

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS e TECNOLÓGICAS - CCET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ERICO JUNE NEVES TEIXEIRA

**PROCEDIMENTO ELETROANALÍTICO PARA FLUORANTENO SOBRE
ELETRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO COM FTALOCIANINA DE
COBALTO**

São Luís – MA

2019

ERICO JUNE NEVES TEIXEIRA

**PROCEDIMENTO ELETROANALÍTICO PARA FLUORANTENO SOBRE
ELETRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO COM FTALOCIANINA DE
COBALTO**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal
do Maranhão, como requisito para a
obtenção do título de Mestre em
Química.

Orientadora: Profª. Dra. Aldaléa L.
B. Marques

São Luís – MA

2019

ERICO JUNE NEVES TEIXEIRA

**PROCEDIMENTO ELETROANALÍTICO PARA FLUORANTENO SOBRE
ELETRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO COM FTALOCIANINA DE
COBALTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Química da Universidade
Federal do Maranhão para obtenção do título
de Mestre em Química

Aprovada em: 25/07/2019

BANCA EXAMINADORA

Prof^o Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques (Orientadora – UFMA)
Universidade Federal do Maranhão

Prof^o Dr. Victor Elias Moucherek Filho
Universidade Federal do Maranhão

Prof^o Dr. Iranaldo Santos da Silva
Universidade Federal do Maranhão

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

NEVES TEIXEIRA, ERICO JUNE.

Procedimento eletroanalítico para Fluoranteno sobre eletrodo de carbono vítreo modificado com Ftalocianina de cobalto / ERICO JUNE NEVES TEIXEIRA. - 2019.

61 p.

Orientador(a): ALDALÉA LOPES BRANDES MARQUES.

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

1. Águas subterrâneas. 2. Fluoranteno. 3. Posto de combustível. 4. Voltametria. I. LOPES BRANDES MARQUES, ALDALÉA. II. Título.

*“A persistência é o menor caminho do
êxito”.*

(Charles Chaplin)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todas as coisas boas que eu vivo e sei que o bem apenas dele é que vem.

A meus pais, Rosemary Jansen e Carmelito Dias Junior, por todo amor, apoio, educação e a meus irmãos João e Breno que eu amo tanto.

A minha namorada Abigail Carneiro, sem dúvida, foi uma das maiores colaboradoras em todos os sentidos.

A minha orientadora Profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques, por todos seus ensinamentos que serviram para ampliar meu horizonte e por sua disponibilidade sempre que precisava.

A Profa. Dra. Cristina Lacerda pelos ensinamentos e conversas onde me ajudaram neste trabalho.

Aos meus amigos do LPQA, em especial a Ana Paula, Raquel, Brenda, Cristina, Helilma, Helcai, Yago, Iolanda, José, Ismael, Pâmela e Eleilde por sