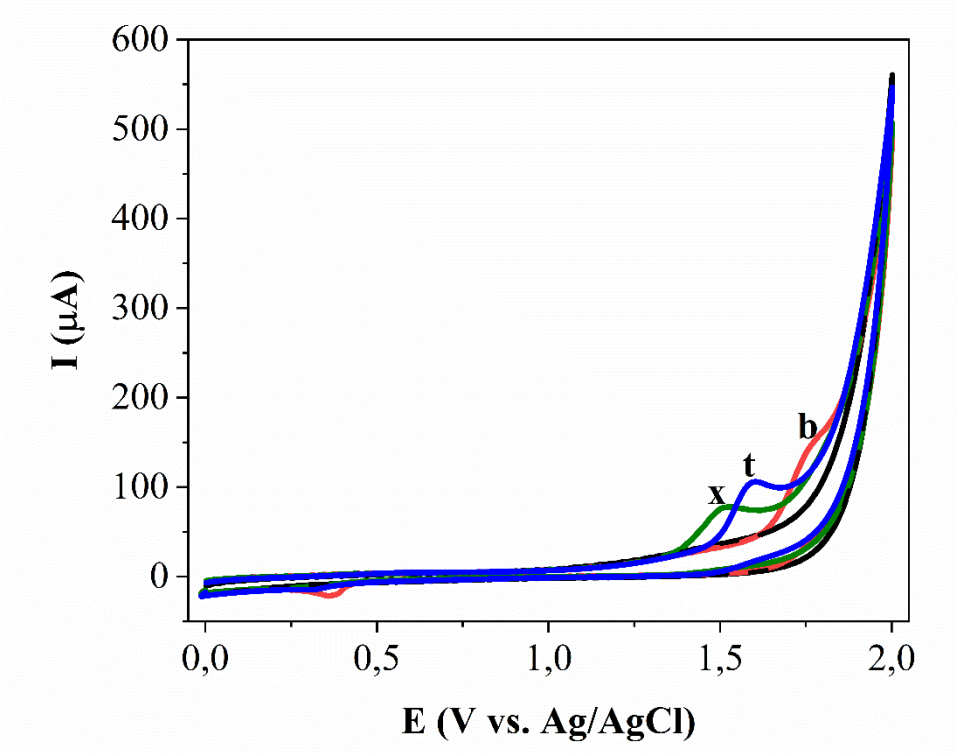
Estes resultados para o xileno também mostram um comportamento redox como os outros compostos aromáticos de BT, ou seja, na região de evolução do oxigênio. LOYSON *et al.* [183] estudaram a oxidação eletroquímica de p-xileno (A) em soluções de metanol usando eletrodos de grafite em p-tolueno sulfonato de tetraetilamônio como eletrólito de suporte [183]. O estudo mostrou que o p-xileno é primeiro oxidado no intermediário éter 4-metilbenzilmetílico (B), que é então posteriormente oxidado no acetal correspondente, 4-metil benzaldeído dimetil acetal (C). A etapa por etapa da reação (A→B→C) é discutida, considerando uma cinética paralela consecutiva de segunda ordem em que a participação do solvente auxilia na oxidação eletroquímica do substrato, através de reações de radicais livres.

BALAGANESH *et al.* [189] mostraram a oxidação do p-xileno por eletrólise em uma emulsão composta por um substrato contendo clorofórmio, solução aquosa de nitrato de sódio a 2% como mediador e uma quantidade catalítica de H_2SO_4, na qual o p-tolualdeído foi produzido como subproduto final.

Apesar de normalmente a oxidação do xileno não ser estudada em meio aquoso, neste trabalho realizou-se o experimento em solução aquosa ácida e observou-se claramente a oxidação do composto xileno, conforme mostrado na Figura 12c. Na varredura reversa não foi observada corrente faradaica na faixa estudada, demonstrando que a oxidação do xileno ocorre de forma irreversível.

Devido ao efeito sinérgico causado por AuNP e RGO na superfície do ECV, as melhores condições foram obtidas em termos de potencial de pico de corrente para apresentação de BTX utilizando o sensor AuNP/RGO-ECV. Como mostrado na Figura 13 o VC para o sensor AuNP/RGO-ECV na presença de 1,0 mM de BTX, é possível observar claramente as posições dos picos correspondentes a cada analito, demonstrando que o eletrodo responde a potenciais distintos para cada um deles (benzeno, tolueno e xileno).

Figura 13 - VCs de AuNP/RGO-ECV na presença de 1,0 × 10^{-3} mol L^{-1} (x) xileno (t) tolueno e (b) benzeno em solução eletrolítica de 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4, ν = 0,050 V s^{-1}.



Fonte: Próprio autor.

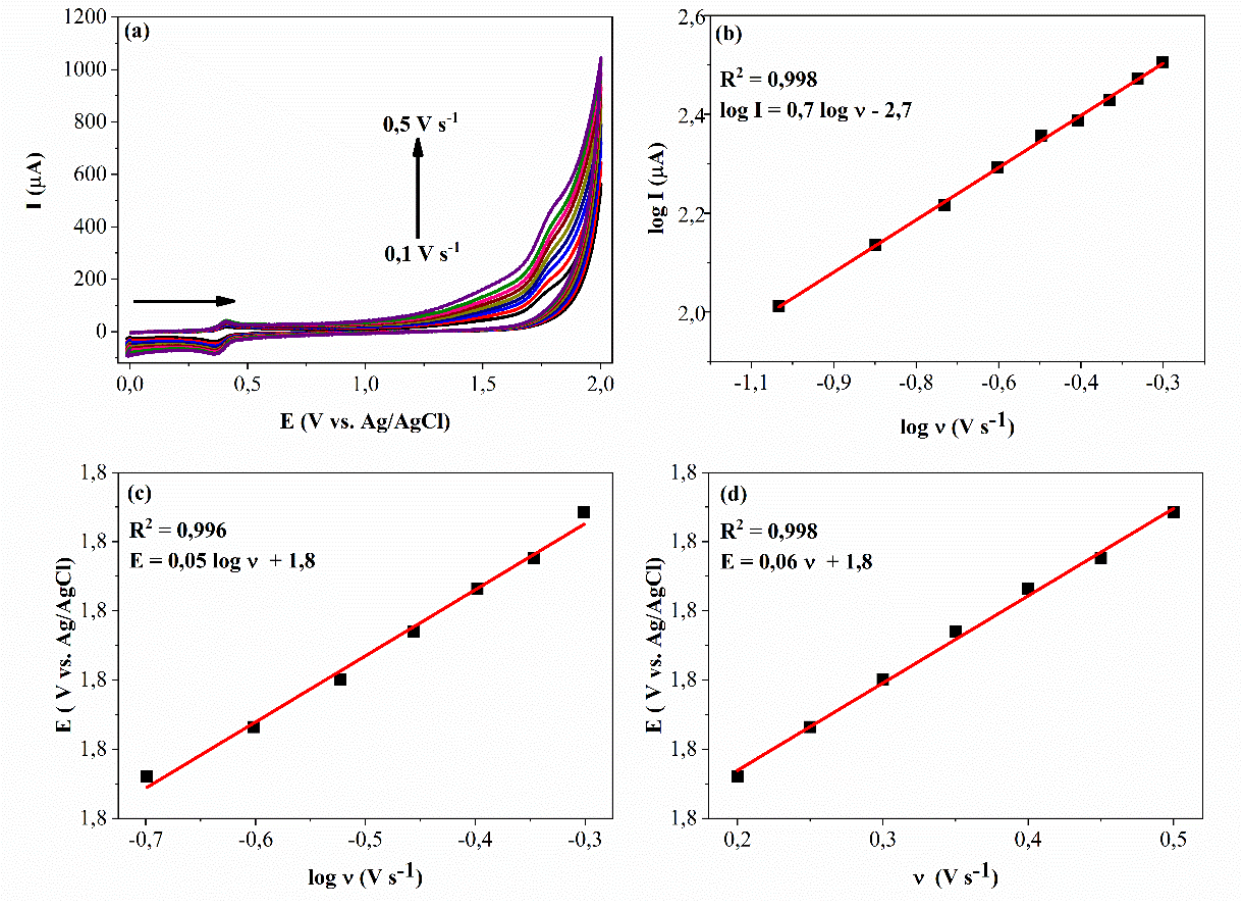
O efeito da velocidade de varredura no comportamento eletroquímico de BTX foi analisado por VC usando BTX 1,0 × 10^{-3} mol L^{-1} em H_2SO_4. Foram obtidos VCs em diferentes velocidades de varredura, variando de 0,1 V s^{-1} a 0,5 V s^{-1} para benzeno (Figura 14a), tolueno (Figura 15a) e xileno (Figura 16a). Através dos voltamogramas foi possível obter uma relação linear entre log I_p vs. log υ para benzeno (Figura 14b), tolueno (Figura 15b) e xileno (Figura 16b), log I = 0,7 log υ - 2,7 (R^2 = 0,998); log I = 1,1 log υ - 2,6 (R^2 = 0,997) e log I = 0,8 log υ - 2,5 (R^2 = 0,997), respectivamente. De acordo com a literatura, uma inclinação de log I vs. log υ próxima a 0,5 pode ser atribuída ao processo controlado por difusão, enquanto uma inclinação de 1,0 está associada ao processo de adsorção [190–192]. De acordo com as equações, para o benzeno foi obtido um coeficiente angular de 0,7, valor que está entre 0,5 e 1,0, indicando que a oxidação do benzeno foi controlada por um processo misto de adsorção-difusão na superfície

do AuNP/RGO-ECV. Este resultado está de acordo com outros trabalhos semelhantes em estudos anteriores relatados na literatura [193,194].

Em uma avaliação sobre a adsorção de benzeno (dados não mostrados), observou-se que quando exposto o eletrodo AuNP/RGO-ECV em uma solução ácida aquosa de benzeno (1mM em H_2SO_4 0,5 M), e o eletrodo foi transferido para outro meio onde havia apenas o eletrólito de suporte, nenhum pico foi observado para o benzeno. No entanto, espera-se que o benzeno seja adsorvido nas superfícies dos eletrodos de carbono [195], mas devido à sua volatilidade ele não permanece na superfície do eletrodo.

Para o tolueno, obteve-se um coeficiente angular de 1,1, podendo ser atribuído ao processo adsortivo [196]. Já para o xileno, obteve-se um valor de 0,8, semelhante ao benzeno, indicando um processo misto de adsorção-difusão na superfície do AuNP/RGO-ECV [197]. Neste caso, os resultados mostram um comportamento mais adsortivo para o xileno.

Figura 14 - (a) VC do AuNP/RGO-ECV na presença de benzeno ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}) em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, com diferentes velocidades de varredura (0,10 V s^{-1} - 0,50 V s^{-1}). (b) Relação entre log I vs. log ν. (c) Relação entre E vs. log ν. (d) Relação entre E vs. ν na faixa 0,20 - 0,50 V s^{-1}.



Fonte: próprio autor.

O tolueno e o xileno também foram avaliados quanto a adsorção na superfície do eletrodo, porém diferentemente do benzeno esses dois compostos foram fixados na superfície

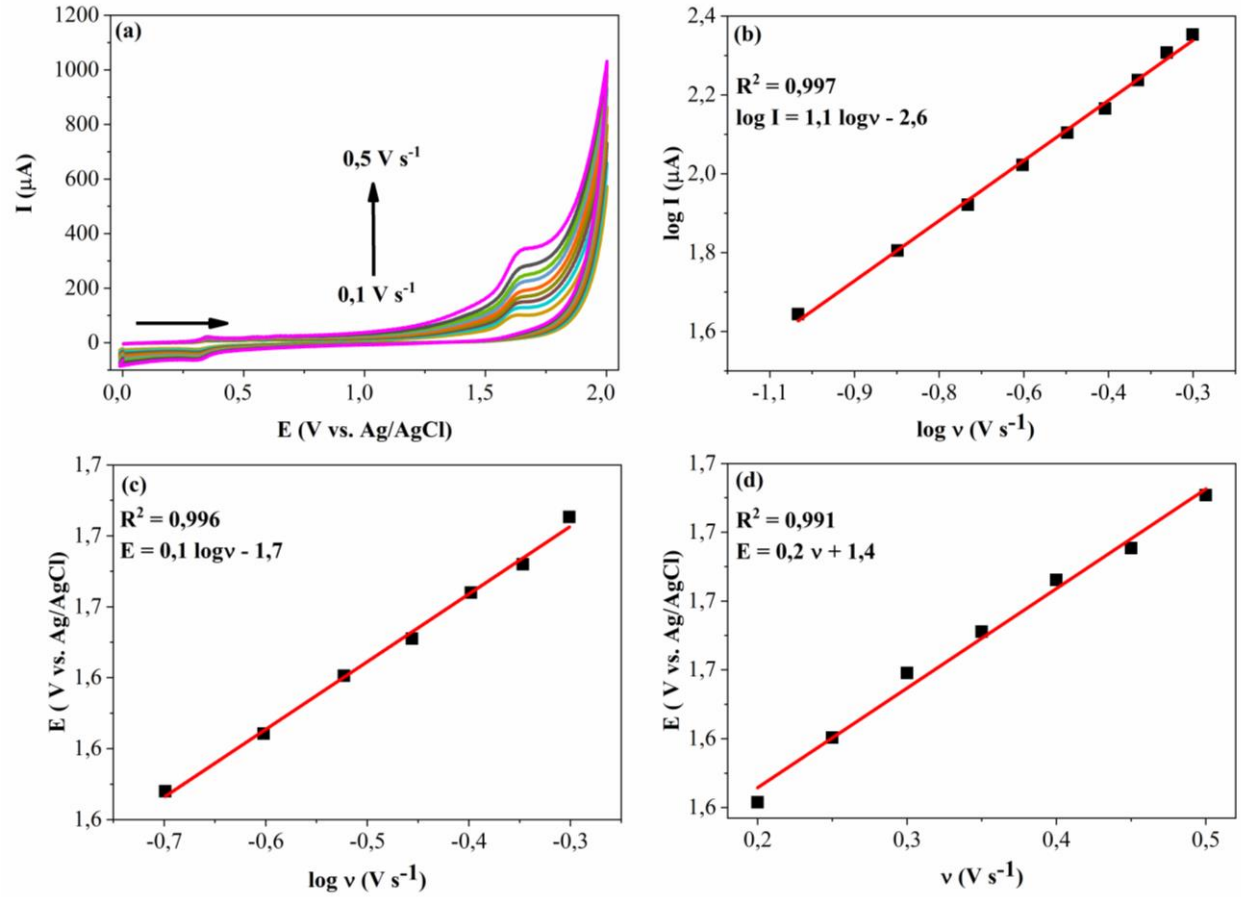
do eletrodo, por terem apresentado sinais voltamétricos quando transferidos para outro meio contendo apenas o eletrólito de suporte (dados não mostrados). Nestes experimentos de voltametria cíclica foram observados picos característicos de tolueno e xileno, nos mesmos potenciais (1,52 V e 1,40 V, respectivamente), observados quando a varredura é realizada em uma solução contendo ambos os compostos.

A relação de E vs. log υ para benzeno (Figura 14c), tolueno (Figura 15c) e xileno (Figura 16c) mostra uma ligeira mudança de E para valores mais positivos à medida que a velocidade de varredura aumenta, o que sugere a irreversibilidade da reação no eletrodo. A relação entre E vs. log υ pode ser expressa pela equação de LAVIRON [198], quando a velocidade de varredura for maior que 0,2 V s^{-1}, de acordo com a Eq. 8:

$$E = E^0 + 2{,}303RT/\alpha nF[\log(RTk_o/\alpha nF) - \log \upsilon] \quad (8)$$

Onde 'α' é o coeficiente de transferência de carga para oxidação da molécula, 'k_0' é a constante de velocidade da reação (s^{-1}), 'υ' é a velocidade de varredura (V s^{-1}), 'E^0' é o potencial redox formal (V), 'T' é a temperatura (K), 'R' é a constante universal dos gases (8,314 J K^{-1} mol^{-1}), 'n' é o número de elétrons envolvidos na etapa de determinação da velocidade e 'F' é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}).

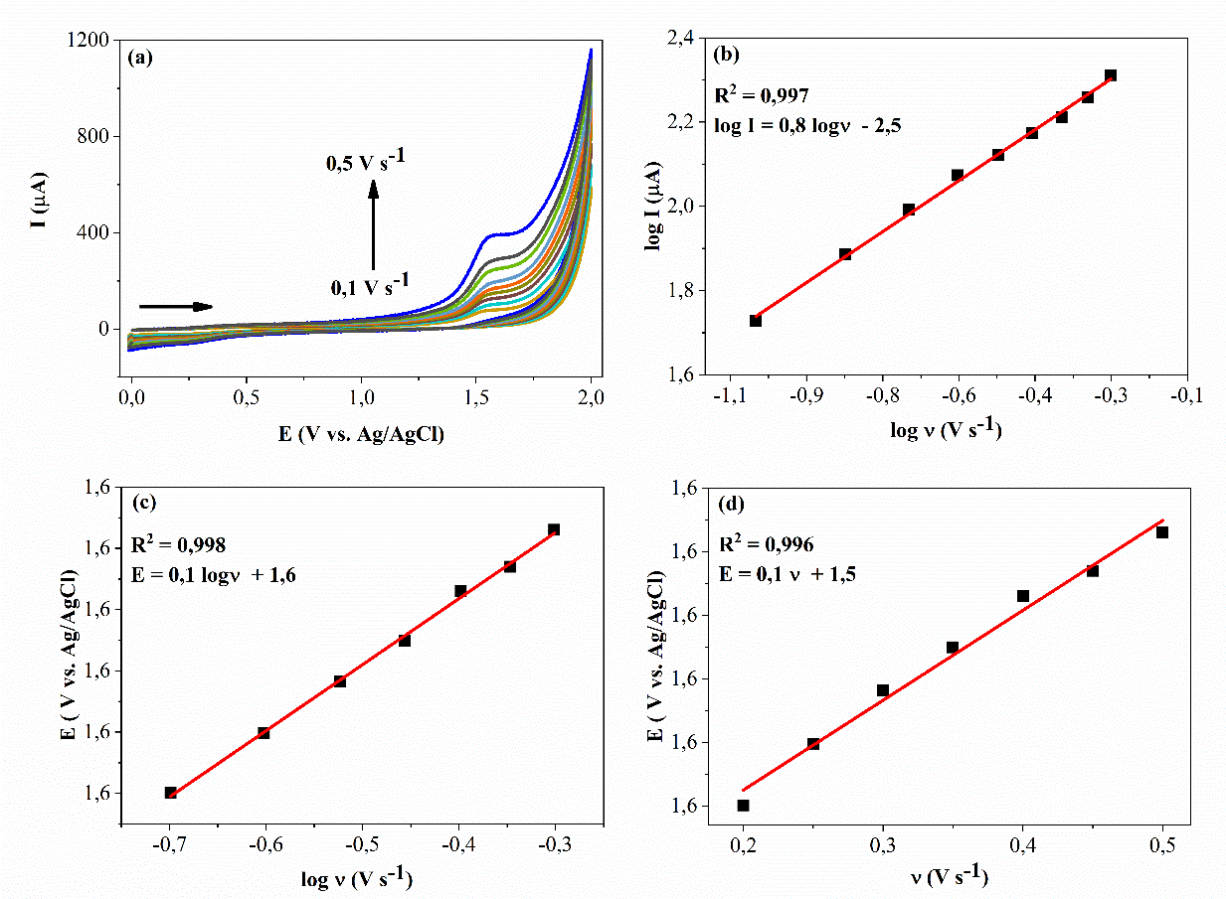
Figura 15 - (a) VC do AuNP/RGO-ECV na presença de tolueno ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}) em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, com diferentes velocidades de varredura (0,10 - 0,50 V s^{-1}). (b) Relação entre log I vs. log ν. (c) Relação entre E vs. log ν. (d) Relação entre E vs. ν na faixa 0,20 - 0,50 V s^{-1}.



Fonte: próprio autor.

De acordo com os experimentos realizados, a relação entre os potenciais de oxidação e log υ (0,2 V s^{-1} - 0,5 V s^{-1}) para BTX pode ser dada pelas equações: benzeno (E = 0,05 log υ + 1,8, R^2 = 0,996), tolueno (E = 0,1 log υ - 1,7; R^2 = 0,996) e xileno (E = 0,1 log υ + 1,6, R^2 = 0,998). Assim, 'αn' pode ser calculado de acordo com a inclinação da equação. Foram obtidos os seguintes valores: benzeno 1,1, tolueno 0,6 e xileno 0,6. Conforme relatado por BARD, FAULKNER e WHITE [199] o valor teórico de α para um processo irreversível é 0,5, então o valor calculado de ‘n’ para benzeno, tolueno e xileno foi 2,2, 1,2 e 1,2, respectivamente. O resultado encontrado para 'n' indica que dois elétrons estiveram envolvidos no processo de oxidação do benzeno e um elétron na oxidação do tolueno e do xileno.

Figura 16 - (a) VC do AuNP/RGO-ECV na presença de xileno ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}) em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, com diferentes velocidades de varredura (0,10 V s^{-1} - 0,50 V s^{-1}). (b) Relação entre log I vs. log ν. (c) Relação entre E vs. log ν. (d) Relação entre E vs. ν na faixa 0,20 V s^{-1} - 0,50 V s^{-1}.



Fonte: próprio autor.

O valor de k_0 também foi calculado para informar sobre a velocidade do processo de transferência de elétrons envolvidos na oxidação do BTX na superfície do eletrodo. Para isso, a Eq. 8 foi usada. O valor de E_0 foi obtido usando E vs. υ para benzeno (Figura 14d), tolueno (Figura 15d) e xileno (Figura 16d). Considerando que o intercepto de regressão linear para benzeno (E = 0,06 υ + 1,8), tolueno (E = 0,2 υ + 1,4) e xileno (E = 0,1 υ + 1,5), considerando υ = 0, obteve-se valor de E^0 de 1,8 V, 1,4 V e 1,5 V vs. Ag/AgCl, para benzeno tolueno e xileno, respectivamente. Assim, foi possível obter k_0 no valor de 62,6 s^{-1} (benzeno), 68,2 s^{-1} (tolueno) e 25,8 s^{-1} (xileno) a 298 K. A concentração superficial de BTX em AuNP/RGO-ECV foi calculado usando a Eq. 9 [200].

$$I_p = n^2F^2A\Gamma\upsilon/4RT \quad (9)$$

Na equação acima, 'A' é a área de superfície ativa do sensor em cm^2, 'υ' é a velocidade de varredura, 'n' é o número de elétrons, 'I_p' é a respectiva corrente de pico e 'Γ' é uma concentração de superfície em mol cm^{-2}. O 'Γ' encontrado para benzeno, tolueno e xileno foi de $5,8 \times 10^{-9}$ mol cm^{-2}, $3,9 \times 10^{-9}$ mol cm^{-2} e $3,1 \times 10^{-9}$ mol cm^{-2}, respectivamente.

Considerando o encontrado na literatura [179–183,195], o que foi discutido acima, e as características do material do eletrodo [158] utilizado no presente trabalho, propõe-se a seguinte descrição detalhada do mecanismo da reação de oxidação para os aromáticos estudados (BTX), conforme abaixo:

Primeiramente, cada substrato, "R" (BTX) é adsorvido na superfície do eletrodo de acordo com a Eq. 10.

$$AuNP/RGO\text{-}ECV + R \rightarrow (AuNP/RGO\text{-}ECV)/R_{sup.} \quad (10)$$

Quando um potencial acima de 1,3 V é atingido, a descarga de água ocorre nos sítios ativos disponíveis na superfície do eletrodo "(AuNP/RGO-ECV)/R", com formação de radicais livres hidroxila (•OH) que permanecem fisicamente adsorvidos na superfície do eletrodo, de acordo com a Eq. 11, abaixo:

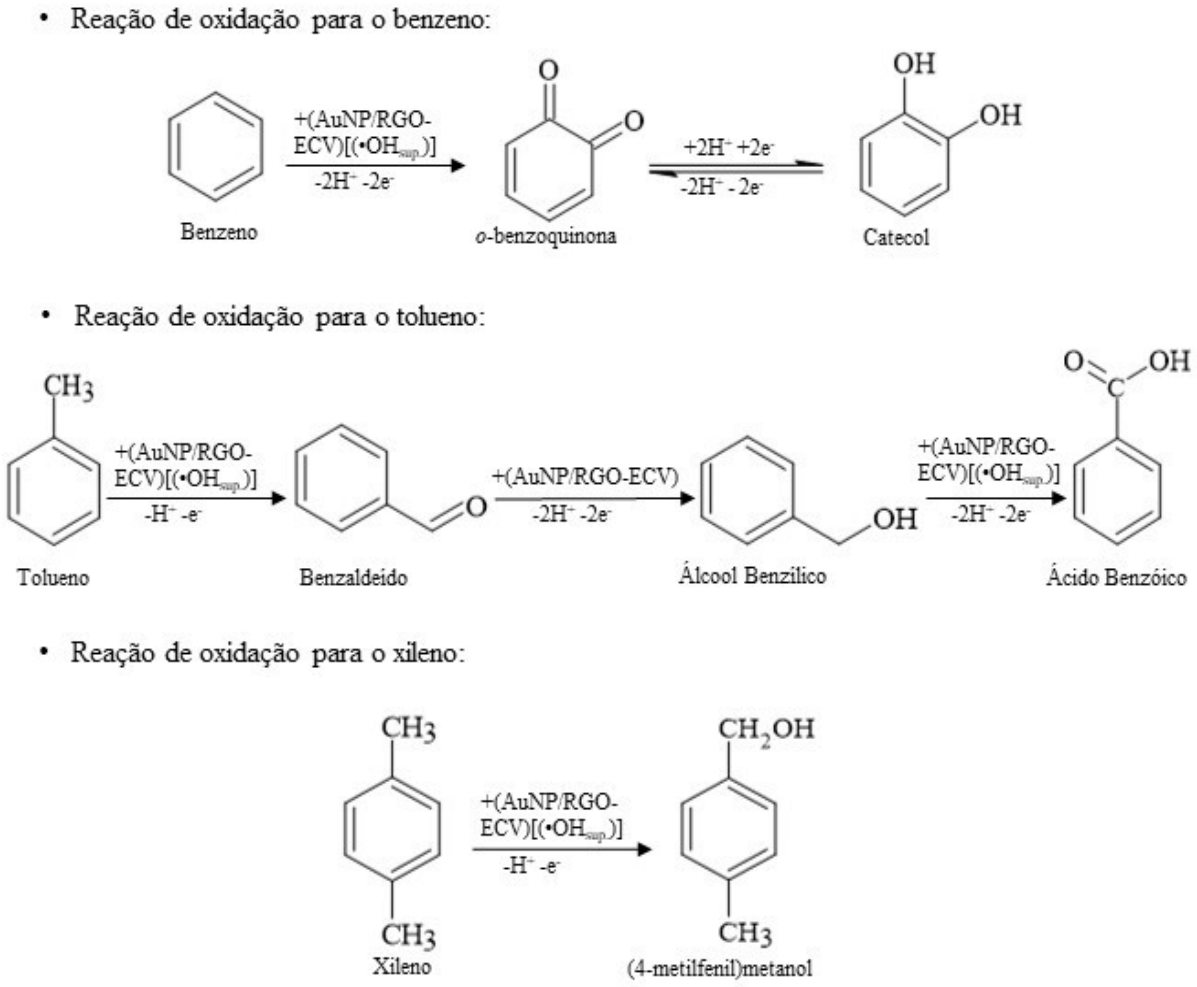
$$(AuNP/RGO\text{-}ECV)/R_{sup} + H_2O \rightarrow (AuNP/RGO\text{-}ECV)/R/(\bullet OH_{sup.}) + H^+ + e^- \quad (11)$$

Na próxima etapa, as moléculas orgânicas (R), na superfície do eletrodo, reagem com espécies oxidantes altamente reativas ($\bullet OH_{surp.}$), na superfície do eletrodo, conforme Eq. 12, regenerando o eletrodo e gerando subprodutos oxidados (RO_x).

$$(AuNP/RGO\text{-}ECV)/R[\bullet OH_{sup.}] \rightarrow (AuNP/RGO\text{-}ECV) + RO_x + nH^+ + ne^- \quad (12)$$

Considerando toda a discussão acima, e o número de elétrons calculado para BTX (n = 2 para benzeno e 1 para tolueno e xileno), as reações de oxidação específicas para os três aromáticos (BTX) são apresentadas no Figura 17.

Figura 17 - Esquema do mecanismo de oxidação de BTX.

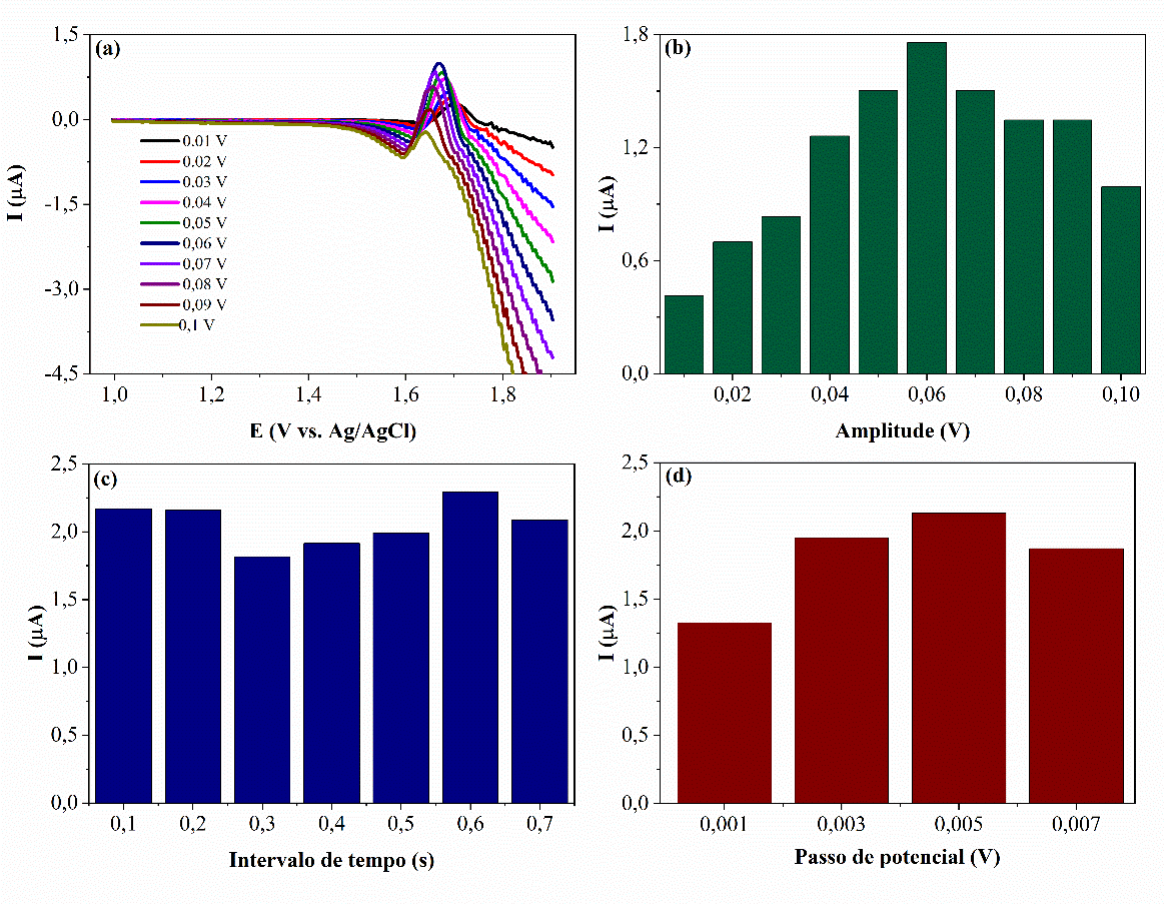


Fonte: Próprio autor.

4.2.2. Otimização dos parâmetros voltamétricos (VPD) para análises de BTX

O AuNP/RGO-ECV foi avaliado por VPD na faixa de potencial de 1,0 V a 1,9 V, com parâmetros otimizados, variando amplitude, intervalo de tempo e incremento de potencial. Todas essas medições foram realizadas no eletrólito suporte H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}. O benzeno foi usado como modelo para otimizar os parâmetros VPD. A Figura 18(a e b) mostra os testes de amplitude de pulso na faixa de 0,010 V a 0,10 V, enquanto a Figura 18c apresenta o intervalo de tempo de 0,10 s a 0,70 s. O incremento de potencial foi avaliado na faixa de 0,001 V a 0,007 V, conforme demonstrado na Figura 18d. Com base nesses experimentos, os seguintes parâmetros foram selecionados para medições futuras: amplitude 0,060 V, intervalo de tempo 0,60 s, incremento de potencial 0,005 V e a velocidade de varredura resultante da influência dos parâmetros otimizados foi de 0,0084 V.

Figura 18 - (a) VPD do sensor AuNP/RGO-ECV na presença de benzeno (2×10^{-4} mol L^{-1}) em H_2SO_4 (0,5 mol L^{-1}) variando a amplitude de 0,010 V a 0,10 V, mantendo os seguintes parâmetros fixos: intervalo de tempo 0,5 s; incremento de potencial 0,005 V. (b) I_p vs. Amplitude. (c) I_p vs. intervalo de tempo (0,1 s - 0,7 s), mantendo fixo: amplitude 0,06 V e incremento de potencial (0,005 V). (d) I_p vs. incremento de potencial (0,001 V - 0,007 V), mantendo uma amplitude fixa de 0,06 V e intervalo de tempo de 0,6 s.

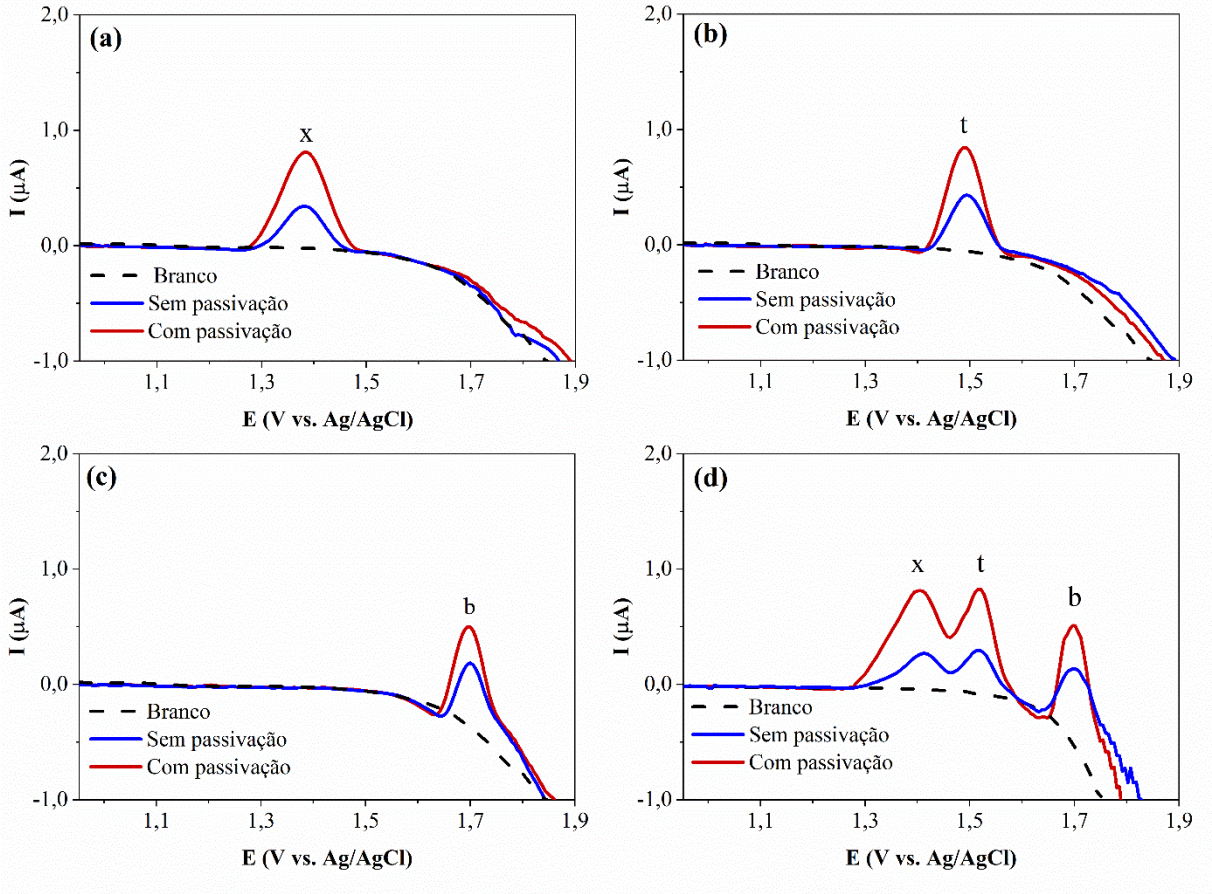


Fonte: Próprio autor.

Com objetivo de avaliar o efeito da passiação do sensor, conforme demonstrado na Figura 11, na presença dos analitos BTX,foram realizados ensaios voltamétricos utilizando VPD em 0,5 mol L^{-1} de H_2SO_4, na presença de $2,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} de BTX, conforme ilustrado na Figura 19. Primeiramente, foram avaliados os analitos de forma individual e, posteriormente, realizou-se uma análise dos três analitos, simultâneaemnte. Na análise individual, obteve-se uma diferençaem corrente (ΔI_p) de 0,36 µA, 0,38 µA e 0,44 µA para benzeno, tolueno e xileno, respectivamente, correspondendo a um aumento de corrente de 1,86, 1,74 e 2,18 vezes para os três analitos (BTX), em relação aos valores obtidos sem passivação do eletrodo.

Na análise simultânea, obteve-se um ΔI_p de 0,39 µA, 0,53 µA e 0,55 µA para os três analitos (BTX), respectivamente, correspondendo a aumentos de 1,89, 2,44 e 2,62 vezes em relação às correntes obtidas sem a passivação do sensor AuNP/RGO-ECV. Isso confirma que o AuNP/RGO-ECV apresentou uma melhor resposta após o processo de passivação para oxidação de BTX.

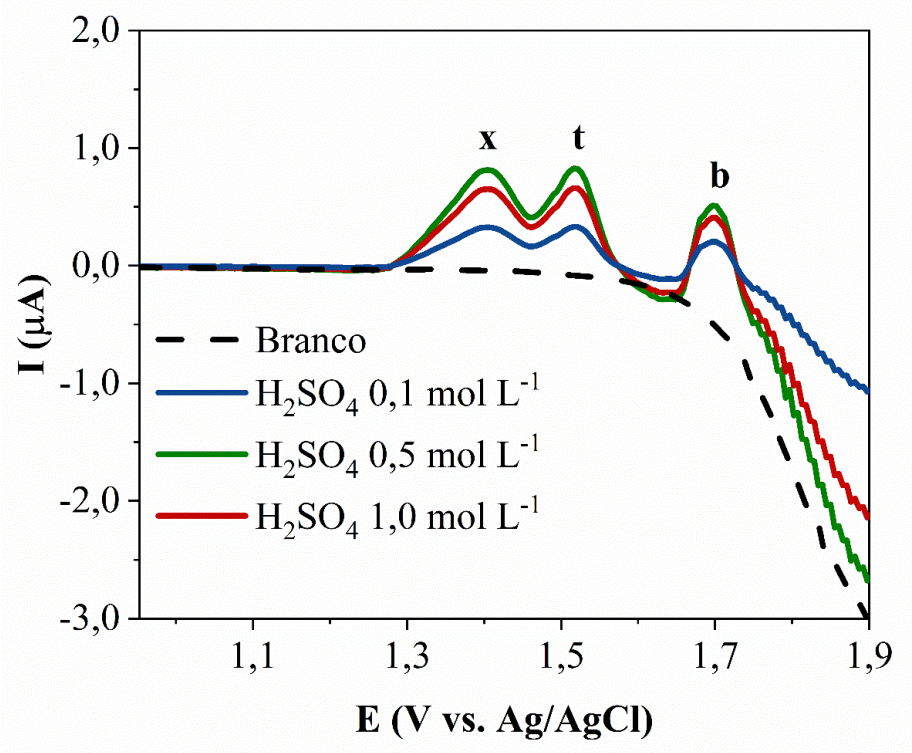
Figura 19 - (a) VPD de AuNP/RGO-ECV na presença de benzeno, (b) toluene, (c) xileno, e (d) BTX ($2,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}) em H_2SO_4 (0,5 mol L^{-1}) com os seguintes parâmetros: amplitude 0,06 V; incremento de potencial 0,005 V; intervalo de tempo 0,6 s; ν = 0,0084 V s^{-1}.



Fonte: Próprio autor.

A fim de obter as melhores condições para a determinação simultânea de BTX, avaliou-se o efeito da concentração do eletrólito suporte H_2SO_4 (0,1 mol L^{-1} - 1,0 mol L^{-1}), comparando as correntes relativas de pico para o BTX. Na Figura 20, temos os perfis de VPD na presença de benzeno, tolueno e xileno, nos quais se obteve a melhor resposta em termos de corrente de pico na concentração de 0,5 mol L^{-1} de H_2SO_4. Essa condição resultou na diferença média de corrente de 0,5 µA em relação à concentração de 0,1 mol L^{-1} e 0,2 µA em relação à concentração de 1,0 mol L^{-1}. Os voltamogramas de VPD em 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4 mostraram uma boa separação de potencial de pico, aproximadamente 0,110 V entre xileno e tolueno e 0,200 V entre tolueno e benzeno. A separação de pico obtida permite claramente o teste simultâneo desses compostos [17].

Figura 20 - VPD de AuNP/RGO-ECV na presença de BTX (2×10^{-4} mol L^{-1}) em diferentes concentrações de H_2SO_4 (0,5 mol L^{-1}) com os seguintes parâmetros: amplitude 0,06 V; incremento de potencial 0,005 V; intervalo de tempo 0,6 s; ν = 0,0084 V s^{-1}.

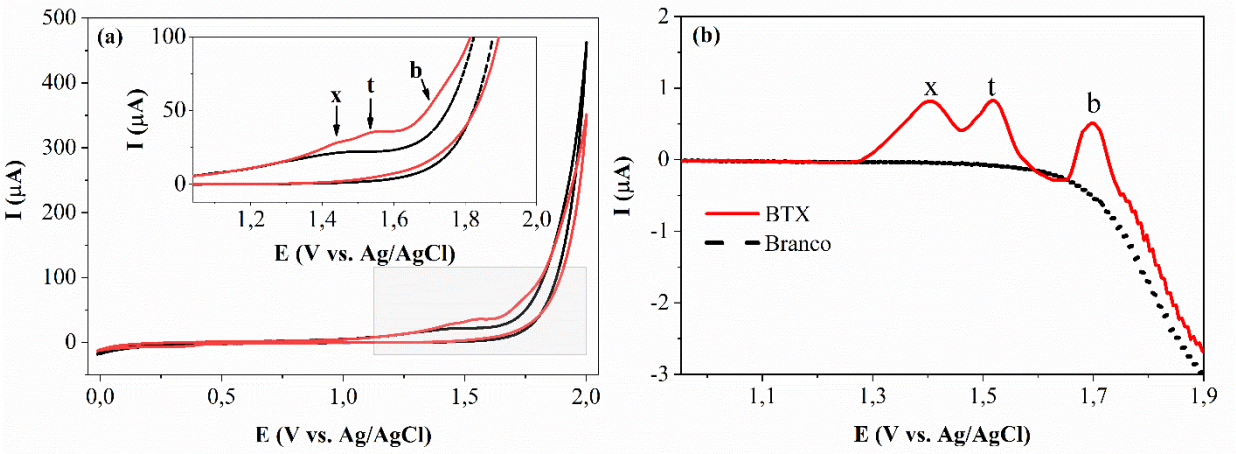


Fonte: Próprio autor.

4.2.3. Possibilidade de determinação simultânea

Para avaliar a possibilidade de determinação simultânea de BTX, realizaram-se testes Utilizando as técnicas de VC (Figura 21a) e VPD (Figura 21b) com concentração $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} para VC e $2,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} para VPD, em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}. Ambas as técnicas permitiram identificar a presença de picos característicos para cada analito. Por meio da VPD, foi possível obter com mais clareza a posição dos picos para cada analito: benzeno (1,7 V), tolueno (1,5 V) e xileno (1,4 V). Esse resultado nos leva à possibilidade da determinação simultânea dos analitos.

Figura 21 - (a) VC do eletrodo modificado com AuNP/RGO-ECV na presença de BTX ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}) em H_2SO_4 (0,5 mol L^{-1}) ν = 0,01 V s^{-1}. (b) VPD de AuNP/RGO-ECV na presença de BTX ($2,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}) em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com os seguintes parâmetros: amplitude 0,06 V; incremento de potencial 0,005 V; intervalo de tempo 0,6 s; ν = 0,0084 V s^{-1}.



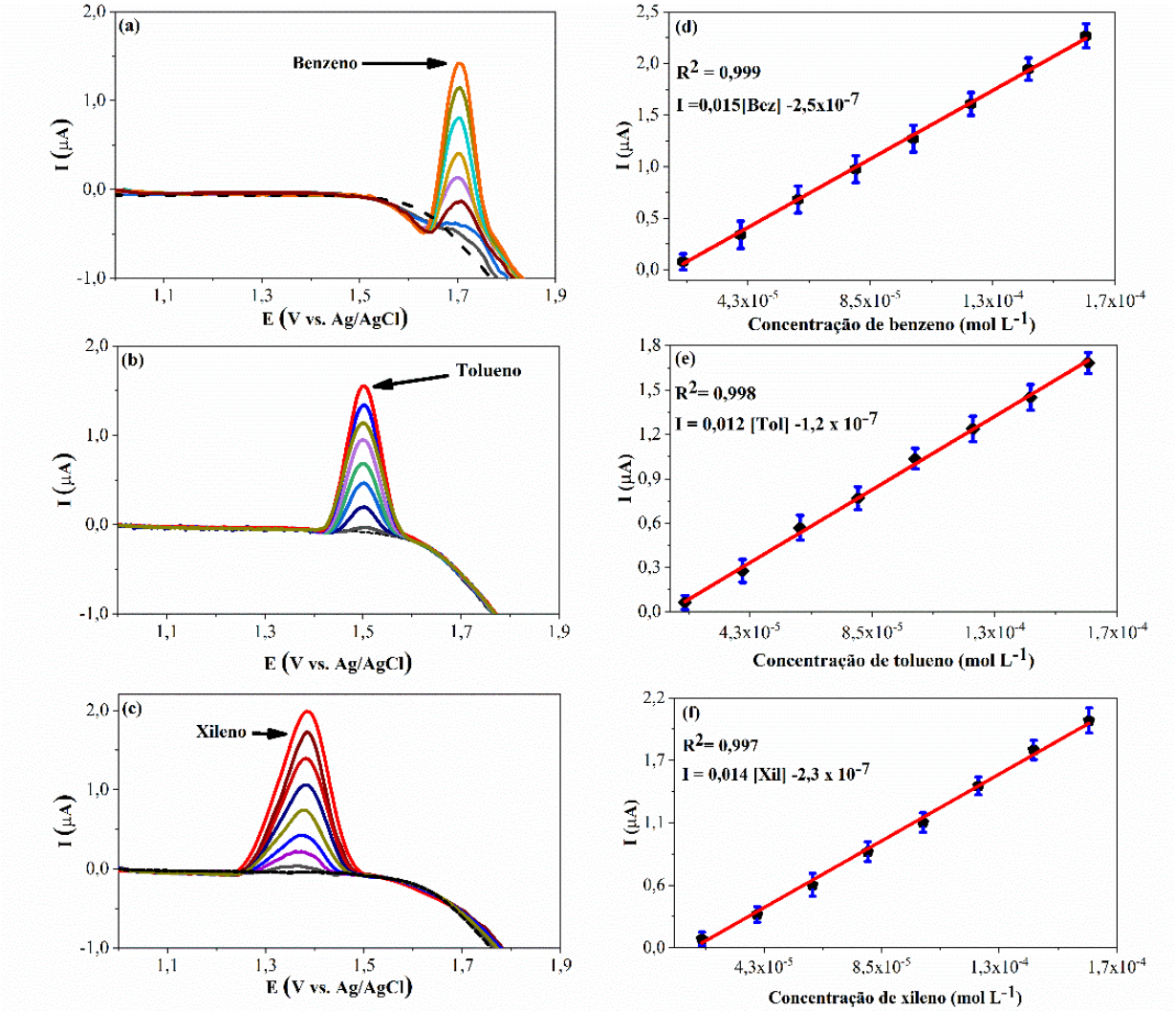
Fonte: Próprio autor.

4.2.4. Curva analítica para BTX

A técnica VPD foi utilizada para determinar o BTX, através do sensor AuNP/RGO-ECV. Utilizando os parâmetros previamente otimizados, foi possível construir a curva analítica do BTX de forma individual e simultaneamente para cada analito. As medições individuais ocorreram de duas maneiras: inicialmente, a curva analítica foi obtida para cada analito (benzeno, tolueno e xileno) separadamente, variando a concentração de $2,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} a $1,6 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} de acordo com a Figura 22. Posteriormente, os analitos foram determinados alterando as concentrações de um analito, enquanto os outros dois foram mantidos constantes ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}), conforme mostrado na Figura 23.

Na Figura 22 temos as curvas de forma individual para BTX utilizando a técnica de VPD nas condições otimizadas anteriormente. Obteve-se uma resposta satisfatória com o aumento linear da corrente de pico em relação a concentração de cada analito na faixa de concentração de $2,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} a $1,6 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}. Detalhes referentes aos valores da equação da reta, limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), podem ser vistos na Tabela 7.

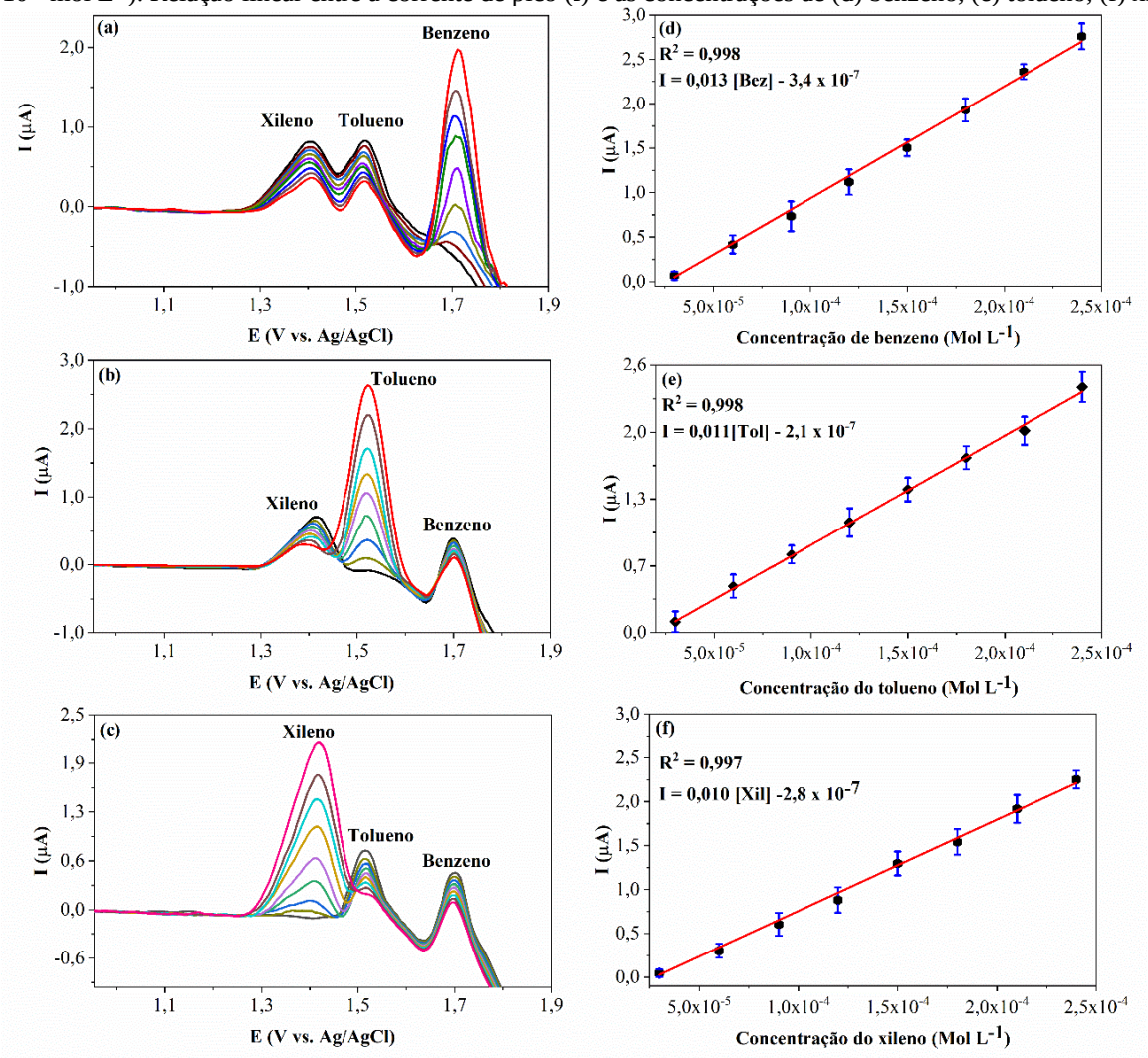
Figura 22 - VPD do eletrodo AuNP/RGO-ECV para (a) benzeno, (b) tolueno, (c) xileno em diferentes concentrações (2,0 × 10^{-5} a 1,6 × 10^{-4} mol L^{-1}) em função da concentração em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}. Parâmetros: velocidade de varredura (υ) = 0,0084 V s^{-1}, amplitude de pulso 0,060 V, incremento de potencial de 0,005 V, intervalo de tempo 0,6 s. Curva analítica concentração (mol L^{-1}) (d) benzeno, (e) tolueno, (f) xileno vs. I_p.



Fonte: próprio autor.

Analisando as curvas obtidas (Figura 23), observou-se que as respectivas curvas mostraram boa linearidade na faixa de concentração investigada para benzeno, tolueno e xileno na faixa de concentração investigada (3,0 × 10^{-5} - 2,4 × 10^{-4} mol L^{-1}). É possível visualizar na Figura 23 que os potenciais de pico dos três analitos foram bem separados pelo sensor AuNP/RGO-ECV, a corrente de pico anódica de cada espécie foi diretamente proporcional às suas concentrações. Esses resultados demonstraram que o aumento da concentração de um determinado analito não inibiu significativamente a resposta dos outros dois compostos. Valores em detalhes da curva analítica, como equação da reta, LOD, LOQ, podem ser constatados na Tabela 7.

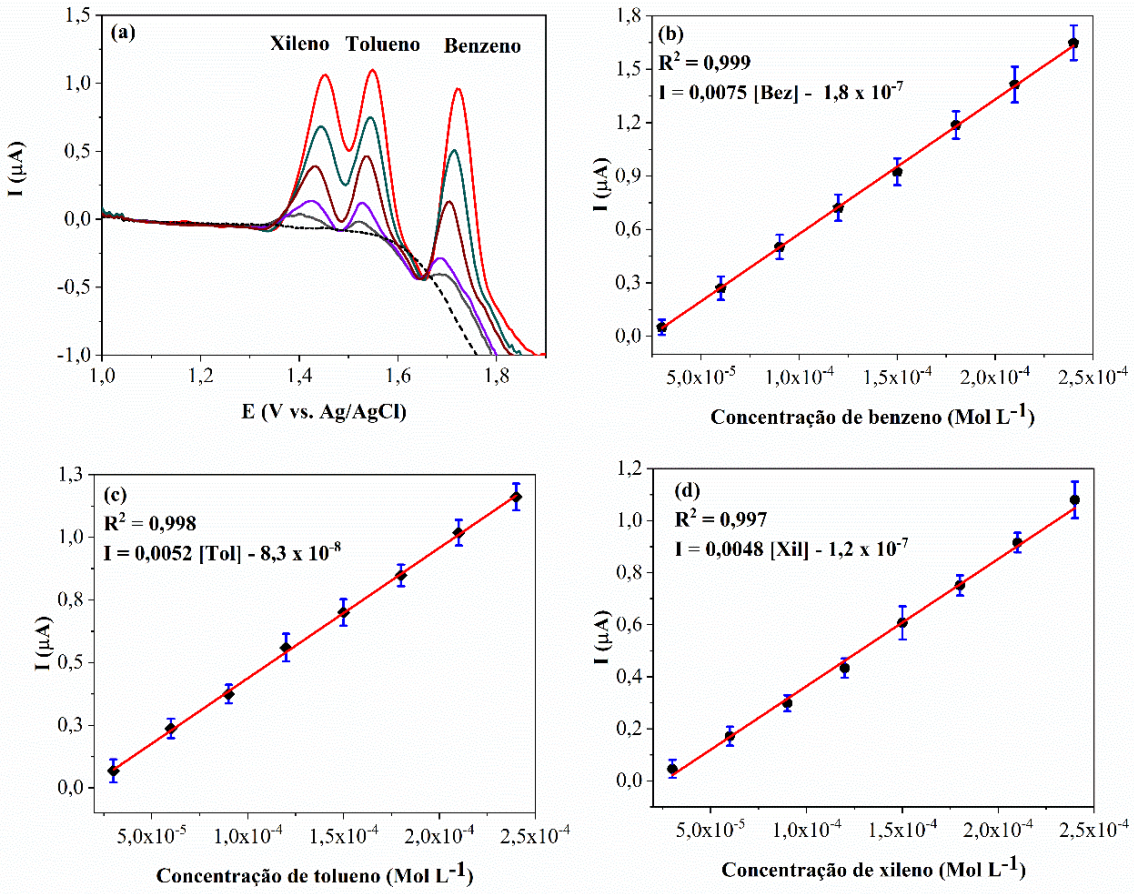
Figura 23 - AuNP/RGO-ECV eletrodo VPD em H_2SO_4 (0,5 Mol L^{-1}), (a) 100 µM TX, benzeno na faixa de concentração de (3,0 × 10^{-5} mol L^{-1} a 2,4 × 10^{-4} mol L^{-1}). (b) 100 µM BX, tolueno variando a concentração (3,0 × 10^{-5} mol L^{-1} a 2,4 × 10^{-4} mol L^{-1}). (c) BT 100 µM, xileno em diferentes concentrações (3,0 × 10^{-5} mol L^{-1} a 2,4 × 10^{-4} mol L^{-1}). Relação linear entre a corrente de pico (I) e as concentrações de (d) benzeno, (e) tolueno, (f) xileno.



Fonte: próprio autor.

Na Figura 24, temos o VPD de AuNP/RGO-ECV para determinação simultânea de BTX na faixa de concentração (3,0 × 10^{-5} – 2,4 × 10^{-4} mol L^{-1}). A Figura 24a mostra os três picos anódicos bem definidos, e as correntes de pico de todos os analitos aumentaram proporcionalmente às suas concentrações. A relação linear entre os valores de pico de corrente (I_p) e as concentrações é claramente mostrada na Figura 24(b-d). A excelente relação linear e a clara visualização dos três picos indicam que o AuNP/RGO-ECV é capaz de realizar a detecção simultânea e precisa dos três analitos, mostrando que a resposta de um analito não inibe a determinação dos outros. Os valores referentes ao desempenho analítico, incluindo faixa linear da equação, limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ) para as detecções individuais e simultâneas de BTX usando o método proposto estão resumidos na Tabela 7. Os valores obtidos dos LOD e LOQ, estão de acordo com a legislação (CONAMA Nº 430/2011) para o tratamento de efluentes de resíduos industriais.

Figura 24 - (a) Curvas VPD de AuNP/RGO-ECV em H_2SO_4 (0,5 Mol L^{-1}), contendo 3,0 × 10^{-5} - 2,4 × 10^{-4} mol L^{-1} de BTX de forma simultânea; relação linear entre a corrente de pico (I_p) e as concentrações de (b) benzeno, (c) tolueno, (d) xileno.



Fonte: próprio autor.

Tabela 7 - Desempenho analítico para determinações individuais e simultâneas de BTX por VPD com AuNP/RGO-ECV.

Analito	Faixa linear (µM)	Equação da reta	R^2	LOD (µM)	LOQ (µM)
Benzeno[a]	20 - 160	$I = 0{,}015[Bez] - 2{,}5 \times 10^{-7}$	0,999	1,8	6,2
Tolueno[a]	20 - 160	$I = 0{,}012\ [Tol] - 1{,}2 \times 10^{-7}$	0,998	2,2	7,2
Xileno[a]	20 – 160	$I = 0{,}014\ [Xil] - 2{,}3 \times 10^{-7}$	0,997	2,0	6,6
Benzeno[b]	30 – 240	$I = 0{,}013\ [Bez] - 3{,}4 \times 10^{-7}$	0,998	2,1	7,2
Tolueno[b]	30 - 240	$I = 0{,}011[Tol] - 2{,}1 \times 10^{-7}$	0,997	2,3	7,7
Xileno[b]	30 - 240	$I = 0{,}010\ [Xil] - 2{,}8 \times 10^{-7}$	0,995	2,2	7,5
Benzeno[c]	30 - 240	$I = 0{,}0075\ [Bez] - 1{,}8 \times 10^{-7}$	0,999	2,2	7,3
Tolueno[c]	30 – 240	$I = 0{,}0052\ [Tol] - 8{,}3 \times 10^{-8}$	0,998	2,7	8,9
Xileno[c]	30 – 240	$I = 0{,}0048\ [Xil] - 1{,}2 \times 10^{-7}$	0,997	2,6	8,8

[a] análise individual.
[b] análise de cada analito na presença dos outros dois.
[c] análise simultânea.

4.2.5. Comparação do sensor eletroquímico proposto com outros da literatura

A comparação do sensor AuNP/RGO-ECV foi realizada com outros eletrodos similares relatados na literatura, mostrada na Tabela 8. O AuNP/RGO-ECV pode detectar simultaneamente benzeno, tolueno e xileno com sensibilidade semelhante à da literatura, com baixos limites de detecção. Levando em consideração a determinação eletroquímica simultânea de BTX, foi encontrado apenas um trabalho utilizando o eletrodo de diamante dopado com boro [17]. Outro trabalho foi encontrado na literatura [91] utilizando nanopartículas de Fe_2O_3 com MWCNT – COOH suportados em ECV, para determinação de BTX, no entanto, o trabalho ainda não foi publicado em periódicos científicos e, além disso não foi possível realizar a determinação simultânea dos analitos.

Tabela 8 - Comparação de diferentes eletrodos modificados para determinação de BTX.

Eletrodo	Técnica	Faixa linear (µM)			Inclinação µA/mol L^{-1}			LOD (µM)			Ref.
		B	T	X	B	T	X	B	T	X	
BDD[a]	SWV	20-200	20-200	20-200	$4{,}8\times10^{4}$	$2{,}6\times10^{4}$	$2{,}6\times10^{4}$	0,3	0,8	0,9	[17]
ECV/Fe_2O_3/MWCNT-COOH[b]	SWV	5-35	20 – 53	20-53	7,9	5,5	0,1	0,8	5,3	20,4	[99]
AuNP/RGO-ECV	VPD	30-240	30-240	30-240	0,0075	0,0052	0,0048	2,2	2,7	2,6	**

[a]Eletrodo de diamante dopado com boro (BDD) catodicamente pré-tratado.
[b]Os valores do LOD para este eletrodo foram determinados de forma individual para cada analito e não de forma simultânea.
**Este trabalho.

Ao comparar o sensor AuNP/RGO-ECV com o eletrodo de diamante dopado com boro (BDD), observou-se que o AuNP/RGO-ECV apresentou uma faixa de concentração maior (30-240 µM), e LODs competitivos: 2,2 µM para benzeno, 2,7 µM para tolueno e 2,6 µM para xileno. Embora os LODs do BDD sejam ligeiramente inferiores, o AuNP/RGO-ECV destaca-se por sua capacidade de detectar, simultaneamente, os três analitos.

É importante ressaltar a complexidade e o tempo necessário para a confecção do eletrodo de BDD, que envolve técnicas de deposição química de vapor por filamento quente (HF-CVD), com temperatura do filamento entre 2440-2560 °C e uma mistura gasosa contendo metano, H_2 e trimetilboro. Além disso, o tratamento catódico aplicado ao eletrodo requer um potencial de -3,0 V por 30 minutos em solução de H_2SO_4 0,5 M. Em comparação, o tempo de deposição das AuNP/RGO no ECV é de apenas 18,33 minutos, tornando o processo de modificação mais rápido, proporcionando uma alternativa prática para a determinação simultânea de BTX.

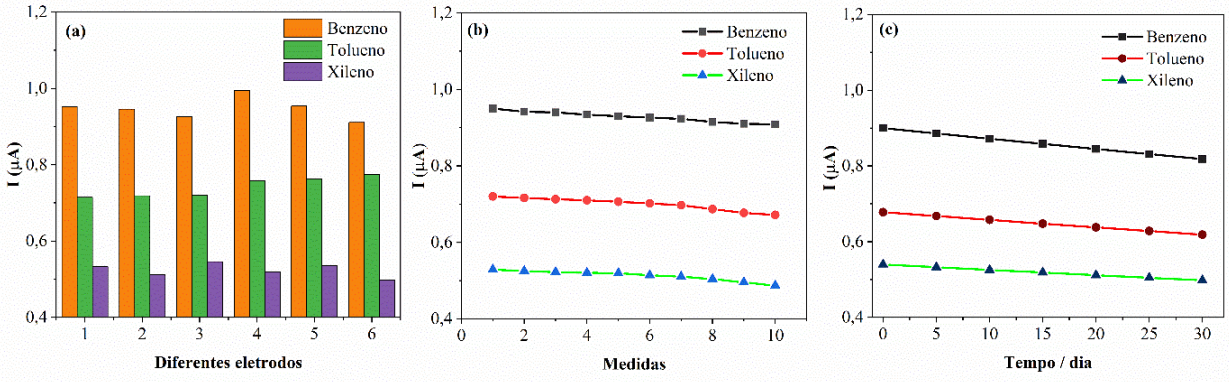
O sensor ECV/Fe_2O_3/MWCNT-COOH apresentou uma faixa linear mais estreita (5-35 µM para benzeno e 20-53 µM para tolueno e xileno) e LODs variando de 0,1 µM a 20,4 µM. No entanto, esses valores de LODs foram obtidos, individualmente, para cada analito, sem a capacidade de detecção simultânea, o que limita sua aplicação em análises complexas onde a presença concomitante dos três analitos BTX é esperada.

Neste sentido, o sensor AuNP/RGO-ECV destaca-se como uma alternativa eficiente, apresentando bom desempenho para detecção simultânea de BTX, com ampla faixa linear (30-240 µM) e baixos LODs. Os resultados aqui apresentados representam um avanço e uma importante contribuição para o campo dos sensores eletroquímicos, especialmente no monitoramento ambiental e industrial.

4.2.6. Parâmetros analíticos, em termos de reprodutibilidade, repetibilidade e estabilidade do sensor AuNP/RGO-ECV

A reprodutibilidade, repetibilidade e estabilidade de AuNP/RGO-ECV foram investigadas em H_2SO_4 (0,5 mol L^{-1}), contendo 1,5 × 10^{-4} mol L^{-1} BTX, usando a técnica VPD. A reprodutibilidade do sensor foi investigada usando seis sensores diferentes preparados independentemente nas mesmas condições (Figura 25a). Os desvios-padrões relativos (DPR) obtidos foram: 2,8% para benzeno, 3,3% para tolueno e 3,1% para xileno. No estudo de repetibilidade foram avaliadas 10 medidas sucessivas de uma solução contendo 1,5 × 10^{-4} mol L^{-1} de BTX, com o mesmo eletrodo modificado (Figura 25b). Os DPRs obtidos para os analitos foram: 1,5% (benzeno), 2,4% (tolueno) e 2,6% (xileno). A estabilidade do sensor foi medida durante um período de 30 dias [163], à temperatura ambiente de 25 °C (Figura 25c), os testes foram realizados a cada 5 dias. Os resultados mostraram que o sensor ainda apresentou para benzeno 90,8%, tolueno 91,2% e xileno 92,2% de sua corrente inicial após este período, demonstrando que, de fato, apresenta boa estabilidade. Os resultados indicam claramente que o AuNP/RGO-ECV possui boa repetibilidade, reprodutibilidade e estabilidade, sugerindo que o método proposto é adequado para a determinação simultânea de BTX.

Figura 25 - (a) Reprodutibilidade, (b) repetibilidade e (c) estabilidade de AuNP/RGO-ECV investigados em H_2SO_4 (0,5 mol L^{-1}) contendo 1,5 × 10^{-4} mol L^{-1} de BTX usando a técnica VPD.



Fonte: próprio autor.

4.2.7. Estudo de possíveis interferentes

A interferência do sensor AuNP/RGO-ECV foi avaliada na presença de possíveis compostos interferentes: catecol, p-benzoquinona, resorcinol, etanol, pireno, íons de K^+, Mg^{2+} e Pb^{2+} [8,17,159,201]. Utilizando a concentração de BTX de 1,5 × 10^{-4} mol L^{-1}, em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, foram avaliadas as proporções de 1:1 e 1:10 (analito: possível interferente), respectivamente. Os resultados obtidos na presença desses compostos apresentaram valores de

desvios padrões relativos variando de 0,58% a 5,1%, conforme pode ser observado na Tabela 9. Com base nesses resultados, pode-se concluir que o método proposto utilizando VPD não apresentou interferência significativa para a detecção de BTX na presença desses possíveis interferentes.

Tabela 9 - Resultados da análise de interferência simultânea obtidos por VPD.

Interferentes em potencial	Benzeno*		Tolueno*		Xileno*	
	01:01	01:10	01:01	01:10	01:01	01:10
K^+	0,97	1,44	0,96	0,99	0,58	1,77
Mg^{2+}	1,03	1,43	0,94	1,11	0,84	1,73
Pb^{2+}	1,14	1,78	0,96	1,15	0,94	1,72
Catecol	1,24	2,62	1,90	2,48	1,09	2,75
P-benzoquinona	1,59	3,25	1,78	3,48	1,82	3,59
Resorcinol	1,41	2,59	1,42	2,95	1,23	2,29
Etanol	2,82	5,06	2,39	4,20	2,77	4,76
Pireno	1,49	2,23	1,61	2,28	1,43	2,27

*Desvio padrão relativo (DPR) (%) da razão molar.

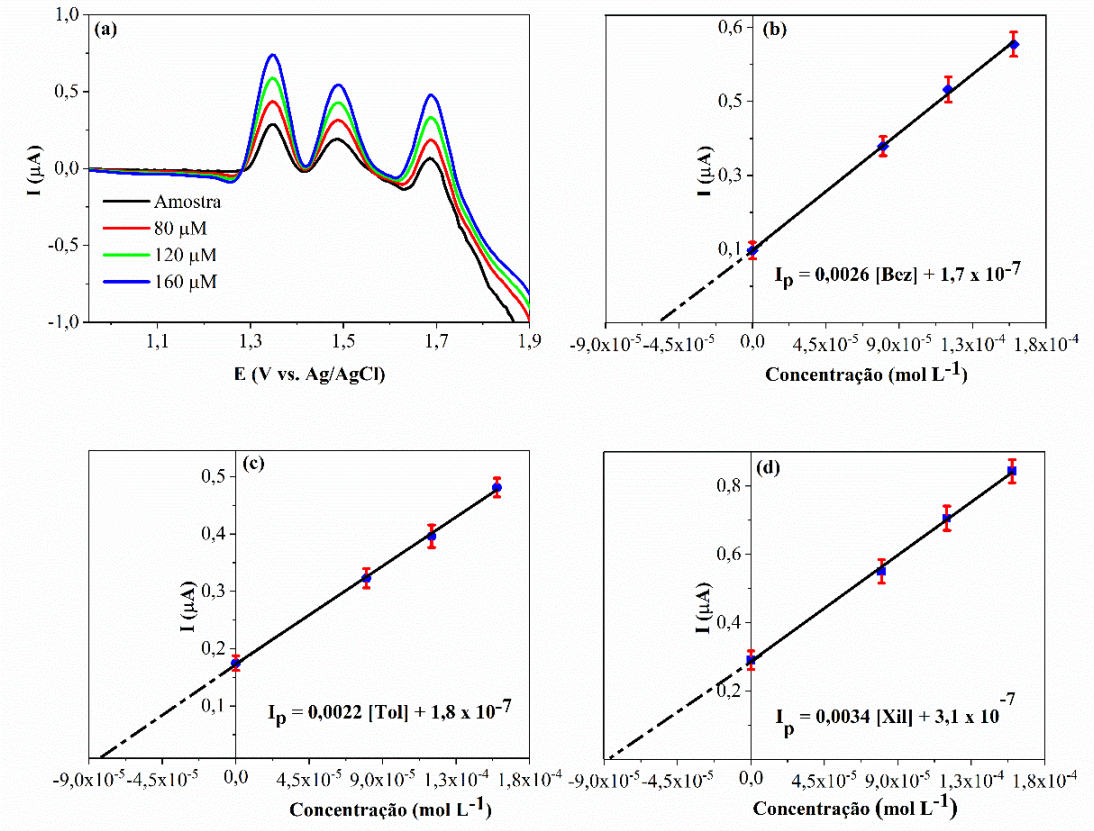
4.2.8. Aplicação do método em amostra real

Para verificar o desempenho e aplicabilidade do procedimento, o sensor eletroquímico foi aplicado na determinação de BTX em amostras de esgoto, provenientes de caixa separadora de postos de combustíveis, utilizando o método de adição padrão para determinar a concentração de BTX, conforme Figura 26a, alíquotas padrão foram adicionadas na faixa de $8{,}0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} a $1{,}6 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}. Através da Figura 26b, c, d foram obtidas as seguintes equações $I_p = 0{,}0026\ [Bez] + 1{,}7 \times 10^{-7}$; $I_p = 0{,}0022\ [Tol] + 1{,}8 \times 10^{-7}$; $I_p = 0{,}0034\ [Xil] + 3{,}1 \times 10^{-7}$, para benzeno, tolueno e xileno, nesta ordem. De acordo com os resultados apresentados, foi possível encontrar BTX nas amostras estudadas.

Através da extrapolação das retas obtidas (Figura 26b, c, d), determinou-se as concentrações 65,4 μM, 81,8 μM e 91,2 μM para benzeno, tolueno e xileno, respectivamente, considerando o processo de diluição de 1:1 descrito no tópico "Preparação da amostra real". Obteve-se os seguintes valores de concentração dos três analitos BTX: 130,8 μM, 163,6 μM e 182,4 μM, respectivamente,. Os valores encontrados para cada BTX estão acima dos estabelecidos pela legislação CONAMA n° 430/2011 [26], cerca de 8,5, 12,5 e 12,1 vezes maiores, para benzeno, tolueno e xileno, respectivamente. Esses resultados mostram que é

necessário um tratamento prévio dos efluentes analisados, para que a água esteja dentro dos padrões de qualidade estabelecidos pela legislação vigente.

Figura 26 - (a) VPD com AuNP/RGO-ECV para BTX em amostra real da caixa separadora do posto de combustível, na faixa de concentração: 8,0 × 10^{-5} a 1,6 × 10^{-4} em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}; υ = 0,0084 V s^{-1}, amplitude 0,060 V. (b) I_p vs. benzeno (mol L^{-1}). (c) I_p vs. tolueno (mol L^{-1}). (d) I_p vs. xileno (mol L^{-1}).



Fonte: próprio autor.

Os resultados referentes ao estudo de recuperação estão resumidos na Tabela 10. Os dados obtidos mostram uma variação de 97,8% a 103,1%, o que indica que o método tem um grau de precisão relativamente bom, e o sensor proposto pode ser aplicado com sucesso na determinação de BTX em amostras de efluentes industriais.

Tabela 10 - Determinação de BTX em amostra de água da caixa separadora do posto de combustível.

Analito	Adicionada (µM)	Encontrada (µM)*	Recuperado (%)	RSD (%)
Benzeno	-	63,5 ± 2,1	-	-
	80	145,5 ± 1,9	102,5	2,5
	120	185,5 ± 1,8	101,6	1,9
	160	221,7 ± 2,3	98,8	2,0
Tolueno	-	85,6 ± 2,0	-	-
	80	164,5 ± 2,1	98,5	3,8
	120	207,3 ± 1,7	101,7	2,2
	160	249,1 ± 2,1	102,4	1,4
Xileno	-	95,0 ± 1,0	-	-
	80	173,2 ± 1,2	97,8	2,1
	120	217,4 ± 1,0	102,0	2,2
	160	260,0 ± 1,2	103,1	1,8

*Os valores encontrados foram obtidos utilizando a equação da reta subtraindo o branco.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO SENSOR Mn_xO_y/MWCNT-ECV

4.3.1. Área de superfície eletroquimicamente ativa

A área de superfície eletroquimicamente ativa ECSA pode ser estimada através da capacitância elétrica de dupla camada (C_{DL}) e da capacitância específica (C_s) conforme a Eq. 13. Essa abordagem é frequentemente usada para determinar a área de superfície de diferentes materiais [202]. As medições de C_{DL} ocorreram em diferentes velocidades de varredura, em uma pequena faixa de potencial, onde não ocorrem processos faradaicos [203].

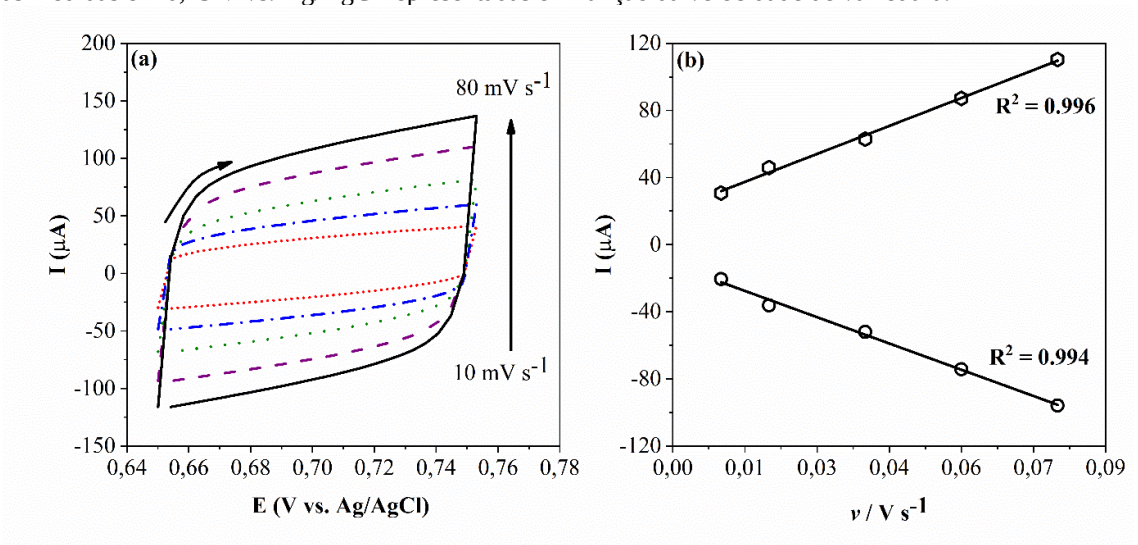
$$\text{ECSA} = \frac{C_{DL}}{C_s} \tag{13}$$

C_s é definido como a capacitância específica da amostra ou a capacitância de uma superfície plana ideal do material. Os atores BARTON e INFIELD [204] descrevem procedimentos para encontrar valores padronizados de C_s em meio ácido ou básico. No entanto, medir os valores de C_s não é tão prático para diferentes, sistemas. MCCRORY *et al.* [205] relataram diferentes valores de C_s levando em conta diferentes materiais em soluções ácidas, valores típicos variam de C_s, de 0,015 a 0,110 mF cm^{-2} em H_2SO_4 e de 0,022 a 0,130 mF cm^{-2} em soluções de NaOH e KOH. De acordo com esses estudos, os valores de C_s podem variar para diferentes materiais [205,206]. Neste trabalho, o valor de C_s = 0,035 mF cm^{-2} será adotado de acordo com a literatura [203,205].

A C_{DL} foi determinada em solução de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1}, medindo a corrente capacitiva não faradaica associada a um determinado potencial em diferentes velocidades de varredura de 0,010 V s^{-1} a 0,080 V s^{-1}, na faixa de 0,65 V - 0,75 V vs. Ag/AgCl [203].

Para determinar a ECSA do Mn_xO_y/MWCNT, os voltamogramas foram registrados conforme mostra a Figura 27a para o eletrodo Mn_xO_y/MWCNT. O aumento linear na densidade de corrente com o aumento da velocidade de varredura indica claramente a carga e descarga da camada dupla de Helmholtz [202].

Figura 27 - (a) Curvas VC de Mn_xO_y/MWCNT-ECV em diferentes velocidades de varredura entre 0,010 e 0,080 V vs. Ag/AgCl em 1,0 mol L^{-1} H_2SO_4; (b) as densidades de corrente de carga catódica e anódica correspondentes às medidas em 0,75 V vs. Ag/AgCl representadas em função da velocidade de varredura.



Fonte: próprio autor.

A corrente de carga da dupla camada é igual ao produto da velocidade de varredura, υ, pela capacitância eletroquímica de dupla camada C_{DL} e pode ser determinada pela Eq. 14 [205].

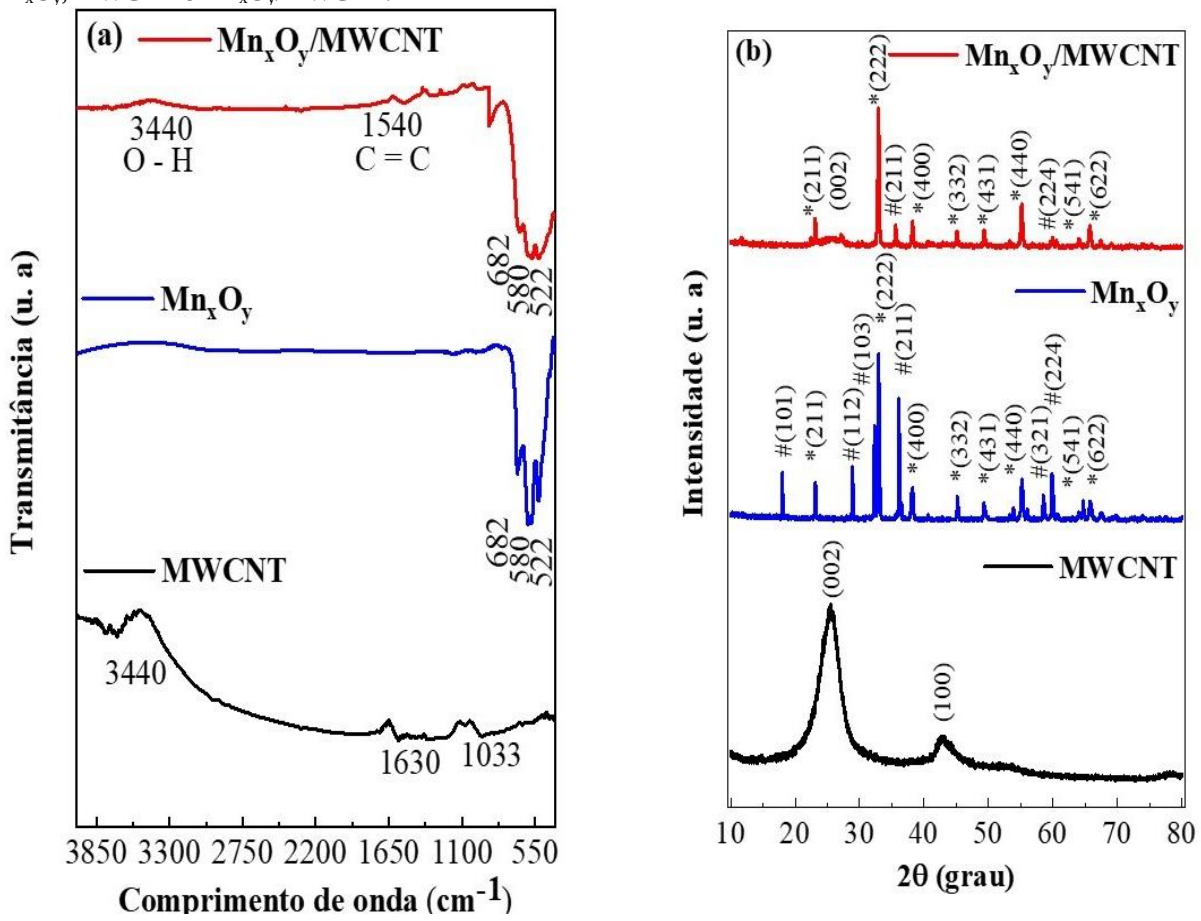
$$I_c = \upsilon * C_{DL} \quad (14)$$

Onde I_c é a corrente obtida com potencial fixo e υ é a velocidade de varredura. Assim, um gráfico de I_c versus υ produz uma linha reta com inclinação igual a C_{DL} (Figura 27b, mostra I vs. υ considerando E = 0,75 V). As inclinações I_a = 1,1 mF e I_c = - 1,0 mF foram obtidos. O valor médio dos módulos das inclinações (1,1 mF) representa o valor de C_{DL} (Eq. 14). De posse destes valores, foi possível calcular o valor de ECSA através da Eq. 13, ou seja 30,7 cm^2, valor próximo ao valor obtido na literatura [207].

4.3.2. Caracterização físico-química e morfológica

Os espectros de FTIR para Mn_xO_y, MWCNT e Mn/MWCNT são mostrados na Figura 28. Na Figura 28a é possível observar a presença de bandas semelhantes às relatadas na literatura [208].

Figura 28 - (a) Espectros FTIR (KBr) de amostras de Mn_xO_y, MWCNT e Mn_xO_y/MWCNT. (b) Difratogramas Mn_xO_y, MWCNT e Mn_xO_y/MWCNT.



Fonte: próprio autor.

Os espectros mostram bandas características de MWCNT na região de 3440 cm^{-1}, 1630 cm^{-1} e 1033 cm^{-1} de acordo com a literatura [159,209], sendo atribuídas as vibrações de estiramento do grupo hidroxila (O – H), carbonila (C = O) e grupos alcóxi (C - O), respectivamente. Os espectros obtidos para Mn_xO_y, forneceram bandas intensas em ~ 522, ~ 580 e ~ 682 cm^{-1} oriundas das vibrações de estiramento de Mn-O [210]. A formação do nanocompósito Mn_xO_y/MWCNT foi verificada pela presença de todas as bandas características de Mn_xO_y e MWCNT no espectro do nanocompósito Mn_xO_y/MWCNT, confirmando a incorporação das nanopartículas.

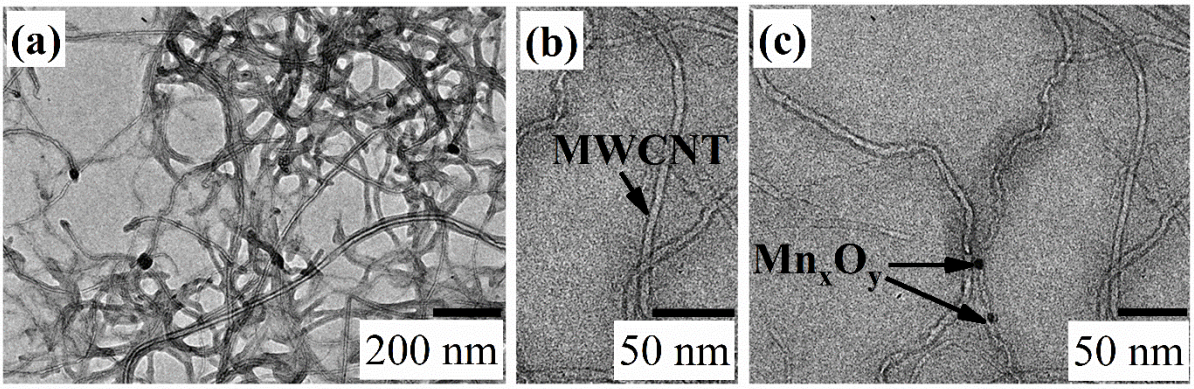
As estruturas cristalinas foram confirmadas por DRX (Figura 28b). Os picos indexados para MWCNT em 2θ de 25,6° e 42,1° correspondem aos planos de reflexão (002) e (100),

característicos do carbono [159,211]. Os picos do difratograma foram indexados para Mn_xO_y com uma estrutura de espinélio (JCPDS No 041-1442). Neste caso, os picos no difratograma de Mn_2O_3 (destacados com o símbolo *) são exibidos em valores 2θ de 23,1°, 32,9°, 38,2°, 45,1°, 49,3°, 55,2°, 64,2°, 65,8 °, 67,5° correspondentes aos planos (211), (222), (400), (332), (431), (440), (541), (622) e (631), respectivamente [159,212]. Além disso, os picos de difração em 2θ de 18,0°, 28,9°, 32,4°, 36,2°, 58,6° e 59,9° (destacados com o símbolo #) são atribuídos ao Mn_3O_4 (JCPDS n° 24-0734), correspondendo a suas facetas (101), (112), (103), (211), (321) e (224), respectivamente [212].

O difratograma Mn_xO_y/MWCNT apresenta picos característicos de MWCNT, além de picos semelhantes aos observados para Mn_xO_y, confirmando a presença de MWCNT e Mn_xO_y no compósito. O tamanho médio do cristalito foi calculado usando a equação de SCHERRER [213] Eq. 1, para os picos de maior intensidade dos difratogramas na Figura 28b. O tamanho médio dos cristalitos das nanopartículas foi de 3,3 e 39,9 nm para MWCNT e Mn_xO_y, respectivamente. Para o compósito Mn_xO_y/MWCNT o tamanho médio encontrado foi de 29,6 nm. Esses resultados indicam a eficiência do método utilizado para obtenção de nanopartículas.

A análise elementar dos nanomateriais Mn_xO_y, MWCNT e Mn_xO_y/MWCNT foi realizada pela técnica EDS, e a morfologia foi avaliada pela técnica MET e MEV. A Figura 29 mostra as imagens MET dos nanocompósitos Mn_xO_y/MWCNT e MWCNT.

Figura 29 - MET de (a) Mn_xO_y/MWCNT (200 nm) (b) MWCNT (50 nm) e (c) nanocompósito Mn_xO_y/MWCNT (50 nm).



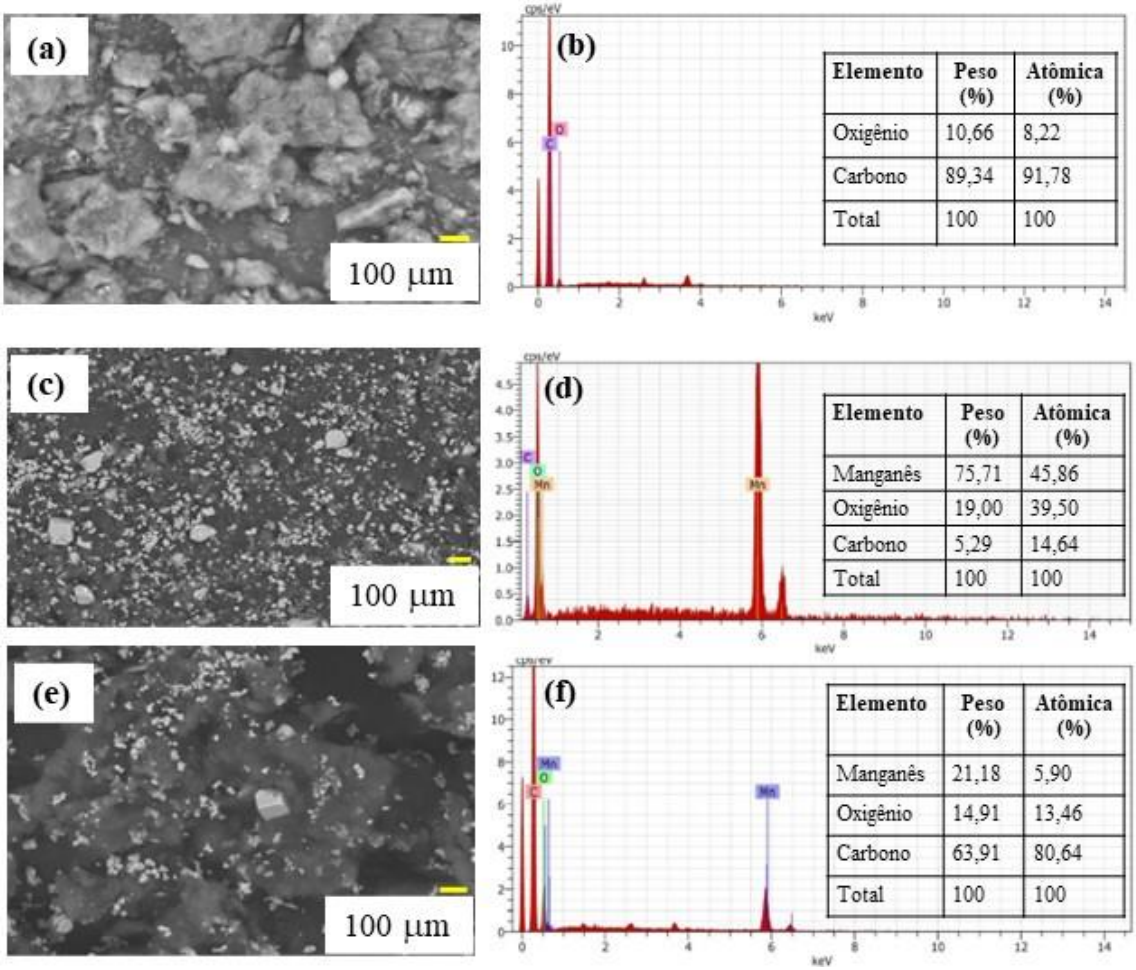
Fonte: próprio autor

A Figura 29a apresenta uma visão geral do nanocompósito na escala de 200 nm. A Figura 29b mostra a estrutura do MWCNT mais claramente com uma escala de 50 nm. Além disso, a Figura 29c indica a presença de óxido de manganês nos MWCNTs, confirmando a obtenção do nanocompósito (Mn_xO_y/MWCNT).

Na Figura 30a, temos a imagem do nanotubo de carbono e seu respectivo EDS na Figura 30b, que comprova a presença de carbono e oxigênio. Na Figura 30c é possível visualizar

claramente a forma das nanopartículas de Mn_xO_y em forma de cubo. A morfologia do material revela que o Mn_xO_y apresenta irregularidade em relação aos tamanhos dos aglomerados de Mn_xO_y. O EDS (Figura 30d) confirma a presença de átomos de manganês e oxigênio na composição do Mn_xO_y, com uma pequena quantidade de carbono devido ao resíduo da calcinação. Na Figura 30e, é possível observar a inserção de Mn_xO_y na superfície do nanotubo de carbono, mantendo suas características morfológicas. O EDS do compósito Mn_xO_y/MWCNT (Figura 30f) confirma a presença de carbono.

Figura 30 - (a) MEV de MWCNT (b) EDS das amostras de MWCNT. (c) MEV do Mn_xO_y, (d) EDS do Mn_xO_y (e) MEV do Mn_xO_y/MWCNT e (f) EDS do Mn_xO_y/MWCNT.



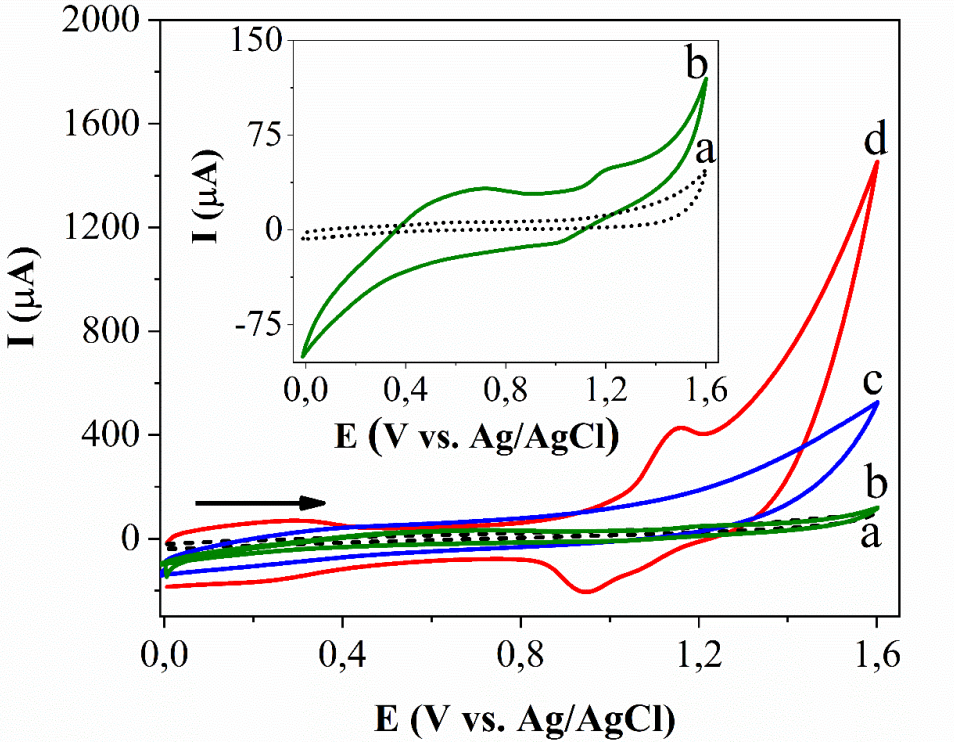
Fonte: próprio autor.

4.3.3. Caracterização eletroquímica do Mn_xO_y/MWCNT-ECV

Para estudar as características eletroquímicas de cada etapa da modificação do eletrodo, foi utilizada a técnica VC. A Figura 31, mostra as respostas voltamétricas de ECV (curva a), Mn_xO_y/ECV (curva b), MWCNT-ECV (curva c) e Mn_xO_y/MWCNT-ECV (curva d) em tampão

BR pH 1,8, usando uma velocidade de varredura de 0,050 V s^{-1}, registrada na faixa de potencial de 0,0 V - 1,6 V.

Figura 31 - VC de ECV (curva a), Mn_xO_y/ECV (curva b), MWCNT-ECV (curva c) e 1:1 Mn_xO_y/MWCNT-ECV (curva d) em tampão BR pH 1,8, velocidade de varredura foi de 0,050 V s^{-1}. A figura inserida mostra as curvas a e b em ampliação para melhor visualização.



Fonte: próprio autor.

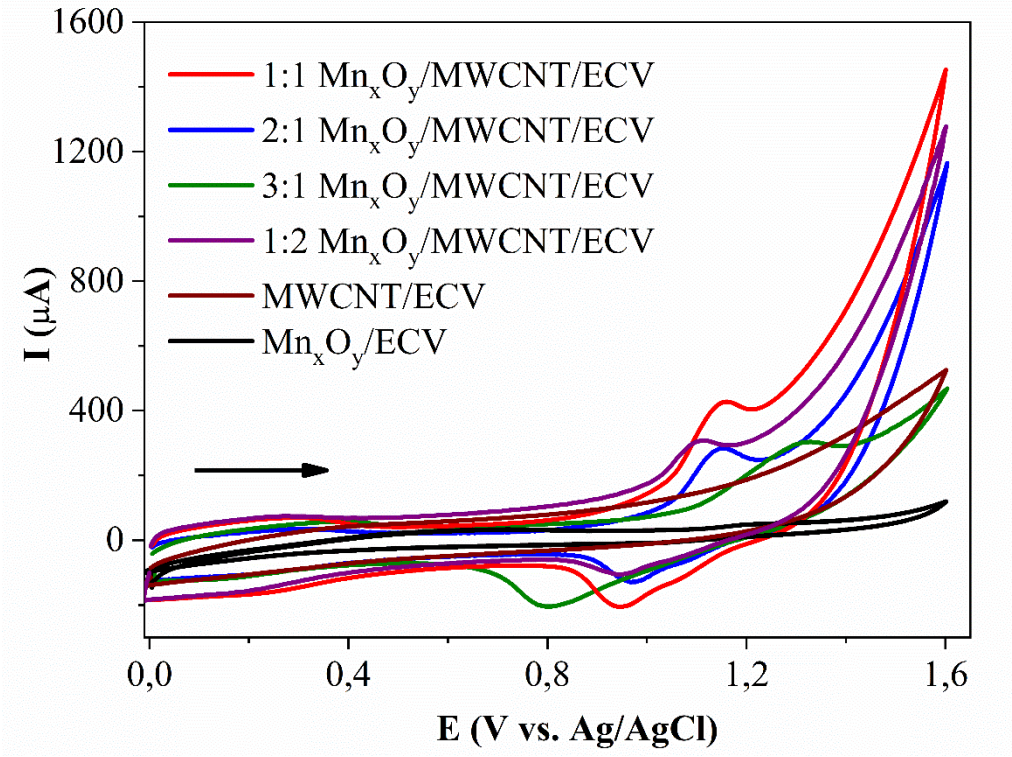
Para a interpretação dos dados, foi utilizado o diagrama de Pourbaix para o manganês [214]. Como esperado, não foram observados picos de oxidação ou redução nos voltamogramas para o ECV (curva a) e MWCNT-ECV (curva c) no eletrólito suporte mencionado. No entanto, para Mn_xO_y/ECV e Mn_xO_y/MWCNT-ECV vários picos voltamétricos estão associados a diferentes processos redox que ocorrem durante a formação eletroquímica de vários óxidos de manganês (Mn_3O_4, Mn_2O_3 e MnO_2). A zona de potencial entre 0,3 V e 0,6 V está associada à formação de Mn_2O_3 [215]. A mudança no perfil voltamétrico do eletrodo contendo MWCNT, provavelmente, é devido à resposta eletrocatalítica do MWCNT na superfície da ECV, além de melhorar a condutividade de corrente e aumentar a área de superfície ativa. O pico anódico próximo a 1,2 V é formado pela oxidação de Mn_2O_3 para produzir MnO_2, de acordo com o diagrama de Pourbaix para manganês em meio ácido [214]. O pico catódico, correspondente próximo a 0,95 V, refere-se à redução do Mn^{4+} presente no MnO_2, saindo do estado de oxidação elevado para o estado de Mn^{2+}[216–218].

O efeito da razão de massa do compósito Mn_xO_y/MWCNT (1:1, 2:1, 3:1 e 1:2 m/m) exerce uma influência direta sobre a espessura do filme e seu efeito no comportamento

voltamétrico foi avaliado em tampão BR pH 1,8, com uma velocidade de varredura de 0,050 V s^{-1}, registrado na faixa de potencial de 0,0 V - 1,6 V. Os voltamogramas para cada razão de massa composta estudada são mostrados na Figura 32. A avaliação da melhor condição foi analisada em termos de corrente de pico (I_p) e potencial de pico (E_p) obtidos para cada composição. Assim, para as razões de massa 1:1, 2:1, 3:1 e 1:2, os valores de I_p foram 0,43 mA, 0,28 mA, 0,30 mA e 0,32 mA, respectivamente. Para E_p, os valores encontrados foram 1,15 V, 1,15 V, 1,31 V e 1,11 V, respectivamente. Portanto, foi possível inferir que a razão de massa com melhor desempenho voltamétrico foi de 1:1 Mn_xO_y/MWCNT, revelando que Mn_xO_y aumenta os sítios de reação e a área superficial em relação ao eletrodo modificado apenas com MWCNT ou Mn_xO_y.

Esses resultados mostram que o efeito sinérgico dos materiais melhorou a atividade eletroquímica do eletrodo. Também é possível notar um aumento na corrente de capacitância da dupla camada para a relação 1:1 Mn_xO_y/MWCNT, o que indica que o material foi depositado na superfície do eletrodo, formando um filme eletronicamente condutor [219]. Além disso, uma mudança no potencial é observada para a razão de massa de 3:1, possivelmente devido ao excesso de Mn_xO_y na superfície do ECV.

Figura 32 - VC em diferentes proporções de modificação Mn_xO_y/MWCNT-ECV em tampão BR pH 1,8, velocidade de varredura de 0,050 V s^{-1}.



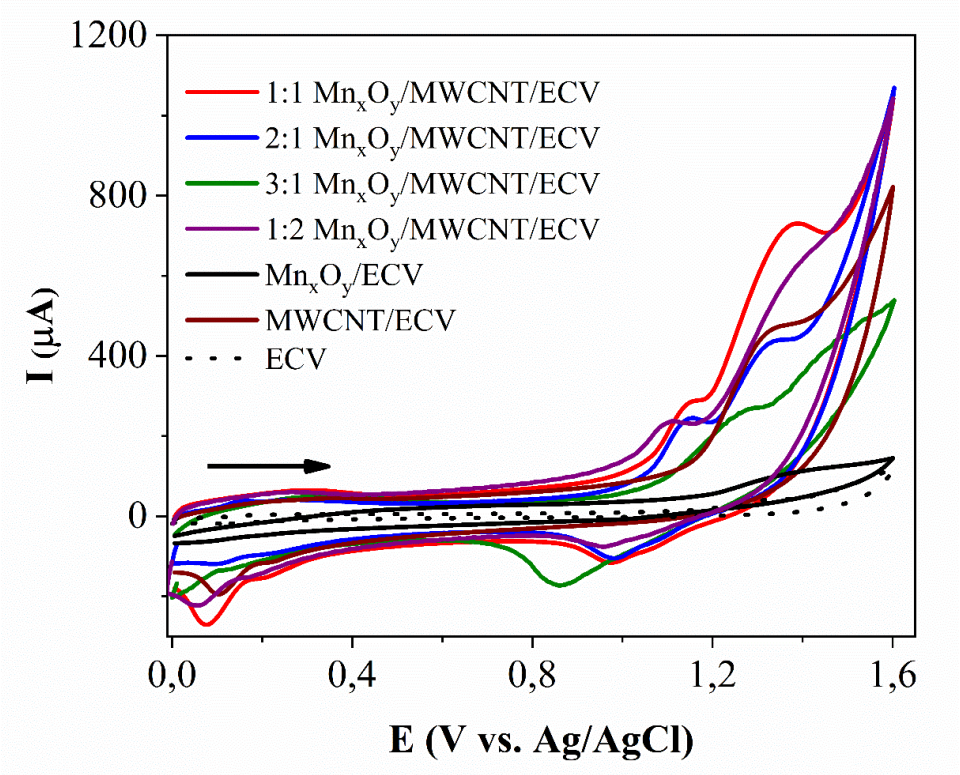
Fonte: próprio autor

4.4. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E VIABILIDADE ELETROANALÍTICA DO SENSOR Mn_xO_y/MWCNT-ECV PARA DETERMINAÇÃO DE NAF

4.4.1. Resposta eletroquímica para Naf

O comportamento eletroquímico do Naf foi avaliado pela técnica VC (Figura 33) usando diferentes eletrodos (ECV, MWCNT-ECV e Mn_xO_y/ECV) em diferentes proporções para Mn_xO_y/MWCNT (1:1, 2:1, 3:1 e 1:2 m/m), em tampão BR pH 1,8 na faixa de 0,0 V - 1,6 V, contendo $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} Naf. Na Figura 33, é possível observar a comparação da resposta eletroquímica para as diferentes proporções do compósito estudado.

Figura 33 - VC em diferentes eletrodos na presença de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} Naf em tampão BR pH 1,8, velocidade de varredura de 0,050 V s^{-1}.



Fonte: próprio autor.

Considerando que o potencial de oxidação do eletrodo está em 1,15 V, é possível notar um segundo pico anódico em 1,30 V, referente à oxidação do Naf.

Todos os eletrodos testados apresentaram um pico anódico atribuído à oxidação do Naf, porém o 1:1 Mn_xO_y/MWCNT-ECV exibiu a melhor resposta com uma corrente de 732,0 µA e um potencial de pico de 1,30 V associado à oxidação do Naf na relação molar 1:1 Mn_xO_y/MWCNT-ECV, sendo 1,7 vezes maior quando comparada a MWCNT-ECV (430,0 µA), e 22,1 vezes maior quando comparada ao ECV (33,1 µA) e 6,4 vezes maior quando comparada ao Mn_xO_y/ECV (114 µA). No caso das razões 2:1 e 3:1 para Mn_xO_y/MWCNT-ECV,

a diminuição observada na corrente de oxidação do Naf, quando comparada com a razão 1:1 de Mn_xO_y/MWCNT-ECV, provavelmente se deve ao excesso de Mn_xO_y na superfície dos eletrodos, o que prejudicou a transferência de elétrons do analito para o transdutor. Para a relação 1:2 Mn_xO_y/MWCNT-ECV, a diminuição da corrente de pico pode estar associada à inibição das nanopartículas de Mn_xO_y, causada pelo aumento da quantidade de MWCNT no nanocompósito. Para a relação 3:1 Mn_xO_y/MWCNT-ECV, além da diminuição da corrente, também foi observado um deslocamento de pico para potenciais maiores (1,5 V). Para os diferentes eletrodos testados, o pico catódico, observado em torno de 0,08 V, está relacionado aos subprodutos da oxidação do Naf [220]. Segundo a literatura [221], a oxidação do Naf em Mn_xO_y/MWCNT-ECV pode ocorrer pela produção de cátions radicais, que são hidratados, levando à formação de subprodutos, sendo os mais estáveis 1,4-naftoquinonas e binaftil [221,222].

O mecanismo comum de oxidação eletroquímica em arenos indica uma formação de cátion radical (Eq. 15), onde AH_2 é o hidrocarboneto aromático, $(AH_2)^{+\circ}$ é o cátion radical. Após a formação do cátion, eles podem desencadear diferentes reações secundárias. Uma das reações mais importantes é a abstração do íon hidrônio para formar o radical neutro (Eq. 16). O radical produzido pode ser reoxidado (Eq. 17) para formar o carbocátion, que, posteriormente, reage com o nucleófilo para obter o composto hidroxilado (Eq. 18). O produto hidroxilado resultante pode ser reoxidado novamente passando por estágios de reações semelhantes, como mostrado pelas Eqs. 15-18, para formar compostos mais estáveis, sendo o produto principal, 1,4-naftoquinonas representado na Eq. 19 por AO_2 [221–223].

$$AH_2 - e^- \rightarrow (AH_2)^{+\circ} \quad (15)$$

$$(AH_2)^{+\circ} + H_2O \rightarrow (AH)^{\circ} + H_3O^+ \quad (16)$$

$$(AH)^{\circ} - e^- \rightarrow (AH)^+ \quad (17)$$

$$(AH)^+ + 2H_2O \rightarrow (AH)OH + H_3O^+ \quad (18)$$

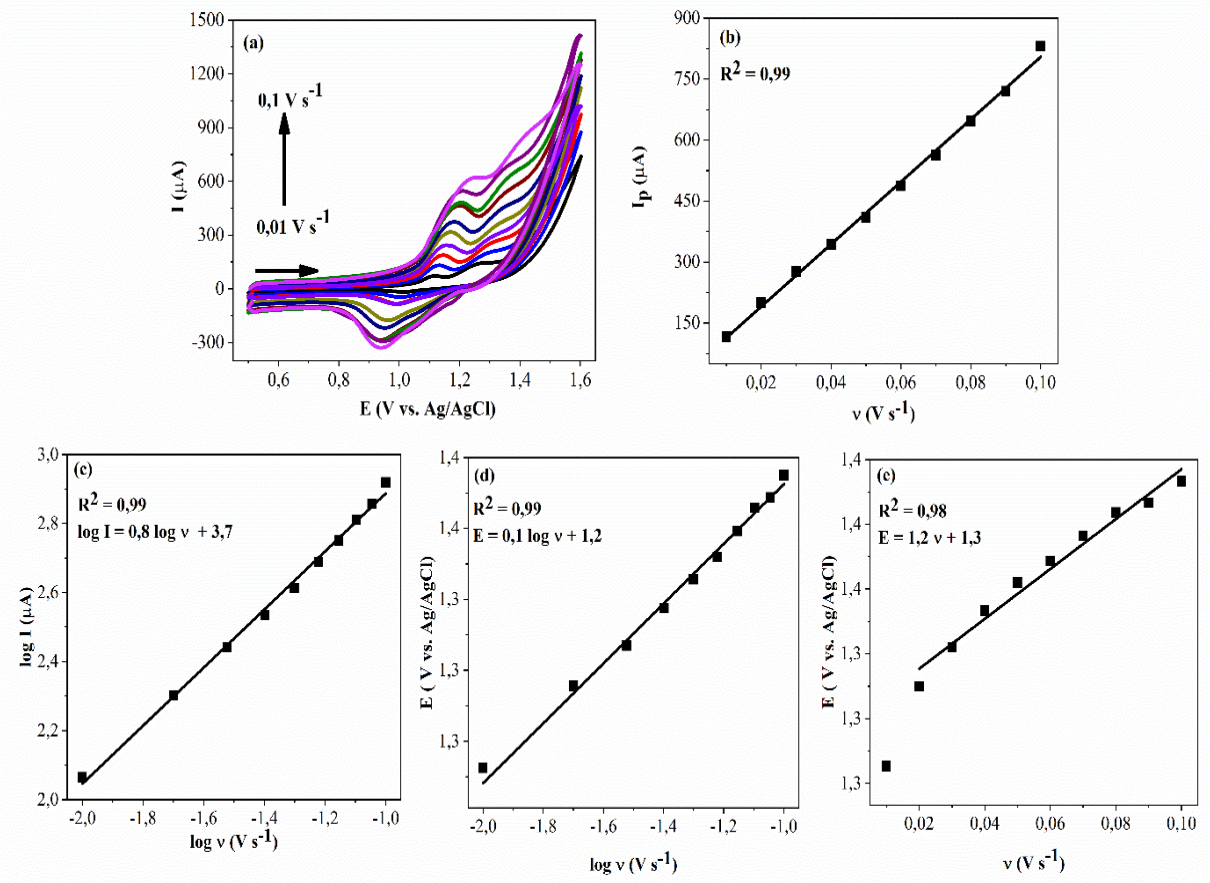
$$A(OH)_2 + 2H_2O \rightarrow AO_2 + H_3O^+ \quad (19)$$

O efeito da velocidade de varredura no comportamento eletroquímico do Naf foi analisado por VC usando Naf $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} em tampão BR pH 1,8. Os VCs foram obtidos em diferentes velocidades de varredura variando de 0,010 V s^{-1} a 0,10 V s^{-1} (Figura 34a). A relação linear entre I_p vs. υ (Figura 34b), indica que a reação do analito na superfície do eletrodo modificado com Mn_xO_y/MWCNT-ECV, é controlada por um processo de adsorção. A relação log I_p vs. log υ (Figura 34c) mostra uma boa relação linear com uma inclinação de 0,8. Este valor está próximo do valor teórico de 1,0 [224], que é típico de processos redox orientados por adsorção. Este resultado está de acordo com estudos relatados na literatura para a determinação

de Naf [8]. A Figura 34d mostra a relação de E vs. log υ, e é expressa pela equação de LAVIRON [198] Eq. 8.

De acordo com experimentos realizados, a relação entre os potenciais de pico de oxidação de Naf e log υ (0,01 V s^{-1} – 0,1 V s^{-1}) é dada pela equação E = 0,1 log υ + 1,2, R^2 = 0,99 (Figura 34d). Assim, pode-se calcular 'αn' de acordo com a inclinação da equação. O valor encontrado foi de 0,4 e conforme relatado por BARD e FAULKNER [190], o valor teórico de α para um processo irreversível é 0,5, então o valor de n é aproximadamente 1. O resultado encontrado para 'n' indica que um elétron esteve envolvido na oxidação do Naf.

Figura 34 - (a) VC de Mn_xO_y/MWCNT-ECV na presença de Naf (1 × 10^{-3} mol L^{-1}), em tampão BR pH (1,8) com diferentes velocidades de varredura (0,010 V s^{-1} - 0,10 V s^{-1}). (b) Razão de I_p vs. υ; (c) log I_p vs. log υ; (d) E vs. log υ. (e) E vs. υ.



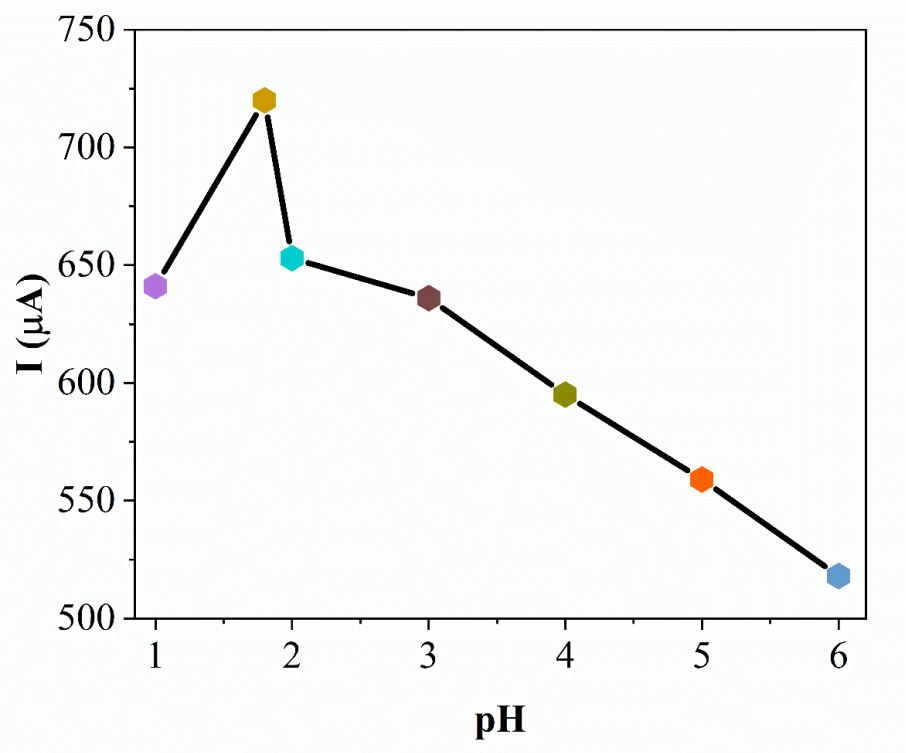
Fonte: próprio autor.

O valor de k_0 também foi calculado para informar sobre a velocidade do processo de transferência de elétrons envolvidos na oxidação do Naf e da superfície do eletrodo. Para isso, a Eq. 8 foi usada. O valor de E^0 foi obtido por meio do gráfico E^0 vs. υ, em que o intercepto da equação de regressão linear, é o valor de E^0 neste caso 1,3 V vs. Ag/AgCl. Assim, foi possível obter k_0 no valor de 24,5 s^{-1} a 298 K. A concentração superficial de Naf em Mn_xO_y/MWCNT-ECV foi calculada usando a Eq. 9 [200].

O Γ de Naf para ECV puro e Mn_xO_y/MWCNT-ECV determinados foram 1,4 × 10^{-8} mol cm^{-2} e 2,2 × 10^{-7} mol cm^{-2}, respectivamente.

O pH é um dos principais fatores que afetam o desempenho dos sensores eletroquímicos. Devido a isso, o efeito do pH na oxidação de Naf 1,0 × 10^{-3} mol L^{-1} em Mn_xO_y/MWCNT-ECV foi estudado pela técnica VC usando tampão BR na faixa de pH 1,0-6,0. O estudo em pH 1,0 foi feito utilizando H_3PO_4 0,1 M. A Figura 35 mostra o gráfico I_p vs. pH (E_p = 1,4 V), onde o pH 1,8 foi o mais adequado para ser usado na análise de Naf em Mn_xO_y/MWCNT-ECV. Como esse pH produziu a maior intensidade de corrente, com boa definição de pico para oxidação do Naf, ele foi selecionado para os experimentos subsequentes.

Figura 35 - Relação I_p vs. pH para o eletrodo Mn_xO_y/MWCNT-ECV na presença de Naf (1,0 × 10^{-3} mol L^{-1}), em tampão BR.



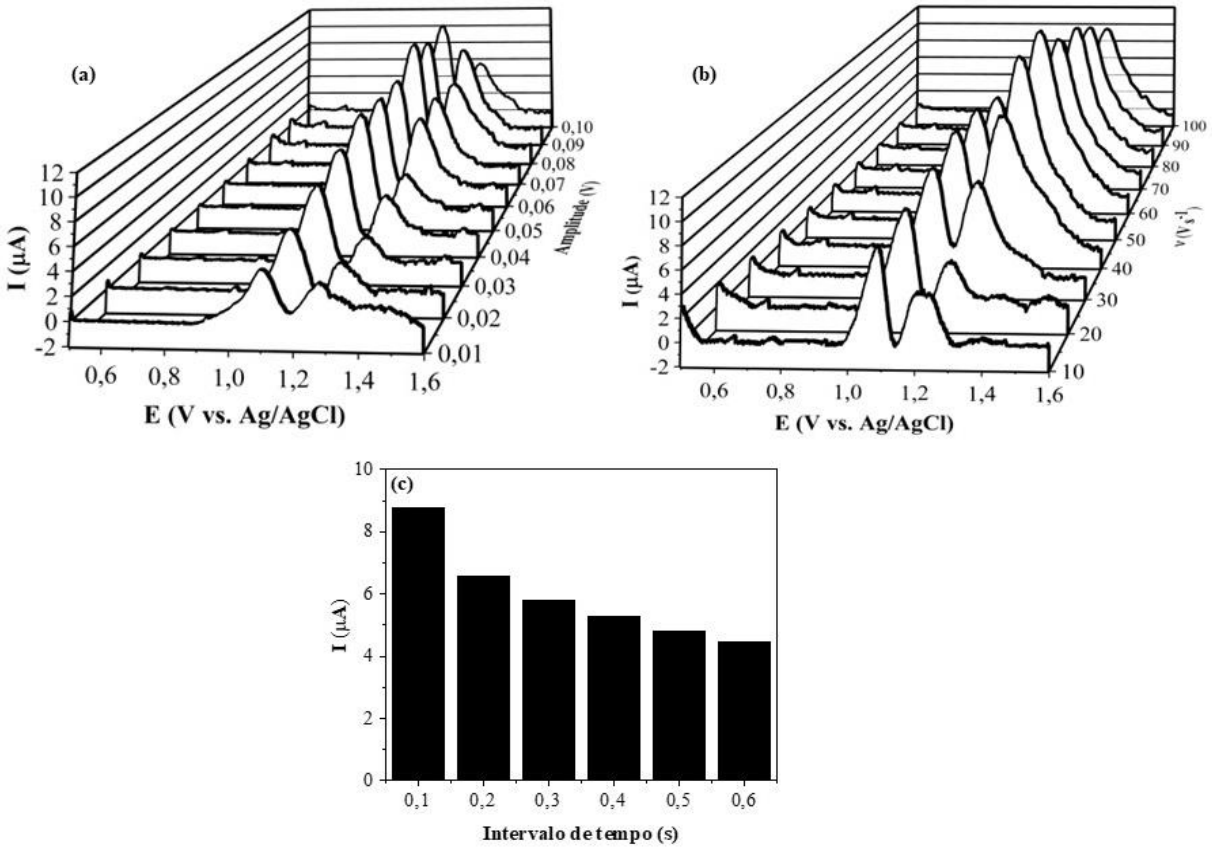
Fonte: próprio autor.

4.4.2. Otimização dos parâmetros VPD para análise do Naf

Para determinar o Naf por VPD usando Mn_xO_y/MWCNT-ECV, primeiro os parâmetros básicos desta técnica (amplitude de pulso, velocidade de varredura e intervalo de tempo) foram otimizados. Estas medidas foram realizadas em célula eletroquímica, contendo solução tampão BR pH 1,8 como eletrólito suporte, com concentração de Naf de 5,0 × 10^{-5} mol L^{-1}. A Figura 36a mostra os testes de amplitude de pulso na faixa de 0,010 V - 0,100 V. A velocidade de varredura foi testada na faixa de 0,010 V s^{-1} a 0,100 V s^{-1} (Figura 36b), e o intervalo de tempo

foi otimizado na faixa de 0,100 s a 0,250 s de acordo com a Figura 36c. Com base nesses experimentos, os seguintes parâmetros foram escolhidos e usados para todas as medições posteriores: amplitude = 0,090 V, velocidade de varredura = 0,060 V s^{-1} e intervalo de tempo = 0,100 s. Os parâmetros voltamétricos ótimos foram escolhidos não apenas devido ao maior I_p, mas também considerando a resolução (boa definição) de pico do Naf.

Figura 36 - (a) VPD do eletrodo Mn_xO_y/MWCNT-ECV para Naf (5×10^{-5} mol L^{-1}), em tampão BR pH 1,8, variando a amplitude (0,010 V - 0,100 V) com: velocidade de varredura (υ) = 0,050 V s^{-1}; intervalo de tempo = 0,1 s. (b) estudo da velocidade de varredura (0,010 V s^{-1} - 0,100 V s^{-1}) com: amplitude = 0,090 V e intervalo de tempo = 0,1 s. (c) estudo do intervalo de tempo (0,1 s - 0,6 s) com: amplitude = 0,090 V e υ = 0,060 V s^{-1}.



Fonte: próprio autor.

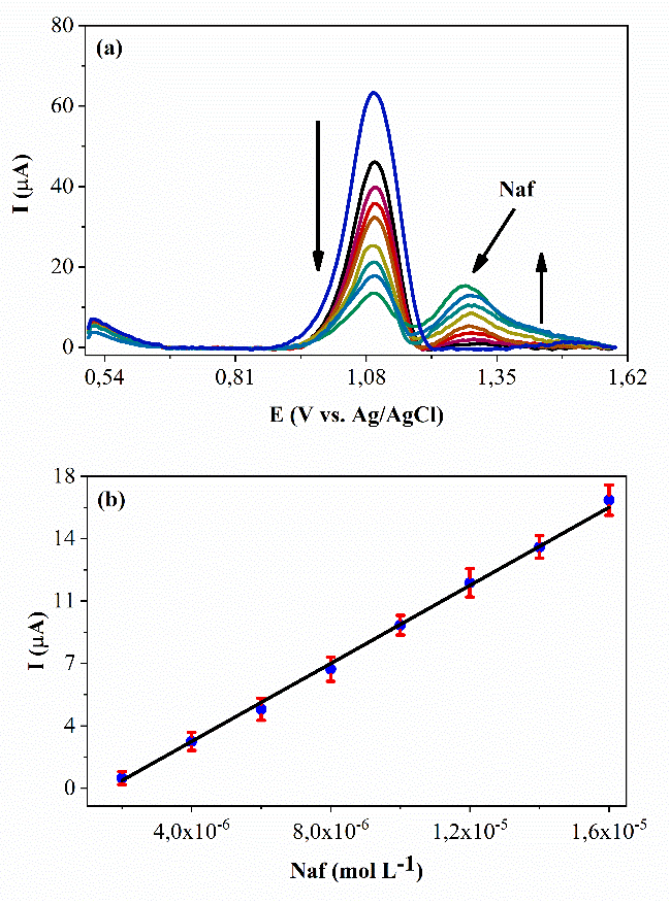
4.4.3. Curva analítica para Naf

Após a otimização dos parâmetros, as curvas de calibração foram construídas usando o sensor Mn_xO_y/MWCNT-ECV. VPD foi selecionado para análise de Naf, usando Mn_xO_y/MWCNT-ECV, por ser uma das técnicas voltamétricas mais sensíveis.

A Figura 37 mostra os voltamogramas e a curva analítica correspondente para Naf. O aumento do pico do analito em 1,3 V, na Figura 37a, resulta na diminuição da corrente próxima a 1,08V que é atribuída ao par redox Mn^{3+}/Mn^{4+}. Isso indica, claramente, que ocorre uma interação entre o analito e o compósito como resultado do processo redox.

Utilizando os parâmetros otimizados (Figura 36), a curva analítica construída apresenta boa linearidade na faixa de concentração entre 2,0 × 10^{-6} mol L^{-1} e 1,6 × 10^{-5} mol L^{-1} de Naf, conforme mostra a Figura 37b. A regressão linear apresentou um R^2 de 0,99, onde I_p = 1,1 Naf (mol L^{-1}) - 1,8 × 10^{-6} é a equação matemática que define a curva analítica do Naf.

Figura 37 - (a) VPD do eletrodo Mn_xO_y/MWCNT-ECV para Naf em diferentes concentrações (2,0 × 10^{-6} a 1,6 × 10^{-5} mol L^{-1}) em função da concentração no tampão BR pH 1,8. Parâmetros: velocidade de varredura (υ) = 0,060 V s^{-1}, amplitude de pulso 0,090 V. (b) curva analítica Naf (mol L^{-1}) vs. I_p.



Fonte: próprio autor.

Os valores referentes ao desvio padrão (DP) e a inclinação da curva de calibração (S) foram usados para determinar o limite de detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ), por meio da abordagem estatística clássica baseada nas definições da IUPAC e ACS [225], sendo calculados por meio da fórmula $L = k \times (DP/S)$, onde o fator k é igual a 3 para o LOD e 10 para o LOQ. Os valores de desvio padrão relativo (DPR) obtidos para a inclinação e interceptação foram 3,6 % e 2,9 %, respectivamente. Os valores LOD e LOQ foram 5,4 × 10^{-7} e 1,8 × 10^{-6}, respectivamente, para n = 3.

4.4.4. Comparação do sensor eletroquímico proposto com outros da literatura

A Tabela 11 mostra a comparação do sensor do presente estudo com os respectivos sensores apresentados na literatura para determinação de Naf em diferentes matrizes. O Mn_xO_y/MWCNT-ECV tem sensibilidade próxima à obtida por outros autores. Vale ressaltar que dependendo da estrutura do material, o eletrodo pode apresentar uma resposta mais sensível, principalmente quando ocorre a miniaturização do sistema em estudo, por exemplo, trabalhos envolvendo microeletrodos impressos, a literatura relata bom desempenho com baixos limites de detecção [8,201]. Dentre os trabalhos apresentados, o eletrodo Mn_xO_y/MWCNT apresenta praticidade no preparo da modificação, comparado a outros trabalhos relatados, que exigem maior complexidade na metodologia, exigindo maior tempo de preparo, o que aumenta o custo de obtenção do material, e do sensor eletroquímico. Assim, o sensor Mn_xO_y/MWCNT possui um LOD baixo, apesar de não ser o mais sensível, quando comparado aos outros da literatura [7,8,103,226,227] . É importante notar que o ECV modificado com o compósito Mn_xO_y/MWCNT forneceu um sensor eletroquímico simples para determinação de Naf. Além disso, não foram encontrados na literatura estudos utilizando esse eletrodo.

Embora alguns tenham maior sensibilidade em relação ao LOD, o sensor proposto neste trabalho é comparável a pelo menos dois dos trabalhos da Tabela 11, e apresenta algumas vantagens e peculiaridades (simplicidade e tempo de preparo), que podem justificar sua importância e aplicação.

Tabela 11 - Comparação de diferentes sensores eletroquímicos para determinação de Naf.

Eletrodo	Método	Faixa Linear Naf ($\mu mol\ L^{-1}$)	LOD Naf ($\mu mol\ L^{-1}$)	Referência
Mn_xO_y/MWCNT-ECV	VPD	2,0 - 16,0	0,5	Este trabalho
$PBCSO_3Na$/Grafeno/ECV[a]	VPD	0,01 - 0,1	$1,4 \times 10^{-3}$	[7]
PANI/SiO_2/MPS[b]	EIE	0,2 - 7,4	0,2	[103]
Ti_3C_2-MXene/BP/LIPG[c]	VVL	0,02 - 40,0	$1,6 \times 10^{-3}$	[226]
E-rGO/SPE[d]	VPD	0,05 - 1,2	$1,5 \times 10^{-2}$	[8]
Thiolated Calix [4] arene/CdSe/QDs/HMDE[e]	VOQ	1,5 - 25,0	0,8	[227]

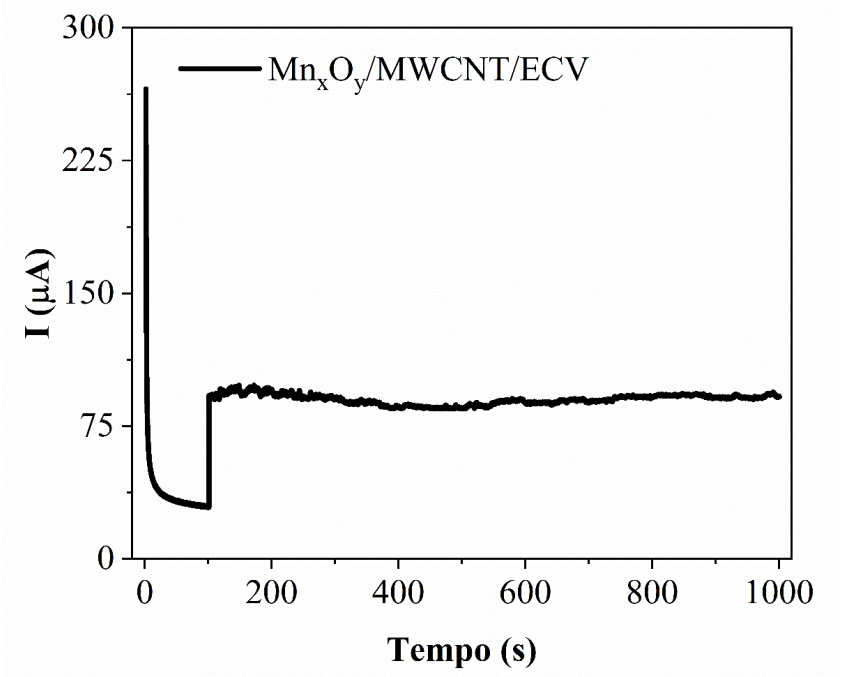
[a]Automontagem controlada por polieletrólito conjugado solúvel em água com grafeno pela técnica de montagem LBL ($PBCSO_3Na$/Grafeno/ECV).
[b]Crescimento de óxido de polianilina camada macroporosa de silício passivada (PANI/SiO_2/MPS).
[c]Nanohíbrido de fosforeno com carboneto de titânio tipo grafeno MXene na superfície do substrato flexível de grafeno poroso induzido por laser (Ti_3C_2 -MXene/BP/LIPG).
[d]Redução eletroquímica do eletrodo serigrafado de óxido de grafeno (E-rGO/SPE).
[e]Calix[4]arene tiolado, seleneto de cádmio pontos quânticos pendurados eletrodo de gota de mercúrio (Calix[4]arene tiolado/CdSe/QDs/HMDE).

4.4.5. Parâmetros Analíticos, em termos de reprodutibilidade, repetibilidade e estabilidade do sensor Mn_xO_y/MWCNT-ECV

Com objetivo de avaliar a reprodutibilidade inter-eletrodo, foram preparados seis diferentes eletrodos, mantendo o mesmo modo de preparo em dias diferentes. Voltamogramas foram registrados utilizando a VPD nas mesmas condições da Figura 37, com concentração de Naf de 6,0 μmol L^{-1}. As I_p obtidas para os respectivos eletrodos foram respectivamente (3,1, 3,3, 3,9, 3,6, 3,7 e 3,5 μA). Por meio desses valores foi possível calcular o valor médio de I_p e o %DPR de 3,5 μA e 8,4%, respectivamente.

A repetibilidade do eletrodo foi avaliada por seis medições sucessivas de Naf (6,0 μmol L^{-1}) usando a técnica VPD, com Mn_xO_y/MWCNT-ECV. Por meio das correntes de pico (2,6, 2,3, 2,2, 2,5, 2,5 e 2,7 μA) foi possível calcular o valor médio de I_p o %DPR de 2,5 μA e 7,8 %, respectivamente. Esses resultados indicam que o eletrodo apresentou boa repetibilidade. O desempenho de Mn_xO_y/MWCNT-ECV também foi avaliado em termos de estabilidade pela técnica de cronoamperometria na presença de Naf na concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}. O estudo foi realizado com um potencial constante de 1,3 V por um período de 1000 s. De acordo com a Figura 38, o sensor atinge estabilidade logo após alguns segundos (~ 100 s) com um nível de corrente em torno de ~ 0,09 mA, mantendo esta estabilidade ao longo do tempo (900 s). Além disso, o Mn_xO_y/MWCNT-ECV foi armazenado em temperatura ambiente (25°C) por 20 dias, o eletrodo ainda apresentou 90% da corrente inicial, demonstrando ter boa estabilidade.

Figura 38 - Cronoamperometria do sensor Mn_xO_y/MWCNT-ECV para Naf com concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} em tampão BR pH 1,8 por 1000 s.



Fonte: próprio autor.

4.4.6. Estudo de possíveis interferentes

A interferência do sensor Mn_xO_y/MWCNT-ECV foi avaliada na presença de possíveis compostos estranhos na água: íons (sódio, potássio e cálcio), benzeno, tolueno, xileno, antraceno e pireno [8,228]. Utilizando a concentração de Naf como sendo $6,0 \times 10^{-6}$ mol L^{-1}, em tampão BR (pH 1,8), foram avaliadas as proporções de 1:1 e 1:10 (analito: possível interferente), respectivamente. Os resultados obtidos na presença desses compostos apresentaram valores de desvio padrão relativo variando de -2,4% a 3,1%, conforme pode ser observado na Tabela 12. Com base nesses resultados, pode-se concluir que o método proposto utilizando VPD não apresentou interferência significativa para a detecção de Naf na presença desses possíveis interferentes.

Tabela 12 - Resultados da análise de interferência obtidos por VPD.

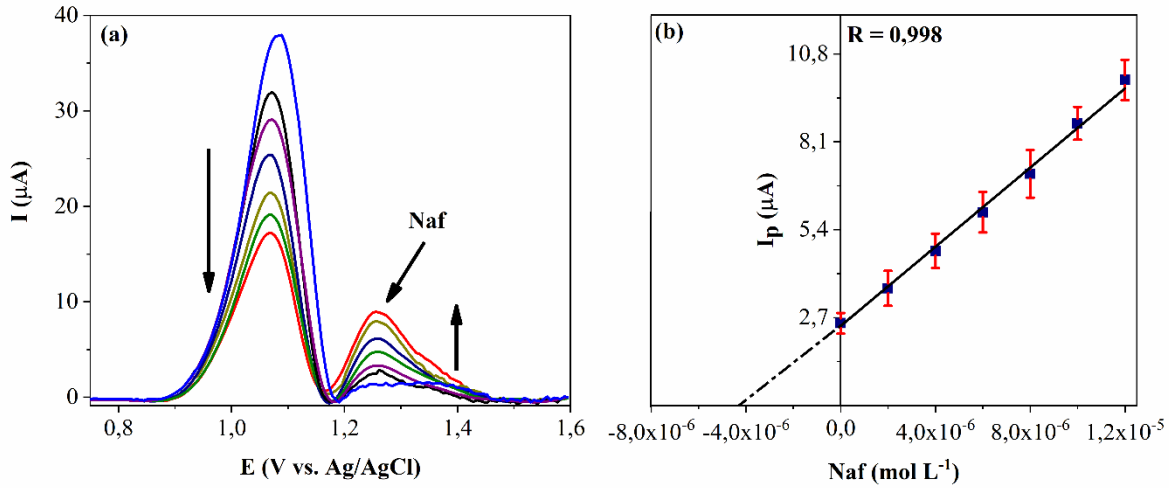
Interferentes em potencial	Razão Molar*	
	1:1	1:10
Íons (Na^+, K^+, Ca^+)	-1,2	-2,4
Benzeno	0,7	2,1
Tolueno	0,2	0,6
Xileno	0,3	0,7
Antraceno	0,9	3,1
Pireno	0,5	2,3

*Desvio padrão relativo (DPR) (%)

4.4.7. Aplicação do método em amostra real

Para verificar o desempenho e aplicabilidade do procedimento, o sensor eletroquímico foi aplicado na determinação de Naf em amostras de água de poço do posto de gasolina, utilizando o método de adição padrão para determinar a concentração de Naf, conforme Figura 39a. As alíquotas do padrão foram adicionadas na faixa de $2,0 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} a $1,2 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}. Através da extrapolação da reta ($I_p = 0,64$ Naf $+ 2,8 \times 10^{-6}$) obtida na Figura 39b foi possível determinar a concentração de $4,4 \times 10^{-6}$ para Naf. Considerando o processo de diluição de 1:1 descrito no tópico "Preparação da amostra real", obteve-se a concentração de $8,8 \times 10^{-6}$ mol L^{-1}.

Figura 39 - (a) VPD com o eletrodo Mn_xO_y/MWCNT-ECV na proporção de 1:1, para a resposta de Naf em amostra real de água de poço de combustível, na faixa de concentração: 2,0 × 10^{-6} a 1,2 × 10^{-5}; pH: 1,8 (tampão BR); υ = 0,060 V s^{-1}, amplitude 0,090 V. (b) gráfico I_p vs. Naf (mol L^{-1}).



Fonte: próprio autor.

Os resultados referentes ao estudo de recuperação estão resumidos na Tabela 13. Os dados mostram uma variação de 98,1 % a 103,3 %, o que indica que o método tem um grau de exatidão relativamente bom, e o sensor proposto pode ser aplicado com sucesso na determinação de Naf em amostras de água de poço.

Tabela 13 - Determinação dos níveis de Naf em amostras de água subterrânea (n = 3) pelo método VPD.

Amostra	Adicionado (µmol L^{-1})	Encontrada (µmol L^{-1})*	Recuperada (%)	DPR (%)
	-	4,3 ± 0,1	-	-
Água de	2,0	6,4 ± 0,1	101,6	2,2
poço de	4,0	8,3 ± 0,2	98,1	4,4
posto de	6,0	10,5 ± 0,3	101,8	3,4
gasolina	8,0	12,5 ± 0,4	102,5	1,4
	10,0	14,7 ± 0,3	103,3	2,5
	12,0	16,1 ± 0,2	98,3	1,8

*Os valores encontrados foram obtidos utilizando a equação da reta subtraindo o branco.

5. CONCLUSÃO

- Neste trabalho, foram desenvolvidos e avaliados diferentes eletrodos para a determinação de contaminantes derivados de petróleo, moléculas orgânicas voláteis BTX e HPAs (Naf).

  Sensor para BTX:

- O sensor AuNP/RGO-ECV, utilizado na determinação simultânea de BTX, apresentou bom desempenho, com LOD de 2,2 μmol L^{-1}, 2,7 μmol L^{-1} e 2,6 μmol L^{-1} para benzeno, tolueno e xileno, respectivamente;

- O sensor AuNP/RGO-ECV apresentou bons resultados de reprodutibilidade (%DPR = 2,8; 3,3 e 3,1), repetibilidade (%DPR = 1,5; 2,4 e 2,6), estabilidade (30 dias => B:90,8%; T:91,2% e X:92,2%), recuperação ([μmol L^{-1}]; 97,8% a 103,1%) e baixa interferência de moléculas semelhantes as do BTX;

  Sensor para Naf:

- As nanopartículas de Mn_xO_y, usadas na obtenção do sensor para determinação de Naf, foram sintetizadas utilizando o método sol-gel, apresentando resultados satisfatórios na obtenção do compósito Mn_xO_y/MWCNT com dimensões de 29,6 nm;

- O sensor Mn_xO_y/MWCNT/ECV apresentou bom desempenho para determinação eletroquímica de Naf com limite de detecção de 0,5 μmol L^{-1};

- O sensor Mn_xO_y/MWCNT/ECV apresentou bons resultados de reprodutibilidade (%DPR 8,4%), repetibilidade (%DPR 7,8%), estabilidade, recuperação ([μmol L^{-1}] 98,1% a 103,3%) e baixa interferência de moléculas semelhantes ao Naf.

- Considerando os bons resultados obtidos neste trabalho, pode-se afirmar que os sensores desenvolvidos são uma alternativa economicamente viáveis para a determinação de BTX em amostras de efluentes industriais, utilizando o sensor AuNP/RGO-ECV, e para a determinação de Naf em amostras de água de poço de postos de combustíveis, utilizando o sensor Mn_xO_y/MWCNT/ECV.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] YU, B.; YUAN, Z.; YU, Z.; XUE-SONG, F. BTEX in the environment: An update on sources, fate, distribution, pretreatment, analysis, and removal techniques. *Chemical Engineering Journal*, v. 435, p. 134825, 2022. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134825.

[2] SALES DA SILVA, I.G.; GOMES DE ALMEIDA, F.C; PADILHA DA ROCHA E SILVA, N.M. Soil Bioremediation: Overview of Technologies and Trends. *Energies*, v. 13, p. 4664, 2020. https://doi.org/10.3390/en13184664.

[3] VASCONCELLOS, V.V.; LINS, V.F.C.; FARIA, R.A.D. Application of biosensors in the petrochemical industry: a mini review on the sensing platforms for polycyclic aromatic hydrocarbons detection. *Int J Biosen Bioelectron*, v. 5, n. 4, p. 142-148, 2019. Doi:10.15406/ijbsbe.2019.05.00168.

[4] SALAMA, K.; OMAR, E.; Zafar, M. Assessment of BTX Concentration around Fuel Station in Eastern Province Kingdom of Saudi Arabia. *Indian Journal Occupational and Environmental Medicine*, v. 24, p. 163, 2020. Doi: 10.4103/ijoem.IJOEM_157_19.

[5] DEHGHANI, M.; MOHAMMADPOUR, A.; ABBASI, A.; ROSTAMI, I.; GHAREHCHAHI, E.; DERAKHSHAN, Z. Health risks of inhalation exposure to BTEX in a municipal wastewater treatment plant in Middle East city: Shiraz, Iran. *Environmental Research*, v. 204, p. 112155, 2022. https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112155.

[6] LIMA, K.M.G.; RAIMUNDO, I.M.; PIMENTEL, M.F. Simultaneous determination of BTX and total hydrocarbons in water employing near infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 160, p. 691-697, 2011. https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.08.050.

[7] PANG, Y.; HUANG, Y.; Li, W.; FENG, L.; SHEN, X. Conjugated Polyelectrolyte/Graphene Multilayer Films for Simultaneous Electrochemical Sensing of Three Monohydroxylated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *ACS Applied Nano Materials*, v. 2, n. 12, p. 7785-7794, 2019. https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01821.

[8] PANG, Y.H.; HUANG, Y.Y.; Li, W.Y.; YANG, N.C.; SHEN, X.F. Electrochemical Detection of Three Monohydroxylated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Electroreduced Graphene Oxide Modified Screen-printed Electrode. *Electroanalysis*, v. 32, p.1459-1467, 2020. https://doi.org/10.1002/elan.201900692.

[9] ZHANG, Q.; LIU, P.; LI, S.; ZHANG, X.; CHEN, M. Progress in the analytical research methods of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologiesv*, v.43, p. 425-444, 2020. https://doi.org/101080/1082607620201746668.

[10] SUN, K.; SONG, Y.; HE, F.; JING, M.; TANG, J.; LIU, R. A review of human and animals exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: Health risk and adverse effects, photo-induced toxicity and regulating effect of microplastics. *Science of the Total Environment*, v. 773, p. 145403, 2021. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145403.

[11] KANKANAMGE, B.; KAMAL, JINADASA, K.; MONTEAU, F.; FOWLER, S.W. Review of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in fish and fisheries products; a Sri Lankan perspective. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 27, p. 20663-20674, 2020. https://doi.org/10.1007/s11356-020-08305-2.

[12] PREUSS, R.; ANGERER, J.; DREXLER, H. Naphthalene - An environmental and occupational toxicant. *International archives of occupational and environmental health*, v. 76, p. 556-576, 2003. Doi 10.1007/s00420-003-0458-1.

[13] SABER, A.N, ZHANG, H.; YANG, M. Optimization and validation of headspace solid-phase microextraction method coupled with gas chromatography–triple quadrupole tandem mass spectrometry for simultaneous determination of volatile and semi-volatile organic compounds in coking wastewater treatment plant. *Environmental monitoring and assessment*, v. 191, p.1-17, 2019. https://doi.org/10.1007/s10661-019-7554-5.

[14] NOOR, P.; KHANMOHAMMADI, M.; ROOZBEHANI, B.; BAGHERI GARMARUDI, A. Evaluation of ATR-FTIR spectrometry in the fingerprint region combined with chemometrics for simultaneous determination of benzene, toluene, and xylenes in complex hydrocarbon mixtures. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, v. 149, p. 1341-1347, 2018. https://doi.org/10.1007/s00706-018-2213-z.

[15] BRAVO, M.A.; GONZALEZ, L.A.; VALVERDE, O.B.; QUIROZ W.; TOLEDO-NEIRA, C. Evaluation of three-way fluorescence data-based for simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea infusion samples at sub-ppb levels by second-order multivariate calibration. *Microchemical Journal*, v. 151, p.104208, 2019. https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104208.

[16] PLOTNIKOVA, O.; MELNIKOV, G.V.; MELNIKOV A.G.; TIKHOMIROVA, E.I. Development of a luminescent sensor system based on modified solid matrices for the determination of PAHs. *In: Computational Biophysics and Nanobiophotonics*, v. 12194, p. 258-266, 2022. doi:https://doi.org/10.1117/12.2626337.

[17] DE FREITAS JUNIOR, G.G.; FLORENCIO, T.M.; MENDONCA, R.J.; SALAZAR-BANDA, G.R.; Oliveira, R.T.S. Simultaneous Voltammetric Determination of Benzene, Toluene and Xylenes (BTX) in Water Using a Cathodically Pre-treated Boron-doped Diamond Electrode. *Electroanalysis*, v. 31, p.554-559, 2019. Doi: 10.1002/elan.201800661.

[18] GHANI, M.; GHOREISHI, S.M.; MASOUM, S. Highly porous nanostructured copper oxide foam fiber as a sorbent for head space solid-phase microextraction of BTEX from aqueous solutions. *Microchemical Journal*, v. 145, p. 210-217, 2019. https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.10.036.

[19] MA, X.; HUANG, P.; DANG, X.; AI, H.; ZHENG, D.; CHEN, H. MWCNTs/MnO_2 nanocomposite-based polythiophene coating for solid-phase microextraction and determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Microchemical Journal*, v. 146, p. 1026-1032, 2019. https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.02.031.

[20] U.S. Environmental Protection Agency (EPA). How To Effectively Recover Free Product At Leaking Underground Storage Tank Sites. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/default/files/2014-03/documents/fprg.pdf, Acesso em: 14/03/2022.

[21] COSTA, A.H.R.; NUNES, C.C.; CORSEUIL, H.X.; Biorremediação de águas subterrâneas impactadas por gasolina e etanol com o uso de nitrato. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 14, p. 265-274, 2009. https://doi.org/10.1590/S1413-41522009000200014.

[22] PRIYANKA, U.; LENS, P.N.L. Enhanced removal of hydrocarbons BTX by light-driven Aspergillus niger ZnS nanobiohybrids, *Enzyme and Microbial Technology*, v. 157, p. 110020, 2022. https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2022.110020.

[23] SHU, Y.; JI, J.; XU, Y.; DENG, J, HUANG, H.; HE, M.; *et al.* Promotional role of Mn doping on catalytic oxidation of VOCs over mesoporous TiO_2 under vacuum ultraviolet (VUV) irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 220, p. 78-87, 2018. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.019.

[24] ZANELLO, V.; SCHERGER, L.E.; CASTOLDI, M.C.; LEXOW, C. A theoretical model for predicting the behaviour of BTEX in the unsaturated zone and groundwater (Bahía Blanca, Argentina). Epub ahead of print 2021. doi:10.21203/rs.3.rs-325170/v1.

[25] GONÇALVES, I.C.; SANTOS, W.T.P.; FRANCO, D.V.; SILVA, L.M. Fabrication and characterization of oxide fine-mesh electrodes composed of Sb-SnO_2 and study of oxygen evolution from the electrolysis of electrolyte-free water in a solid polymer electrolyte filter-press cell: Possibilities for the combustion of organic pollutants. *Electrochim Acta*, v. 121, p. 1-14, 2014. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.119.

[26] MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em: http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=627, Acesso em: 20/04/2023.

[27] MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução conama nº 393 de 2007, de 8 de agosto de 2007. Disponível em: http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=530, Acesso em: 20/04/2023.

[28] DA MOTTA, A.R.P.; BORGES, C.P.; KIPERSTOK, A, ESQUERRE, K.P.; ARAUJO, P. M.; BRANCO, L.P.N. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 18, p.15-26, 2013. https://doi.org/10.1590/S1413-41522013000100003.

[29] STEWART, M.; ARNOLD, K. *Produced water treatment field manual. Gulf Professional Publishing*, Massachusetts, Gulf Professional Publishing, 2011. p. 3

[30] KLEMZ, A.C.; WESCHENFELDER, S.E.; DE CARVALHO NETO, S.L.; DAMAS, M.S.P.; VIVIANI, J.C.T.; MAZUR, L.P. *et al.* Oilfield produced water treatment by liquid-liquid extraction: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 199, p. 108282, 2021. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.108282.

[31] MIRZAEI, A.; KIM, J.H.; KIM, H.W.; KIM, S.S. Resistive-based gas sensors for detection of benzene, toluene and xylene (BTX) gases: a review. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 6, n. 16, p. 4342-4370, 2018. https://doi.org/10.1039/C8TC00245B.

[32] PATNAIK, P. *A comprehensive guide to the hazardous properties of chemical substances*. New Jersey, John Wiley & Sons, 2007. p. 517

[33] RANJITHAA, K.V.B.; JAGAN, M.R.B.; SATYA SREE, G. Explorer of Natural Gases Happening to Damage of Humans Health. *Clin Case Rep Int.* v. 6, p. 1404. 2022.

[34] LU, P.C.; SHAHBAZ, S.; WINN, L.M. Benzene and its effects on cell signaling pathways related to hematopoiesis and leukemia. *Journal of Applied Toxicology*, v. 40, n. 8, p. 1018-1032, 2020. https://doi.org/10.1002/jat.3961.

[35] RAHIMPOOR, R.; SARVI, F.; RAHIMNEJAD, S.; EBRAHIMI, S.M. Occupational exposure to BTEX and styrene in West Asian countries: A brief review of current state and

limits. *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, v. 73, n. 2, p. 107-118, 2022. https://doi.org/10.2478/aiht-2022-73-3634

[36] SILVA, João Victor Santiago da. *Análise elementar: estrutura do benzeno e isomeria química*. 2012. Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

[37] COSTA, Patricia Rachel Fernandes da. *Tratamento eletroquímico de efluente proveniente de caixas separadoras de água e óleo de postos revendedores de combustíveis*. 2014. Dissertação (Ciências e Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

[38] SILVA, Edson Ferreira da. *Gestão ambiental dos postos revendedores de combustíveis no estado do Rio de Janeiro: uma avaliação crítica na visão ocupacional e ambiental da presença do benzeno na gasolina automotiva*. 2004. Dissertação (Mestrado em Sistema de Gestão) - Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2004.

[39] SCHNATTER, A.R.; ROOSEBOOM, M.; KOCABAS, N.A.; NORTH, C.M.; DALZELL, A.; TWISK, J.; *et al.* Derivation of an occupational exposure limit for benzene using epidemiological study quality assessment tools. *Toxicology Letters*, v. 334, p. 117-144, 2020. https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2020.05.036

[40] BOTEK, E.; CHAMPAGNE, B.; VERBIEST, T., GANGOPADHYAY, P.; PERSOONS, A. A Joint Theoretical–Experimental Investigation of the Faraday Effect in Benzene, Toluene, and p-Xylene. *ChemPhysChem*, v. 7, n. 8, 1654-1656, 2006. https://doi.org/10.1002/cphc.200600221

[41] SALEM, R.R.; KELADA, M.N.B. A Biochemichal and Ultrastructural Study on the Effect of Toluene on the Pars Distalis of Anterior Pituitary Glands of Adult Male Albino Rats. *Egyptian Journal of Histology*, v. 43, p. 948-959, 2020. DOI: 10.21608/EJH.2020.21574.1222.

[42] AASI A.; AGHAEI S.M.; PANCHAPAKESAN, B. A density functional theory study on the interaction of toluene with transition metal decorated carbon nanotubes: a promising platform for early detection of lung cancer from human breath. *Nanotechnology*, v. 1, n. 41, p. 415707, 2020. Doi: 10.1088/1361-6528/ab9da9.

[43] MCLINDEN, MARK O.; SPLETT, J.D. A liquid density standard over wide ranges of temperature and pressure based on toluene. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, v. 113, n. 1, p. 29, 2008. https://doi.org/10.6028/jres.113.005

[44] D'ANNA, F.; FRENNA, V.; GHELFI, F.; MACALUSO, G.; MARULLO, S.; SPINELLI, D. Apolar versus polar solvents: a comparison of the strength of some organic acids against different bases in toluene and in water. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 114, n. 41, p. 10969-10974, 2010. https://doi.org/10.1021/jp107058x

[45] MANIKANDAN, K.; BALASUBRAMANIAN, S. An Uprising Health Concern of Inhalant Abuse among Adolescents: A Mini Review. *Journal of pharmaceutical sciences and research*, v. 12, n. 1, p. 151-155, 2020.

[46] VIJAYAKUMAR, Y.; MANI, G.K.; PONNUSAMY, D.; SHANKAR, P.; KULANDAISAMY, A.J.; TSUCHIYA, K.; *et al.* V_2O_5 nanofibers: Potential contestant for high performance xylene sensor. *Journal Alloys Compounds*, v. 731, p. 805-812, 2018. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.056.

[47] MIRZAEI, A.; KIM, J.H.; KIM, H.W.; KIM, S.S. Resistive-based gas sensors for detection of benzene, toluene and xylene (BTX) gases: a review. Journal of Materials Chemistry C, v. 6, p. 4342-4370, 2018. https://doi.org/10.1039/C8TC00245B.

[48] KURANCHIE, F.A.; ANGNUNAVURI, P.N.; ATTIOGBE, F.; NERQUAYE-TETTEH, E.N. Occupational exposure of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) to pump attendants in Ghana: Implications for policy guidance. *Cogent Environmental Science*, v. 5, n. 1, p. 1603418, 2019. https://doi.org/10.1080/23311843.2019.1603418.

[49] CETESB - Emergencias Química - Produtos. Ficha de informação de produto químico. Disponível em: https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=XILENO%20(PARA), Acesso em: 27/12/2023.

[50] DUAN, R.; QI, M. Separation performance of pentiptycene-functionalized triblock copolymers towards the isomers of xylenes, phenols and anilines and the complex components in essential oil. *Journal of Chromatography A*, v. 1669, p. 462927, 2022. https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2022.462927.

[51] SUAIDI, N.A.; ALSHAWSH, M.A.; HOE, S.Z.; MOKHTAR, M.H.; ZIN, S.R.M. Toxicological Effects of Technical Xylene Mixtures on the Female Reproductive System: A Systematic Review. *Toxics*, v. 10, p.235, 2022. https://doi.org/10.3390/toxics10050235.

[52] PEREIRA NETTO, A.D.; MOREIRA, J.C.; DIAS, A.E.X.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L.F.V.; OLIVEIRA, A.S. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e seus derivados nitrados (NHPA): uma revisão metodológica. *Química nova*, v. 23, p. 765-773, 2000. https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000600010.

[53] CELINO, J.J.; QUEIROZ, A.F.D.S. Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. *Rem: Revista Escola de Minas*, v. 59, p. 265-270, 2006. https://doi.org/10.1590/S0370-44672006000300003.

[54] PASZKIEWICZ, M.; SIKORSKA, C.; LESZCZYŃSKA, D.; STEPNOWSKI, P. Helical Multi-walled Carbon Nanotubes as an Efficient Material for the Dispersive Solid-Phase Extraction of Low and High Molecular Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Water Samples: Theoretical Study. *Water Air Soil Pollut*, v. 229, p.1-15, 2018. https://doi.org/10.1007/s11270-018-3884-0.

[55] MOHAPATRA, B.; PHALE, P.S. Microbial Degradation of Naphthalene and Substituted Naphthalenes: Metabolic Diversity and Genomic Insight for Bioremediation. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, v. 9, p. 602445, 2021. https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.602445.

[56] DOSIS, I.; RICCI, M.; EMTEBORG, H.; EMONS, H. A journey towards whole water certified reference materials for organic substances: measuring polycyclic aromatic hydrocarbons as required by the European Union Water Framework Directive. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 413, p. 2283-2293, 2021. http://doi.org/10.1007/s00216-021-03200-2/Published.

[57] MENG, Y.; LIU, X.; LU, S.; ZHANG, T.; JIN, B.; WANG, Q. A review on occurrence and risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lakes of China. *Science of The Total Environment*, v. 651, p. 2497-2506, 2019. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.162.

[58] MAKAR, S.; SAHA, T.; SINGH, S.K. Naphthalene, a versatile platform in medicinal chemistry: Sky-high perspective. *European journal of medicinal chemistry*, v. 161, p. 252-276, 2019. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.10.018.

[59] CARMO, A.I.D.; ANTONINO, A.C.D.; MARTINS, J.M.F.; SILVA, V.L.D.; MOREL, M.C.; GAUDET, J.P. Lixiviação de naftaleno em solos urbanos da região metropolitana do Recife, PE. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 37, p. 1415-1422, 2013. https://doi.org/10.1590/S0100-06832013000500030.

[60] CLARK, C.R.; HENDERSON, T.R.; ROYER, R.E.; BROOKS, A.L.; MCCLELLAN, R.O.; MARSHALL, W.F. Mutagenicity of diesel exhaust particle extracts: Influence of fuel composition in two diesel engines. *Fundamental and Applied Toxicology*, v. 2, p. 38-43, 1982. https://doi.org/10.1016/S0272-0590(82)80062-6.

[61] MCDOUGAL, J.N.; POLLARD, D.L.; WEISMAN, W.; GARRETT, C.M.; MILLER, T.E. Assessment of Skin Absorption and Penetration of JP-8 Jet Fuel and Its Components. *Toxicological Sciences*, v. 55, n. 2, p. 247-255, 2000. https://doi.org/10.1093/toxsci/55.2.247

[62] WHITE, R.D. Refining and Blending of Aviation Turbine Fuels. *Drug and Chemical Toxicology*, v. 22, n. 1, p. 143-153, 1999. http://dx.doi.org/103109/01480549909029728.

[63] WÓJCIK, P.; KORONA, T.; TOMZA, M. Interactions of benzene, naphthalene, and azulene with alkali-metal and alkaline-earth-metal atoms for ultracold studies. *The Journal of Chemical Physics*, v. 150, n. 23, 2019. https://doi.org/10.1063/1.5094907.

[64] MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 460, de 30 de dezembro de 2013. Disponível em: http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=676. Acesso em: 10/03/2023.

[65] MUÑOZ, J.; NAVARRO-SENENT, C.; CRIVILLERS, N.; MAS-TORRENT, M. Study of carbon nanotube-rich impedimetric recognition electrode for ultra-low determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Microchimica Acta*, v. 185, p. 1-8, 2018. https://doi.org/10.1007/s00604-018-2783-9.

[66] EUR-Lex - 32013L0039 - EN - EUR-Lex. Disponível em: https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2013/39/oj. Acesso em: 17/01/2022.

[67] KARLOWATZ, M.; KRAFT, M.; MIZAIKOFF B. Simultaneous Quantitative Determination of Benzene, Toluene, and Xylenes in Water Using Mid-Infrared Evanescent Field Spectroscopy. *Anal Chem*, v. 76, p. 2643-2648, 2004. https://doi.org/10.1021/ac0347009.

[68] HACKE, A.C.M.; LIMA, D.; KUSS, S. Green synthesis of electroactive nanomaterials by using plant-derived natural products. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, p. 116786, 2022. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116786.

[69] NOOR, P.; KHANMOHAMMADI, M.; ROOZBEHANI, B.; BAGHERI GARMARUDI, A. Evaluation of ATR-FTIR spectrometry in the fingerprint region combined with chemometrics for simultaneous determination of benzene, toluene, and xylenes in complex

hydrocarbon mixtures. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 149, 1341-1347, 2018. https://doi.org/10.1007/s00706-018-2213-z.

[70] ZOVEIDAVIANPOOR, M. (Ed.). Recent insights in petroleum science and engineering. Croácia, SPi Global, 2018. p. 407

[71] DALVAND, K.; GHIASVAND, A. Simultaneous analysis of PAHs and BTEX in soil by a needle trap device coupled with GC-FID and using response surface methodology involving Box-Behnken design. *Anal Chim Acta*, v. 1083, p. 119-129, 2019. https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.07.063.

[72] PANG, Y.H.; SUN, M.; SHEN, X.F.; YUE, Q.; MA, T.T.; YANG, C. Determination of Benzo[a]pyrene in Roast Meat by In Situ Growth of Covalent Organic Framework on Titanium Wire for Solid-Phase Microextraction Coupled with GC-FID. *Food Analytical Methods*, v. 13, p. 1938-1946, 2020. https://doi.org/10.1007/s12161-020-01812-5.

[73] GUO, M.; Li, M.; FU, H.; ZHANG, Y.; CHEN, T.; TANG, H.; *et al.* Quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbon s (PAHs) in water by surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) combined with Random Forest. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 287, p. 122057, 2023. https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.122057.

[74] GU, C.; XU, X.; HUANG, J.; WANG, W.; SUN, Y.; LIU, J. Porous flower-like SnO_2 nanostructures as sensitive gas sensors for volatile organic compounds detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 174, p. 31-38, 2012. https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.08.039.

[75] MA, H.; XU, Y.; RONG, Z.; CHENG, X.; GAO, S.; ZHANG, X.; *et al.* Highly toluene sensing performance based on monodispersed Cr_2O_3 porous microspheres. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 174, p. 325-331, 2012. https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.08.073.

[76] GAO, X.; ZHAO, H.; WANG, J.; SU, X.; XIAO, F. Morphological evolution of flower-like ZnO microstructures and their gas sensing properties. *Ceramics International*, v. 39, n. 8, p. 8629-8632, 2013. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.039.

[77] CHÁVEZ, F.; PÉREZ-SÁNCHEZ, G.F.; GOIZ, O.; ZACA-MORÁN, P.; PEÑA-SIERRA, R.; MORALES-ACEVEDO, A.; *et al.* Sensing performance of palladium-functionalized WO_3 nanowires by a drop-casting method. *Applied Surface Science*, v. 275, p. 28-35, 2013. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.145.

[78] SEO, M.H.; YUASA, M.; KIDA, T.; HUH, J. S.; YAMAZOE, N.; SHIMANOE, K. Microstructure control of TiO_2 nanotubular films for improved VOC sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 154, n. 2, p. 251-256, 2011. https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.01.069.

[79] SUN, C.; SU, X.; XIAO, F.; NIU, C.; WANG, J. Synthesis of nearly monodisperse Co_3O_4 nanocubes via a microwave-assisted solvothermal process and their gas sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 157, n. 2, p. 681-685, 2011. https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.05.039.

[80] NAGARAJU, P.; VIJAYAKUMAR, Y.; REDDY, G.L.N.; RAMANA REDDY, M.V. ZnO wrinkled nanostructures: enhanced BTX sensing. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 29, p. 11457-11465, 2018. https://doi.org/10.1007/s10854-018-9238-2.

[81] NSIBANDE, S.A.; MONTASERI, H.; FORBES, P.B.C. Advances in the application of nanomaterial-based sensors for detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic systems. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 115, p. 52-69, 2019. https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.03.029.

[82] AZZOUZ, A.; KAILASA, S.K.; LEE, S.S.; RASCÓN, A.J.; BALLESTEROS, E.; ZHANG, M.; *et al.* Review of nanomaterials as sorbents in solid-phase extraction for environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 108, p. 347-369, 2018. DOI: 10.1016/j.trac.2018.08.009. https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.08.009.

[83] SANTANA, E.R.; SPINELLI, A. Electrode modified with graphene quantum dots supported in chitosan for electrochemical methods and non-linear deconvolution of spectra for spectrometric methods: approaches for simultaneous determination of triclosan and methylparaben. *Microchimica Acta*, v. 187, p. 1-12, 2020. https://doi.org/10.1007/s00604-020-04225-7.

[84] KARIMI-MALEH, H.; KARIMI, F.; ALIZADEH, M.; SANATI, A.L. Electrochemical Sensors, a Bright Future in the Fabrication of Portable Kits in Analytical Systems. *The Chemical Record*, v. 20, p.682-692, 2020. https://doi.org/10.1002/tcr.201900092.

[85] XU, K.; CHEN, Q.; ZHAO, Y.; GE, C.; LIN, S.; LIAO, J. Cost-effective, wireless, and portable smartphone-based electrochemical system for on-site monitoring and spatial mapping of the nitrite contamination in water. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 319, p. 128221, 2020. https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128221.

[86] NYOKONG, T.; KHENE, S. Modification of electrode surfaces with metallo phthalocyanine nanomaterial hybrids. *Electrochemistry of N4 Macrocyclic Metal Complexes*: *Volume 2: Biomimesis, Electroanalysis and Electrosynthesis of MN4 Metal Complexes*, p. 225-275, 2016. https://doi.org/10.1007/978-3-319-31332-0_6.

[87] QIN, W.; LIU, X.; CHEN, H.; YANG, J. Amperometric sensors for detection of phenol in oilfield wastewater using electrochemical polymerization of zincon film. *Analytical Methods*, v. 6, p. 5734-5740, 2014. https://doi.org/10.1039/C3AY41855C.

[88] TRZCINSKI, J.W.; PINALLI, R.; RIBONI, N.; PEDRINI, A.; BIANCHI, F.; ZAMPOLLI, S.; *et al.* In Search of the Ultimate Benzene Sensor: The EtQxBox Solution. *ACS Sensors*, v. 2, p. 590-598, 2017. https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00110.

[89] SUI, L.; ZHANG, X.; CHENG, X.; WANG, P.; XU, Y.; GAO, S.; *et al.* Au-loaded hierarchical MoO_3 Hollow spheres with enhanced gas-sensing performance for the detection of BTX (Benzene, Toluene, And Xylene) and the sensing mechanism. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 9, p. 1661-1670, 2017. https://doi.org/10.1021/acsami.6b11754.

[90] BULEANDRA, M.; RABINCA, A.A.; BADEA, I.A.; BALAN, A.; STAMATIN, I.; MIHAILCIUC, C.; *et al.* Voltammetric determination of dihydroxybenzene isomers using a disposable pencil graphite electrode modified with cobalt-phthalocyanine. *Microchimica Acta*, v. 184, p. 1481-1488, 2017. Doi 10.1007/s00604-017-2153-z.

[91] KANG, Y.; KIM, K.; CHO, B.; KWAK, Y.; KIM, J. Highly Sensitive Detection of Benzene, Toluene, and Xylene Based on CoPP-Functionalized TiO_2 Nanoparticles with Low Power Consumption. *ACS Sensors*, v. 5, p. 754-763, 2020. https://doi.org/10.1021/acssensors.9b02310.

[92] BEHI, S.; BOHLI, N.; CASANOVA-CHÁFER, J.; LLOBET, E.; ABDELGHANI, A. Metal Oxide Nanoparticle-Decorated Few Layer Graphene Nanoflake Chemoresistors for the Detection of Aromatic Volatile Organic Compounds. *Sensors*, v. 20, p. 3413, 2020. https://doi.org/10.3390/s20123413.

[93] ZHANG, X.; DUAN, S.; XU, X.; XU, S.; ZHOU, C. Electrochemical behavior and simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers at a functionalized SBA-15 mesoporous silica modified carbon paste electrode. *Electrochim Acta*, v. 56, p. 1981-1987, 2011. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.048.

[94] SEKHAR, P.K.; SUBRAMANIYAM, K. Detection of harmful Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes (BTEX) vapors using electrochemical gas sensors. *ECS Electrochemistry Letters*, v. 3, n. 2, p. B1, 2014. DOI: 10.1149/2.005402eel.

[95] BOHLI, N.; BELKILANI, M.; CASANOVA-CHAFER, J.; LLOBET, E.; ABDELGHANI, A. Multiwalled carbon nanotube based aromatic volatile organic compound sensor: sensitivity enhancement through 1-hexadecanethiol functionalisation. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 10, n. 1, p. 2364-2373, 2019. https://doi.org/10.3762/bjnano.10.227.

[96] HERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, V.; MOLINA, L.; RAMOS, J. L.; SEGURA, A. New family of biosensors for monitoring BTX in aquatic and edaphic environments. *Microbial Biotechnology*, v. 9, n. 6, p. 858-867, 2016. https://doi.org/10.1111/1751-7915.12394.

[97] BACETI, A.A. Construção de biossensor para detecção de compostos BTEX baseado em fosfatase alcalina sob regulação xylR/Pu e avaliação de sua regulação metabólica. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

[98] 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, *Int. J. of Multidisciplinary and Current research*, 2014.

[99] PINHEIRO, H. A. *Desenvolvimento de sensor a base nanotube de carbono e óxido de ferro para determinação de BTX em água subterrânea e solo de postos de combustíveis em São Luís/MA*. 2021. Tese (Doutorado em Biodiversidade e Biotecnologia-BIONORTE) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021.

[100] COMNEA-STANCU, I.R.; VAN STADEN, J.K.F.; STEFAN-VAN STADEN, R.I. Trends in Recent Developments in Electrochemical Sensors for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Water Resources and Catchment Areas. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 168, n. 4, p. 047504, 2021. DOI: 10.1149/1945-7111/abf260.

[101] MEDINA-CASTILLO, A.L.; MISTLBERGER, G.; FERNANDEZ-SANCHEZ, J.F.; SEGURA-CARRETERO, A.; KLIMANT, I.; FERNANDEZ-GUTIERREZ, A. Novel strategy to design magnetic, molecular imprinted polymers with well-controlled structure for the application in optical sensors. *Macromolecules*, v. 43, n. 1, p. 55-61, 2010. https://doi.org/10.1021/ma902095s.

[102] Li, H.; Qu, F. Selective inclusion of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on calixarene coated silica nanospheres englobed with CdTe nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry*, v. 17, n. 33, p. 3536-3544, 2007. https://doi.org/10.1039/b705743a.

[103] TOLEDO, R.P.; DIAS, C.E.; HUANCA, D.R.; SALCEDO, W.J. Physical and chemical characterization of PANI/SiO_2/MPS heterostructure to be used as high sensitivity chemosensor for naphthalene. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 277, p. 445-455, 2018. https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.09.043.

[104] MUNOZ, J.; CAMPOS-LENDINEZ, A.; CRIVILLERS, N.; MAS-TORRENT, M. Selective Discrimination of Toxic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water by Targeting π-Stacking Interactions. *ACS applied materials & interfaces*, v. 12, n. 23, p. 26688-26693, 2020. https://doi.org/10.1021/acsami.0c05557.

[105] ADELEYE, A.S.; CONWAY, J.R.; GARNER, K.; HUANG, Y.; SU, Y.; KELLER, A.A. Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: Costs, benefits, and applicability. *Chemical Engineering Journal*, v. 286, p. 640-662, 2016. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.105.

[106] ASWINI, K.K.; MOHAN, A.V.; BIJU, V.M. Molecularly imprinted poly(4-amino-5-hydroxy-2,7-naphthalenedisulfonic acid) modified glassy carbon electrode as an electrochemical theophylline sensor. *Materials Science and Engineering: C*, v. 65, p. 116-125. https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.03.098.

[107] WANG, J.; KIRGÖZ, Ü.A.; MO, J.W.; LU, J.; KAWDE, A.N.; MUCK, A. Glassy carbon paste electrodes. *Electrochem commun*, v. 3, p. 203-208. https://doi.org/10.1016/S1388-2481(01)00142-4.

[108] GILMARTIN, M.A.; HART, J.P. Sensing with chemically and biologically modified carbon electrodes. A review. *Analyst*, v. 120, n. 4, p. 1029-1045, 1995. https://doi.org/10.1039/AN9952001029.

[109] IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, p. 6348, 56-58, 1991. https://doi.org/10.1038/354056a0.

[110] NORIZAN, M.N.; MOKLIS, M.H.; DEMON, S.Z.N.; HALIM, N.A.; SAMSURI, A.; MOHAMAD, I.S.; *et al.* Carbon nanotubes: functionalisation and their application in chemical sensors. *RSC advances*, v. 10, n. 71, p. 43704-43732, 2020. DOI: 10.1039/D0RA09438B.

[111] SONI, S.K.; THOMAS, B.; KAR, V.R. A Comprehensive Review on CNTs and CNT-Reinforced Composites: Syntheses, Characteristics and Applications. *Materials Today Communications*, v. 25, p. 101546, 2020. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101546.

[112] MEKASSA, B.; TESSEMA, M.; CHANDRAVANSHI, B.S. Simultaneous determination of caffeine and theophylline using square wave voltammetry at poly(L-aspartic acid)/functionalized multi-walled carbon nanotubes composite modified electrode. *Sensing and bio-sensing research*, v. 16, p. 46-54, 2017. https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2017.11.002.

[113] KIMPFBECK, D. *Characterisation of the strain-sensing capability of carbon-nanotube embedded polymeric thin films manufactured with an industrial ink-jet printer*, 2020. Dissertação (Master in Management in Polymer Technologies), Universität Linz, Masterarbeit, 2020.

[114] BEAVER, K.; DANTANARAYANA, A.; MINTEER, S.D. Materials Approaches for Improving Electrochemical Sensor Performance. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 125, p. 11820-11834, 2021. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c07063.

[115] MEHMANDOUST, M.; ÇAKAR, S.; ÖZACAR, M.; SALMANPOUR, S.; ERK, N. Electrochemical Sensor for Facile and Highly Selective Determination of Antineoplastic Agent in Real Samples Using Glassy Carbon Electrode Modified by 2D-MoS 2 NFs/TiO 2 NPs. *Topics in Catalysis*, p. 1-13, 2021. https://doi.org/10.1007/s11244-021-01479-0.

[116] IFTIKHAR, T.; ASIF, M.; AZIZ, A.; ASHRAF, G.; JUN, S.; LI, G.; *et al.* Topical advances in nanomaterials based electrochemical sensors for resorcinol detection. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, v. 31, p. e00138, 2021. https://doi.org/10.1016/j.teac.2021.e00138.

[117] MOSTAFIZ, B.; BIGDELI, S.A.; BANAN, K.; AFSHARARA, H.; HATAMABADI, D.; MOUSAVI, P.; *et al.* Molecularly imprinted polymer-carbon paste electrode (MIP-CPE) - based sensors for the sensitive detection of organic and inorganic environmental pollutants: A review. *Trends in Environmental Analytical Chemistry,* v. 32, p. e00144, 2021. https://doi.org/10.1016/j.teac.2021.e00144.

[118] ZHANG, F.; YANG, K.; LIU, G.; CHEN, Y.; WANG, M.; LI, S.; *et al.* Recent advances on graphene: Synthesis, properties and applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, p. 107051, 2022. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.107051.

[119] AHMED, A.; SINGH, A.; YOUNG, S. J.; GUPTA, V.; SINGH, M.; ARYA, S. Synthesis techniques and advances in sensing applications of reduced graphene oxide (rGO) Composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 165, p. 107373, 2023. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.107373.

[120] KABLAN, S.E.; YILMAZ, A.; KERVAN, Ü.; ÖZALTIN, N.; NEMUTLU, E. Electrochemically based targeted metabolomics for uric acid, xanthine, and hypoxanthine in plasma samples for early diagnosis of acute renal failure after cardiopulmonary bypass using rGO-GCE. *Talanta*, v. 253, p. 124005, 2023. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.124005.

[121] ZHANG, L.; YIN, M.; WEI, X.; SUN, Y.; CHEN, Y.; QI, S.; *et al.* Synthesis of rGO@PDA@AuNPs for an effective electrochemical chloramphenicol sensor. *Diamond and Related Materials*, v. 128, p. 109311, 2022. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109311.

[122] ZHAO, R.; XU, X.; HU, L. Highly Strong, Stretchable, and Conductive Reduced Graphene Oxide Composite Hydrogel-Based Sensors for Motoring Strain and Pressure. *ACS Applied Polymer Materials*, v. 3, n. 10, p. 5155-5161, 2021. https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00898.

[123] MALODE, S.J.; PRABHU, K.; POLLET, B.G.; KALANUR, S.S.; SHETTI, N.P. Preparation and performance of WO_3/rGO modified carbon sensor for enhanced electrochemical detection of triclosan. *Electrochim Acta,* v. 429, p. 141010, 2022. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141010.

[124] CHEN, S.; XIE, Y.; GUO, X.; SUN, D. Self-supporting electrochemical sensors for monitoring of cell-released H_2O_2 based on metal nanoparticle/MOF nanozymes. *Microchemical Journal*, v. 181, p. 107715, 2022. https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107715.

[125] DHARA, K.; DEBIPROSAD, R.M. Review on nanomaterials-enabled electrochemical sensors for ascorbic acid detection. *Analytical biochemistry*, v. 586, p. 113415, 2019. https://doi.org/10.1016/j.ab.2019.113415.

[126] ZHAO, X.; GUO, Z.; HOU, Y.; GBOLOGAH, L.; QIU, S.; ZENG, X.; *et al.* AuNP-/rGO-/GCE-based molecular imprinted electrochemical sensor for rapid and sensitive detection of coumarin. *Chemical Papers*, v. 76, p. 3679-3690, 2022.

[127] BELUOMINI, M.A.; DA SILVA, J.L.; SEDENHO, G.C.; STRADIOTTO, N.R. D-mannitol sensor based on molecularly imprinted polymer on electrode modified with reduced graphene oxide decorated with gold nanoparticles. *Talanta*, v. 165, p. 231-239, 2017. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.12.040.

[128] MANJUBAASHINI, N.; THANGADURAI, T.D.; NEHRU, K. Topical progress of gold nanoparticles towards diverse metal ion sensing through optical spectrometry and electrochemical techniques – A short review. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 22, p. 1185-1209, 2023. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.11.182.

[129] IELO, I.; RANDO, G.; GIACOBELLO, F.; SFAMENI, S.; CASTELLANO, A.; GALLETTA, M.; *et al.* Synthesis, Chemical–Physical Characterization, and Biomedical Applications of Functional Gold Nanoparticles: A Review. *Molecules*, v. 26, p. 5823, 2021. https://doi.org/10.3390/molecules26195823.

[130] MEHRAVANI, B.; RIBEIRO, A.I.; ZILLE, A. Gold Nanoparticles Synthesis and Antimicrobial Effect on Fibrous Materials. *Nanomaterials*, v. 11, p. 1067, 2021. https://doi.org/10.3390/nano11051067.

[131] CHIANG, H.C.; WANG, Y.; ZHANG, Q.; LEVON, K. Optimization of the Electrodeposition of Gold Nanoparticles for the Application of Highly Sensitive, Label-Free Biosensor. *Biosensors*, v. 9, p. 50, 2019. https://doi.org/10.3390/bios9020050.

[132] HEZARD, T.; FAJERWERG, K.; EVRARD, D.; COLLIÈRE, V.; BEHRA, P.; & GROS, P. Influence of the gold nanoparticles electrodeposition method on Hg(II) trace electrochemical detection. *Electrochim Acta*, v. 73, p. 15-22, 2012. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.101.

[133] XU, Y.; ZHANG, W.; HUANG, X.; SHI, J.; ZOU, X.; LI, Z.; *et al.* Adsorptive stripping voltammetry determination of hexavalent chromium by a pyridine functionalized gold nanoparticles/three-dimensional graphene electrode. *Microchemical Journal*, v. 149, p. 104022, 2019. https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104022.

[134] CAO, X.; CAI, X.; WANG, N. Selective sensing of dopamine at MnOOH nanobelt modified electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 160, n. 1, p. 771-776, 2011. https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.08.061.

[135] FILIK, H.; AVAN, A.A. Review on applications of carbon nanomaterials for simultaneous electrochemical sensing of environmental contaminant dihydroxybenzene isomers. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, p. 6092-6105, 2020. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.05.009.

[136] ANKU, W.W. B*iopolymer based nanocomposites for water treatment*. 2017. Tese (Philosophiae Doctor in Chemistry) – Faculty of Science of the University of Johannesburg, Joanesburgo, 2017.

[137] GUAN, Q.; GUO, H.; XUE, R.; WANG, M.; ZHAO, X.; FAN, T.; *et al.* Electrochemical sensor based on covalent organic frameworks-MWCNT-NH_2/AuNPs for simultaneous

detection of dopamine and uric acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 880, p. 114932, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114932.

[138] LIU, G.; LIU, J.; PAN, P.; WANG, Z.; YANG, Z.; WEI, J.; *et al.* Electrochemical sensor based on laser-induced preparation of MnO_x/rGO composites for simultaneous recognition of hydroquinone and catechol. Microchemical Journal, v. 185, p. 108234, 2023. https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.108234.

[139] WEI, W.; CUI, X.; CHEN, W.; IVEY, D.G. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. *Chemical society reviews*, v. 40, n. 3, p. 1697-1721, 2011. https://doi.org/10.1039/C0CS00127A.

[140] KAUR, A.; BAJAJ, B.; KAUSHIK, A.; SAINI, A.; SUD, D. A review on template assisted synthesis of multi-functional metal oxide nanostructures: Status and prospects. *Materials Science and Engineering: B*, v. 286, p. 116005, 2022. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.116005.

[141] BOUMAZA, S.; KABIR, H.; GHARBI, I.; BELHADI, A.; TRARI, M. Preparation and photocatalytic H_2-production on α-Fe_2O_3 prepared by sol-gel. *International Journal Hydrogen Energy*, v. 43, p. 3424-3430. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.227.

[142] PARK, S.; KIM, C. H.; LEE, W.J.; SUNG, S.; YOON, M.H. Sol-gel metal oxide dielectrics for all-solution-processed electronics. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 114, p. 1-22, 2017. https://doi.org/10.1016/j.mser.2017.01.003.

[143] LAN, H.; WANG, L.; LIU, S.; QIAN, Y.; JIN, T.; LU, L. Highly sensitive electrochemical detection of paracetamol based on MnO_2/MWCNTs-NH_2 composite. *Inorg Chem Commun*, v. 146, p. 110105, 2022. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110105.

[144] JONGPRATEEP, O.; TECHAPIESARNCHAREONKIJ, R., SURAWATHANAWISES, K.; SAISRIYOOT, M.; KAMCHADDASKORN, A.; WANGKHUMPHAI, K.; *et al.* Solution combustion route for synthesizing Co_3O_4/MWCNTs and Mn_2O_3/MWCNTs electrodes as glucose sensors. *Materials Today Procedings*, v.5, p. 10946-10953, 2018. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.01.008.

[145] SALIMI, A.; POURBAHRAM, B.; MANSOURI-MAJD, S.; HALLAJ, R. Manganese oxide nanoflakes/multi-walled carbon nanotubes/chitosan nanocomposite modified glassy carbon electrode as a novel electrochemical sensor for chromium (III) detection. *Electrochim Acta*, v. 156, p. 207-215, 2015. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.146.

[146] ERTEKIN, E. An investigation into the phase stability of manganese oxide using quantum monte carlo and insights into materials prediction in the barium-ruthenium-sulfur phase space. 2015. Tese (Mechanical Science & Engineering) - University of Illinois at Urbana-Champaign, Illinois, 2015.

[147] TANNA, A.R.; JOSHI, H.H. Computer aided X-ray diffraction intensity analysis for spinels: hands-on computing experience. International Journal of Physical and Mathematical Sciences, v. 7, n. 3, p. 334-341, 2013.

[148] SHI, K.; LUO, M.; YING, J.; ZHEN, S.; XING, Z.; CHEN, R. Extraction of Lithium from Single-Crystalline Lithium Manganese Oxide Nanotubes Using Ammonium Peroxodisulfate. *Iscience*, v. 23, n. 11, p. 101768, 2020. https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101768.

[149] TOMPSETT, D.A, PARKER, S.C, ISLAM, M.S. Surface properties of α-MnO_2: relevance to catalytic and supercapacitor behaviour. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, n. 37, p. 15509-15518, 2014. https://doi.org/10.1039/C4TA00952E.

[150] WANG S.; LIU Q.; CHENG H. High Rate Capabilities Fe-doped EMD Electrodes for Li/MnO_2 Primary Battery High Rate Capabilities Fe-doped EMD Electrodes for Li/MnO_2 Primary Battery. *Article in International Journal of Electrochemical Science*, v. 8, p. 10540-8, 2013. https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)13129-4.

[151] ZENG X.; SHAN C.; SUN M.; HE T.; RONG S. Manganese Dioxides for Catalytic Decomposition of Formaldehyde in Indoor Air. *Progress in Chemistry*, v. 33, p. 2245, 2021. https://doi.org/10.7536/PC201140.

[152] COLLIN, G.; GARDETTE, M.F.; KELLER, G.; COMES, R. The α transition in Fe1-xMxS materials (M = Mn, Cr): Physical and structural aspects. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 46, p. 809-821, 1985. https://doi.org/10.1016/0022-3697(85)90005-8.

[153] MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução conama nº 273 de 2000, de 29 de novembro de 2000. Disponível em: http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=271, Acesso em: 09/01/2024.

[154] DA CRUZ, D.M.D.B.; NERIS, L. M.; DE SOUZA MENEZES, J.D. Gestão ambiental aplicada a postos de abastecimento de combustíveis. *Revista Gestão Industrial*, v. 14, n. 4, 2018. DOI: 10.3895/gi.v14n4.7655.

[155] COSTA, C.J.S.C.; DOS SANTOS, N.A.; DOS ANJOS, R.B. Avaliação de risco das águas subterrâneas a partir dos postos de combustíveis. *Revista Eletrônica Científica Ensino Interdisciplinar*, v. 9, n. 29, 2023. http://dx.doi.org/10.21920/recei72023929222240.

[156] SANTOS, J.R.N. *Estudo de catalisadores bimetálicos Ni-Ag para a eletrooxidação de pequenas moléculas orgânicas visando à aplicação em fontes de energia sustentável*. 2022. Tese (Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia - Rede BIONORTE), Universidade Federal do Maranhão, Maranhão, 2022.

[157] BELUOMINI, M.A.; DA SILVA, J.L.; STRADIOTTO, N.R. Amperometric determination of myo-inositol by using a glassy carbon electrode modified with molecularly imprinted polypyrrole, reduced graphene oxide and nickel nanoparticles. *Microchimica Acta*, v. 185, p. 1-10, 2018. https://doi.org/10.1007/s00604-018-2710-0.

[158] BELUOMINI, M.A.; DA SILVA, J.L.; SEDENHO, G.C.; STRADIOTTO, N.R. D-mannitol sensor based on molecularly imprinted polymer on electrode modified with reduced graphene oxide decorated with gold nanoparticles. *Talanta*, v. 165, p. 231-239, 2017. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.12.040.

[159] SAWCZUK, R.B.; PINHEIRO, H.A.; SANTOS, J.R.N.; ALVES, I.C.; VIEGAS, H.D.; LACERDA, C.A.; *et al.* A sensitive electrochemical nanosensor based on iron oxide nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes for simultaneous determination of benzoquinone and catechol in groundwater. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, p. 1-18, 2021. https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1882446.

[160] BURNS, D.T.; DANZER, K.; TOWNSHEND, A. Use of the terms ‘recovery’ and ‘apparent recovery’ in analytical procedures (IUPAC Recommendations 2002). *Pure and Applied Chemistry*, v. 74, p. 2201-2205, 2003. https://doi.org/10.1351/pac200274112201.

[161] CURRIE, L.A.; SVEHLA, G.Y.U.L.A. Nomenclature for the presentation of results of chemical analysis (IUPAC Recommendations 1994). *Pure and applied chemistry*, v. 66, n. 3, p. 595-608, 1994. https://doi.org/10.1351/PAC199466030595.

[162] ANDRE, R.S.; FACURE, M.H.; PEREIRA, T.; MIGLIORINI, F.; MERCANTE, L.; CORREA, D. Sensores químicos baseados em fibras eletrofiadas. *In*: MERCANTE, L. A.; CORRÊA, D.S. (Org.). **Eletrofiação e nanofibras: fundamentos e aplicações**. Ponta Grossa – PR, Atena, 2023. p.p 291-320. https://doi.org/10.22533/at.ed.52823131212.

[163] WU, S.; WANG, H.; ZHAO, B.; CAO, T.; MA, J.; LIU, L.; TONG, Z. Construction of cationic polyfluorinated azobenzene/reduced graphene oxide for simultaneous determination of dopamine, uric acid and ascorbic acid. *Talanta*, v. 237, p. 122986, 2022. https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2021.122986.

[164] IBRAHIM, H.; TEMERK, Y. A novel disposable electrochemical sensor based on modifying graphite pencil lead electrode surface with nanoacetylene black for simultaneous determination of antiandrogens flutamide and cyproterone acetate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 859, p. 113836, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.113836.

[165] PLAZA-MAYORAL, E.; SEBASTIAN-PASCUAL, P.; DALBY, K.N.; JENSEN, K.D.; CHORKENDORFF, I.; FALSIG, H.; ESCUDERO-ESCRIBANO, M. Preparation of high surface area Cu-Au bimetallic nanostructured materials by co-electrodeposition in a deep eutectic solvent. *Electrochimica Acta*, v. 398, p. 139309, 2021. https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2021.139309.

[166] LI, D.; BATCHELOR-MCAULEY, C.; COMPTON, R.G. Some thoughts about reporting the electrocatalytic performance of nanomaterials. *Applied Materials Today*, v. 18, p. 100404, 2020. https://doi.org/10.1016/J.APMT.2019.05.011.

[167] MARIANO, T.M.; BELUOMINI, M.A.; STRADIOTTO, N.R. Molecularly Imprinted Polypyrrole on Glassy Carbon Electrode Modified with Reduced Graphene Oxide and Gold Nanoparticles for Isoamyl Alcohol Analysis in Fusel Oil. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 32, p. 249-259, 2021. https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200174.

[168] IBRAHIM, H.; TEMERK, Y. A novel electrochemical sensor based on gold nanoparticles decorated functionalized carbon nanofibers for selective determination of xanthine oxidase inhibitor febuxostat in plasma of patients with gout. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 347, p. 130626, 2021. https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130626.

[169] GUO, Y.; FENG, L. Highly Sensitive Detection of Carcinoembryonic Antigen via an Electrochemical Platform Fabricated by AuNPs/Streptavidin/Reduced Graphene Oxide. *Frontiers in Chemistry*, v. 10, 2022. Doi: 10.3389/fchem.2022.898924.

[170] SHIM, J.H.; KIM, J.; LEE, C.; LEE, Y. Electrocatalytic activity of gold and gold nanoparticles improved by electrochemical pretreatment. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 1, 305-309, 2011. https://doi.org/10.1021/jp1067507.

[171] ŠTRBAC, S.; ADŽIĆ, R.R. The influence of OH^- chemisorption on the catalytic properties of gold single crystal surfaces for oxygen reduction in alkaline solutions. *Journal of*

Electroanalytical Chemistry, v. 403, p. 169-81, 1996. https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04389-6.

[172] LOSITO, I.; PALMISANO, F.; ZAMBONIN, P.G. o-Phenylenediamine electropolymerization by cyclic voltammetry combined with electrospray ionization-ion trap mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, v. 75, n. 19, p. 4988-4995, 2003. https://doi.org/10.1021/ac0342424.

[173] SCIRÈ, S.; LIOTTA, L.F. Supported gold catalysts for the total oxidation of volatile organic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 125, 222-246, 2012. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.047.

[174] GONG, J. Structure and surface chemistry of gold-based model catalysts. *Chemical reviews*, v. 112, n. 5, 2987-3054, 2012. https://doi.org/10.1021/cr200041p.

[175] KOTNIK, D.; NOVIČ, M.; LACOURSE, W.R.; PIHLAR, B. Cathodic re-activation of the gold electrode in pulsed electrochemical detection of carbohydrates. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 663, p. 30-35, 2011. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.09.026.

[176] ZHANG, H.; LIN, C.; SEPUNARU, L.; BATCHELOR-MCAULEY, C.; COMPTON, R.G. Oxygen reduction in alkaline solution at glassy carbon surfaces and the role of adsorbed intermediates. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 799, p. 53-60, 2017. https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2017.05.037.

[177] YEAGER, E. Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure. *J. Mol. Catal*, v. 38, n. 1/2, p. 5-25, 1986. https://doi.org/10.1016/0304-5102(86)87045-6.

[178] SONG, C.; ZHANG, J. Electrocatalytic oxygen reduction reaction. In: PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications. London: Springer London, p. 89-134, 2008. https://doi.org/10.1007/978-1-84800-936-3_2/COVER.

[179] OLIVEIRA, R.T.; SALAZAR-BANDA, G.R.; SANTOS, M.C.; CALEGARO, M.L.; MIWA, D.W.; MACHADO, S.A.; *et al.* Electrochemical oxidation of benzene on boron-doped diamond electrodes. *Chemosphere* 2007; 66: 2152-2158. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.024.

[180] KIM, K.W.; KUPPUSWAMY, M.; SAVINELL, R.F. Electrochemical oxidation of benzene at a glassy carbon electrode. *Journal of applied electrochemistry*, v. 30, p. 543-549, 2000.

[181] SEO, B.; LEE, W.H.; SA, Y.J.; LEE, U.; OH, H.S.; LEE, H. Electrochemical oxidation of toluene with controlled selectivity: The effect of carbon anode. *Applied Surface Science*, v. 534, p. 147517, 2020. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147517.

[182] TOMAT, R.; RIGO, A. Electrochemical oxidation of toluene promoted by OH radicals. *Journal of applied electrochemistry*, v. 14, n. 1, p. 1-8, 1984. https://doi.org/10.1007/BF00611252.

[183] LOYSON, P.; GOUWS, S.; BARTON, B.; ACKERMANN, M. Kinetic Aspects of the Direct Electrochemical Oxidation of p-Xylene in Methanol using Graphite Electrodes. *South African Journal of Chemistry*, v. 57, 2004. http://journals.sabinet.co.za/sajchem/.

[184] DA SILVA, A.R.L.; DOS SANTOS, A.J.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. Electrochemical measurements and theoretical studies for understanding the behavior of catechol, resorcinol and hydroquinone on the boron doped diamond surface. *RSC advances*, v. 8, n. 7, p. 3483-3492, 2018. DOI: 10.1039/C7RA12257H.

[185] MONTILLA, F.; HUERTA, F.; MORALLON, E.; VAZQUEZ, J.L. Electrochemical behaviour of benzene on platinum electrodes. *Electrochim Acta*, v. 45, p. 4271-4277, 2000. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00560-0.

[186] LEE, B.; NAITO, H.; HIBINO, T. Electrochemical Oxidation of Benzene to Phenol. *Angewandte Chemie*, v. 124, p. 455-459, 2012. https://doi.org/10.1002/ange.201105229.

[187] 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*,v. 672, p. 34-9, 2012. https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2012.03.006.

[188] RAHMAN, M.M. In-situ preparation of cadmium sulphide nanostructure decorated CNT composite materials for the development of selective benzaldehyde chemical sensor probe to remove the water contaminant by electrochemical method for environmental remediation. *Materials Chemistry and Physics*, v. 245, p. 122788, 2020. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122788.

[189] BALAGANESH, M.; LAWRENCE, S.; CHRISTOPHER, C.; JOHN BOSCO, A.; KULANGIAPPAR, K.; RAJ, K.J.S. Nitrate mediated oxidation of p-xylene by emulsion electrolysis. *Electrochimica Acta*, v. 111, p. 384-9, 2013. https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2013.08.020.

[190] ALLEN, J.; BARD, L.R.F. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2ed. New York, John Wiley & Sons, INC, 2001. p. 103.

[191] BELUOMINI, M.A.; STRADIOTTO, N.R.; BOLDRIN, M.V. Electrosynthesis of three-dimensional nanoporous nickel on screen-printed electrode used for the determination of narirutin in citrus wastewater. *Food Chemistry*, v. 353, p. 129427, 2021. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129427.

[192] SHETTI, N.P.; NAYAK, D.S.; KUCHINAD, G.T.; NAIK, R.R. Electrochemical behavior of thiosalicylic acid at γ-Fe_2O_3 nanoparticles and clay composite carbon electrode. *Electrochim Acta*, 269, 204-211, 2018. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.170.

[193] DE FREITAS JUNIOR, G.G.; FLORENCIO, T.M.; MENDONCA, R.J.; SALAZAR-BANDA, G.R.; OLIVEIRA, R. Simultaneous voltammetric determination of benzene, toluene and xylenes (BTX) in water using a cathodically, pre-treated boron-doped diamond electrode. *Electroanalysis*, v. 31, p. 554-559, 2019. https://doi.org/10.1002/elan.201800661.

[194] MONTILLA, F.; MORALLÓN, E.; VÁZQUEZ, J.L. Electrochemical study of benzene on Pt of various surface structures in alkaline and acidic solutions. *Electrochim Acta*, v. 47, p. 4399-4406, 2002. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00520-0.

[195] SU, F.; LU, C.; HU, S. Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,v. 353, p. 83-91, 2010. https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2009.10.025.

[196] RODSUD, S.; LIMBUT, W. A Simple Electrochemical Sensor Based on Graphene Nanoplatelets Modified Glassy Carbon Electrode (GrNPs/GCE) for Highly Sensitive Detection of Yohimbine (YOH). *Journal of The Electrochemical Society*, v. 166, n. 10, p. B771, 2019. Doi:10.1149/2.0751910jes.

[197] SAISAHAS, K.; SOLEH, A.; PROMSUWAN, K.; PHONCHAI, A.; SADIQ, N.S.M.; TEOH, W.K.; *et al.* A portable electrochemical sensor for detection of the veterinary drug xylazine in beverage samples. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, v. 198, p. 113958, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jpba.2021.113958.

[198] LAVIRON, E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 101, n. 1, p. 19-28, 1979. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80075-3.

[199] BARD, A.J.; FAULKNER, L.R.; & WHITE, H.S. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Oxford, John Wiley & Sons, 2022. p. 287

[200] SHANBHAG, M.M.; SHETTI, N.P.; MALODE, S.J.; VEERAPUR, R.S.; REDDY, K.R. Cholesterol intercalated 2D graphene oxide sheets fabricated sensor for voltammetric analysis of theophylline. *FlatChem*, v. 28, p. 100255, 2021. https://doi.org/10.1016/j.flatc.2021.100255.

[201] MUNAWAR, H.; MANKAR, J.S.; SHARMA, M.D.; GARCIA-CRUZ, A.; FERNANDES, L.A.L.; PEACOCK, M.; *et al.* Highly selective electrochemical nanofilm sensor for detection of carcinogenic PAHs in environmental samples. *Talanta*, v. 219, p. 121273, 2020. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121273.

[202] KÖLBACH, M.; FIECHTER, S.; VAN DE KROL, R.; BOGDANOFF, P. Evaluation of electrodeposited α-Mn_2O_3 as a catalyst for the oxygen evolution reaction. *Catal Today*, v. 290, p. 2-9, 2017. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.03.030.

[203] LUO, X.; YANG, Q.; DONG, Y.; HUANG, X.; KONG, D.; WANG, B.; *et al.* Maximizing pore and heteroatom utilization within N, P-co-doped polypyrrole-derived carbon nanotubes for high-performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 8, n. 34, p. 17558-17567, 2020. https://doi.org/10.1039/D0TA06238C.

[204] BARTON, J.P.; INFIELD, D.G. Energy storage and its use with intermittent renewable energy. IEEE transactions on energy conversion, v. 19, n. 2, p. 441-448, 2004. Doi: 10.1109/TEC.2003.822305.

[205] MCCRORY, C.C.; JUNG, S.; PETERS, J.C.; JARAMILLO, T.F. Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. Journal of the American Chemical Society, v. 135, n. 45, 16977-16987, 2013. https://doi.org/10.1021/ja407115p.

[206] CONNOR, P.; SCHUCH, J.; KAISER, B.; JAEGERMANN, W. The determination of electrochemical active surface area and specific capacity revisited for the system MnOx as an oxygen evolution catalyst. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 234, p. 5, 979-994, 2020. https://doi.org/10.1515/zpch-2019-1514.

[207] WANG, Y.; HU, T.; CHEN, Y.; YUAN, H.; QIAO, Y. Crystal facet-dependent activity of α-Mn_2O_3 for oxygen reduction and oxygen evolution reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 43, p. 22744-22751, 2020. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.085.

[208] AMIRTHARAJ, S.N.; MARIAPPAN, M. Rapid and controllable synthesis of Mn_2O_3 nanorods via a sonochemical method for supercapacitor electrode application. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, v. 127, p. 1-10, 2021. https://doi.org/10.1007/S00339-021-04774-5/FIGURES/7.

[209] LI, W.; DIAO, K.; QIU, D.; ZENG, Y.; TANG, K.; ZHU, Y.; *et al.* A highly-sensitive and selective antibody-like sensor based on molecularly imprinted poly (L-arginine) on COOH-MWCNTs for electrochemical recognition and detection of deoxynivalenol. *Food Chemistry*, v. 350, p. 129229, 2021. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129229.

[210] LIANG, J.; BU, L.T.; CAO, W.G.; CHEN, T.; CAO, Y.C. Facile fabrication of coaxial-cable like Mn_2O_3 nanofiber by electrospinning: Application as electrode material for supercapacitor. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 65, p. 584-590, 2016. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.06.005.

[211] ABDEL-GHANI NT.; EL-CHAGHABY, G.A.; HELAL, F.S. Individual and competitive adsorption of phenol and nickel onto multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Advanced Research*, v. 6, p. 405-415, 2015. https://doi.org/10.1016/J.JARE.2014.06.001.

[212] YANG, G.; YAN, W.; WANG, J.; YANG, H. Fabrication and formation mechanism of Mn_2O_3 hollow nanofibers by single-spinneret electrospinning. *CrystEngComm*, v. 16, n. 30, 6907-6913, 2014. https://doi.org/10.1039/C4CE00521J.

[213] SCHERRER, P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, p. 387-409, 1912. https://doi.org/10.1007/978-3-662-33915-2_7.

[214] YI, C.P.; MAJID, S.R. The electrochemical performance of deposited manganese oxide-based film as electrode material for electrochemical capacitor application. *In:* INGUANTA, R.; SUNSURI, C. *Semiconductors-Growth and Characterization*, Croatia, SPi Global, 2018. p.p 133-158. Doi: 10.5772/intechopen.71957.

[215] ABREGO-MARTÍNEZ, J.C.; WANG, Y.; MORENO-ZURIA, A.; WEI, Q.; CUEVAS-MUNIZ, F.M.; ARRIAGA, L.G.; *et al.* Nanostructured Mn_2O_3/Pt/CNTs selective electrode for oxygen reduction reaction and methanol tolerance in mixed-reactant membraneless micro-DMFC. *Electrochimica Acta*, v. 297, p. 230-239, 2019. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.199.

[216] DAVOGLIO, R.A.; CABELLO, G.; MARCO, J.F.; BIAGGIO, S.R. Synthesis and characterization of α-MnO_2 nanoneedles for electrochemical supercapacitors. *Electrochimica Acta*, v. 261, p. 428-435, 2018. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.118.

[217] ATAHERIAN, F.; LEE, K.T.; WU, N.L. Long-term electrochemical behaviors of manganese oxide aqueous electrochemical capacitor under reducing potentials. *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 7429-7435, 2010. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.102.

[218] DUPONT, M.; HOLLENKAMP, A.F.; DONNE, S.W. Electrochemically active surface area effects on the performance of manganese dioxide for electrochemical capacitor applications. *Electrochimica Acta*, v. 104, p. 140-147, 2013. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.007.

[219] JIANG, J.; KUCERNAK, A. Electrochemical supercapacitor material based on manganese oxide: Preparation and characterization. *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 2381-2386, 2002. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00031-2.

[220] MCQUILLAN, R.V.; STEVENS, G.W.; MUMFORD, K.A. Electrochemical removal of naphthalene from contaminated waters using carbon electrodes, and viability for environmental deployment. *Journal of hazardous materials*, v. 383, p. 121244, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121244.

[221] SIODA, R.E.; FRANKOWSKA, B.; LESIAK, Z.B. Electro-oxidation of certain naphthalene derivatives. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, v. 139, p. 513-519, 2008. Doi 10.1007/s00706-007-0818-8.

[222] SIODA, R.E.; FRANKOWSKA, B. Electro-oxidation of alkylnaphthalenes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 568, p. 365-370, 2004. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.01.030.

[223] BHAT, G.A.; PERIASAMY, M.; BHATT, M.V. 1, 2-Shift in the anodic oxidation of aromatic compounds. *Tetrahedron Letters*, v. 20, n. 33, p. 3097-3098, 1979. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)95329-8.

[224] SANTOS, A.M.; WONG, A.; PRADO, T.M.; FAVA, E.L.; FATIBELLO-FILHO, O.; SOTOMAYOR, M.D.; *et al.* Voltammetric determination of ethinylestradiol using screen-printed electrode modified with functionalized graphene, graphene quantum dots and magnetic nanoparticles coated with molecularly imprinted polymers. *Talanta*, v. 224, p. 121804, 2021. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121804.

[225] MOCAK, J.; BOND, A.M.; MITCHELL, S.; SCOLLARY, G. A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: application to voltammetric and stripping techniques (technical report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 69, n. 2, p. 297-328, 1997. https://doi.org/10.1351/pac199769020297.

[226] ZHU, X., LIN, L., WU, R., ZHU, Y., SHENG, Y., NIE, P., *et al.* Portable wireless intelligent sensing of ultra-trace phytoregulator α-naphthalene acetic acid using self-assembled phosphorene/Ti_3C_2-MXene nanohybrid with high ambient stability on laser induced porous graphene as nanozyme flexible electrode. Biosensors and Bioelectronics, v. 179, p. 113062, 2021. https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113062.

[227] SEHATNIA, B.; SABZI, R.E.; KHEIRI, F.; NIKOO, A. Sensitive molecular determination of polycyclic aromatic hydrocarbons based on thiolated Calix [4] arene and CdSe quantum dots (QDs). *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 44, p. 727-733, 2014. https://doi.org/10.1007/s10800-014-0678-y.

[228] GEORGE, M.J.; MADALA, N.E.; DUBERY, I.A. Application of an agitation-assisted dispersed solvent microextraction for analysis of naphthalene and its derivatives from aqueous matrices. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 192, n. 8, p. 494, 2020. https://doi.org/10.1007/s10661-020-08457-1.

ANEXOS

ARTIGOS PUBLICADOS ORIUNDOS DA TESE

Received: 23 August 2023 | Revised: 11 November 2023 | Accepted: 24 November 2023
DOI: 10.1002/elan.202300260

RESEARCH ARTICLE

ELECTROANALYSIS

Simultaneous determination of benzene, toluene and xylene (BTX) by Au nanoparticles (AuNP) anchored in reduced graphene oxide electrode

Ismael Carlos Braga Alves[1] | **José Ribamar Nascimento dos Santos**[1] | **Edmar Pereira Marques**[1] | **Lorena Carvalho Martiniano de Azevedo**[1] | **Maísa Azevedo Beluomini**[2] | **Nelson Ramos Stradiotto**[2] | **Aldaléa Lopes Brandes Marques**[1]

[1]NEPE (LPQA & LAPQAP), PPG-BIONORTE, Federal University of Maranhão (UFMA), São Luís, MA, Brazil

[2]Institute of Chemistry, São Paulo State University (UNESP), Araraquara, SP, Brazil

Correspondence
Ismael Carlos Braga Alves and Aldaléa Lopes Brandes Marques, NEPE (LPQA & LAPQAP), PPG-BIONORTE, Federal University of Maranhão (UFMA), São Luís, 65085-580 MA, Brazil.
Email: ismael.cba@ufma.br and aldalea.ufma@gmail.com

Funding information
CAPES-PROCAD AM, Grant/Award Number: SCBA: 88887.200615/2018-00]; CNPq, Grant/Award Number: 310664/2017-9; FAPEMA, Grant/Award Number: 01136/17; ANP, Grant/Award Number: 1.028/2021, 2.460/22; FAPESP, Grant/Award Number: 2018/12131-6, 2017/22401-8

Abstract

This work reports the development of an electrochemical sensor for the simultaneous determination of benzene, toluene and xylene (BTX). The sensor was prepared by coating the glassy carbon electrode (GCE) with reduced graphene oxide (RGO) film, decorated with gold nanoparticles (AuNP), by electrodeposition. Surface modification with AuNP/RGO-GCE favored the electron transfer process and increased the active area, providing greater sensitivity for the sensor. The AuNP/RGO-GCE sensor was characterized by cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscope (SEM). Quantitative analyses of BTX were carried out using the differential pulse voltammetry (DPV) technique, after optimization of the parameters that influence the sensor performance. The sensor showed a linear response in the 30–240 μM concentration range, with a detection limit range of 1.8–2.2 μM, 2.2–2.7 μM, and 2.0–2.6 μM, and quantification limit range of 6.2–7.3 μM, 7.2–8.9 μM, and 6.6–8.8 μM, respectively for B, T and X. In addition to the satisfactory repeatability and stability, in the determination of BTX, the method still showed good selectivity even in the presence of molecules with similar chemical structure, such as: catechol, *p*-benzoquinone, resorcinol, ethanol, pyrene and in the presence of K^+, Mg^{2+} and Pb^{2+} ions. The device was successfully applied for the determination of the analytes (BTX) in water samples from fuel station separator boxes, where recovery rates close to 100% (97.8% to 103.1%) were obtained. The results obtained suggest that the AuNP/RGO-GCE sensor has strong potential for detecting BTX in wastewater discharge from industrial processes.

KEYWORDS
Au nanoparticles, BTX, electrochemical determination, reduced graphene oxide

 © 2023 Wiley-VCH GmbH.

Analytical Sciences
https://doi.org/10.1007/s44211-023-00374-w

ORIGINAL PAPER

Electrochemical sensor based on carbon nanotube decorated with manganese oxide nanoparticles for naphthalene determination

Ismael Carlos Braga Alves[1] · José Ribamar Nascimento dos Santos[1] · Edmar Pereira Marques[1] · Janyeid Karla Castro Sousa[1] · Maísa Azevedo Beluomini[2] · Nelson Ramos Stradiotto[2] · Aldaléa Lopes Brandes Marques[1]

Received: 3 March 2023 / Accepted: 21 May 2023
© The Author(s), under exclusive licence to The Japan Society for Analytical Chemistry 2023

Abstract
In this work, an electrochemical sensor was developed for the determination of naphthalene (NaP) in well water samples, based on a glass carbon electrode (GCE) modified as a nanocomposite of manganese oxides (MnO_x) and COOH-functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWCNT). The synthesis of MnO_x nanoparticles was performed by the sol–gel method. The nanocomposite was obtained by mixing MnO_x and MWCNT with the aid of ultrasound, followed by stirring for 24 h. Surface modification facilitated the electron transfer process through the MnO_x/MWCNT/GCE composite, which was used as an electrochemical sensor. The sensor and its material were characterized by cyclic voltammetry (CV), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Important parameters influencing electrochemical sensor performance (pH, composite ratios) were investigated and optimized. The MnO_x/MWCNT/GCE sensor showed a wide linear range of 2.0–16.0 µM, a detection limit of 0.5 µM and a quantification limit of 1.8 µM, in addition to satisfactory repeatability (RSD of 7.8%) and stability (900 s) in the determination of NaP. The determination of NaP in a sample of water from a gas station well using the proposed sensor showed results with recovery between 98.1 and 103.3%. The results obtained suggest that the MnO_x/MWCNT/GCE electrode has great potential for application in the detection of NaP in well water.

Keywords Naphthalene · Nanocomposite · MnO_x · MWCNT · Electrochemical sensor

Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are formed by the incomplete combustion of carbon and hydrogen-containing substances such as crude oil, coal and wood tar [1]. Some PAHs fall into a group considered for human health hazardous [2–4], because they are potentially carcinogenic compounds and can cause intoxication when ingested, inhaled or in dermal contact with very high doses [5, 6].

Consequently, PAHs are monitored worldwide in various environmental matrices [7]. They can be found in different ecosystems, such as air, soil or water, caused mainly due to industrialization, urbanization, incomplete combustion of fossil fuels (coal, diesel and oil), and other organic materials [8].

These facts have aroused the interest of researchers in developing methodologies for their determination in the environment. Thus, groundwater is considered an interesting matrix for the determination of PAHs.

The Brazilian legislation in CONAMA resolution no. 460/2013 [9] establishes the value of 140 µg L^{-1} in groundwater. The United States Environmental Protection Agency (EPA) has established, among the different known PAHs, 16 of them as priority hazards. NaP (molecular formula $C_{10}H_8$, chemical structure shown in Fig. 1) is among these 16 PAHs, since 2000, after being considered one of the great problems in an environmental and occupational sense, due to its significant carcinogenic effects [10]. NaP is a constituent of

✉ Ismael Carlos Braga Alves
ismael.cba@ufma.br

✉ Aldaléa Lopes Brandes Marques
aldalea.ufma@gmail.com

[1] NEEP (LPQA & LAPQAP), PPG-BIONORTE, Federal University of Maranhão (UFMA), São Luis, MA, Brazil

[2] Institute of Chemistry, São Paulo State University (UNESP), Araraquara, São Paulo, Brazil

Published online: 03 June 2023

ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS CIENTÍFICOS

Artigos da Tese

1. ALVES, I.C.B., DOS SANTOS, J.R.N., MARQUES, E.P.; SOUSA, J.K.C., BELUOMINI, M.A.; STRADIOTTO, N.R.; MARQUES, A.L.B. Electrochemical sensor based on carbon nanotube decorated with manganese oxide nanoparticles for naphthalene determination. *Analytical Sciences*, v. 39, p. 1-12, 2023.

2. ALVES, I.C.B., DOS SANTOS, J.R.N., MARQUES, E.P.; AZEVEDO, L.C.M, BELUOMINI, M.A.; STRADIOTTO, N.R.; MARQUES, A.L.B. Simultaneous determination of benzene, toluene and xylene (BTX) by Au nanoparticles (AuNP) anchored in reduced graphene oxide electrode. *Electroanalyisis*, v. 35, p. e202300260, 2023.

Outros artigos

1. MARQUES, P.R.B.O.; ALMEIDA, U.S.; LEAL, M.D.V.; LIMA, A.S.; ALVES, I.C.B. Impacto antrópico e qualidade das águas no baixo curso do rio itapecuru. *Interespaço: Revista de Geografia e Interdisciplinaridade*, v. 11, p. 01-21-21, 2023.

2. VIANA, D.F.; ALVES, I.C.B.; MARQUES, P.R.B.O. Avaliação físico-química da água de condensação para fins de reaproveitamento. *Revista Brasileira de Iniciação Científica*, v. 10, p. 1-12, 2023.

3. ALMEIDA, J.M.S.; RIBEIRO, A.B.P.; TOLOZA, C.A.T.; ALVES, I.C.B.; SANTOS, J.R.N.; DE AZEVEDO, L.C.M.; AUCÉLIO, R.Q.; MARQUES, A.L.B. Simple Voltammetric Determination of Iron in Ethanol and Biodiesel Using a Bismuth Film Coated Glassy Carbon Electrode. *Analytical Letters*, v. 55, p. 1-22, 2022.

4. DOS SANTOS, J.R.N.; ALVES, I.C.B.; MARQUES, A.L.B.; MARQUES, E.P. Ni-Ag Supported on Reduced Graphene Oxide as Efficient Electrocatalyst for Alcohol Oxidation Reactions. *Electrocatalysis*, v. 13, p. 713-730, 2022.

5. DOS SANTOS, J.R.N.; ALVES, I.C.B.; MARQUES, A.L.B.; MARQUES, E.P. Bibliometric analysis of global research progress on electrochemical degradation of organic pollutants. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 29, p. 54769-54781, 2022.

6. SAWCZUK, R.B.S.; PINHEIRO, H.A.; SANTOS, J.R.N.; ALVES, I.C.B.; VIEGAS, H.D.C.; LACERDA, C.A.; SOUSA, J.K.C.; MARQUES, E.P.; MARQUES, A.L.B. A sensitive electrochemical nanosensor based on iron oxide nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes for simultaneous determination of benzoquinone and catechol in groundwater. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry (online)*, v. 101, p. 1-18, 2021.

Trabalhos publicados em anais de congressos (completo)

1. VIANA, D.F.; ARAGAO, L.L.; Alves, I.C.B.; MARQUES, P.R.B.O. Avaliação físico-química da água de condensação para fins de reaproveitamento: um estudo de caso na Universidade Federal do Maranhão. In: I SIMPÓSIO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS, 2023, Chapadinha. Anais do I Simpósio de Ciências Ambientais: biodiversidade e desenvolvimento sustentável. São Luís: EDUFMA, 2023. Referências adicionais: Brasil/Português. Home page:

[https://www.edufma.ufma.br/wp-content/uploads/woocommerce_uploads/2023/07/ANAIS-I-SIMCA.pdf]

2. ALVES, I.C.B; SANTOS, J.R.N.; MARQUES, E.P.; BELUOMINI, M.A; SOUSA, J.K.C.; STRADIOTTO, N.R.; MARQUES, A.L.B. Nanosensor eletroquímico a base de nanotubo de carbono e nanopartículas de óxido de manganês para determinação de naftaleno In: 35° Congresso Latino Americano de Química, 2022, Rio de Janeiro. 35º CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA/61º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA. 2022. *Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso. Home page: [https://www.abq.org.br/claq/trabalhos_aceitos_detalhes,112.html]*

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

1. ALVES, I.C.B.; SANTOS, J.R.N.; MARQUES, A.L.B.; MARQUES, E.P. Catalisador a base de óxido de manganês (Mno_2) para oxidação eletroquímica de benzeno. In: 60° Congresso Brasileiro de Química, 2021. 60° Congresso Brasileiro de Química, 2021. *Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital. Home page: [http://https://www.abq.org.br/cbq/2021/trabalhos/3/24186-28903.html]*

2. Santos, J.R.N.; ALVES, I. C. B.; MARQUES, A. L. B.; Marques, E.P. Oxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol catalisadas por Ni-Ag suportados em óxido de grafeno reduzido. Uma atualização do estudo In: 60° Congresso Brasileiro de Química, 2021 60° Congresso Brasileiro de Química., 2021. *Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital. Home page: [http://https://www.abq.org.br/cbq/2021/trabalhos/3/24183-28903.html]*

Apresentação de trabalho e palestra

1. VIANA, D.F.; ARAGAO, L.L.; ALVES, I.C.B.; MARQUES, P.R.B.O. avaliação físico-química da água de condensação para fins de reaproveitamento: um estudo de caso na Universidade Federal do Maranhão, 2023. (Simpósio,Apresentação de Trabalho) *Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital; Local: PPGCAM; Cidade: Chapadinha; Evento: I Simpósio de Ciências Ambientais - BIODIVERSIDADE E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL; Inst.promotora/financiadora: UFMA*

2. ALVES, I.C.B.; SANTOS, J.R.N.; MARQUES, E.P.; Beluomini, M.A; STRADIOTTO, N. R. Determinação eletroquímica de benzeno com um sensor a base de nanopartículas AuNP ancoradas em óxido de grafeno reduzido, 2022. (Outra, Apresentação de Trabalho) *Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital; Local: Amapá; Cidade: Macapá; Evento: VI Workshop da Rede Bionorte & Semana do Químico 2022 com o tema "Avanços da Ciência & Tecnologia na Amazônia"; Inst.promotora/financiadora: Associação Brasileira de Química*

3. ALVES, I.C.B.; SANTOS, J.R.N.; SOUSA, J.K.C.; BELUOMINI, M.A; MARQUES, E.P.; STRADIOTTO, N.R.; MARQUES, A.L.B. Nanosensor eletroquímico a base de nanotubo de carbono e nanopartículas de óxido de manganês para determinação de naftaleno, 2022. (Congresso,Apresentação de Trabalho) *Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso; Local: Rio de Janeiro; Cidade: Rio de Janeiro; Evento: 35º Congresso Latinoamericano de Química e 61º Congresso Brasileiro de Química; Inst.promotora/financiadora: ABQ.*

4. ALVES, I.C.B. RODA DE CONVERSA - QUÍMICOS EM AÇÃO, 2022. (Conferência ou palestra, Apresentação de Trabalho) *Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de*

divulgação: Meio digital; Local: Maranhão; Cidade: São Bernardo; Evento: I SEMANA DO QUÍMICO - I SEQUIM

5. ALVES, I.C.B.; SANTOS, J.R.N.; MARQUES, A.L.B.; MARQUES, E.P. Catalisador a base de óxido de manganês (MnO_2) para oxidação eletroquímica de benzeno, 2021. (Congresso,Apresentação de Trabalho). *Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital; Local: Rio de Janeiro; Cidade: Rio de Janeiro; Evento: 60° Congresso Brasileiro de Química; Inst.promotora/financiadora: Associação Brasileira de Química*

6. SANTOS, JOSÉ RIBAMAR N.; ALVES, I. C. B.; MARQUES, ALDALÉA L. B.; MARQUES, EDMAR P. Oxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol catalisadas por Ni-Ag suportados em óxido de grafeno reduzido, 2021. (Congresso,Apresentação de Trabalho). *Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital; Local: Rio de Janeiro; Cidade: Rio de Janeiro; Evento: 60° Congresso Brasileiro de Química; Inst.promotora/financiadora: Associação Brasileira de Química.*

Participação em eventos

1. Apresentação de Poster/Painel no(a) 35º Congresso Latinoamericano de Química e 61º Congresso Brasileiro de Química, 2022. (Congresso). Nanosensor eletroquímico a base de nanotubo de carbono e nanopartículas de óxido de manganês para determinação de naftaleno.

2. Conferencista no(a) I Semana do Químico - I SEQUIM, 2022. (seminário) roda de conversa - químicos em ação.

3. Apresentação Oral no(a) VI Workshop da Rede Bionorte & Semana do Químico, 2022. (Outra). Determinação eletroquímica de benzeno com um sensor a base de nanopartículas aunp ancoradas em óxido de grafeno reduzido.

4. VI Workshop da Rede Bionorte & Semana do Químico, com o tema "Avanços da Ciência & Tecnologia na Amazônia, 2022. Eletrooxidação de ureia sobre catalisadores de Ni e Ag suportados em óxido de grafeno reduzido.

5. 60° Congresso Brasileiro de Química, 2021. (Congresso). Oxidação de etanol, etilenoglicol e glicerol catalisadas por Ni-Ag suportados em óxido de grafeno reduzido.

6. 60° Congresso Brasileiro de Química, 2021. (Congresso). Catalisador a base de óxido de Manganês (MnO_2) para oxidação eletroquímica de benzeno.

7. Workshop - II workshop do projeto procad-am/ppgquim, 2020. (congresso).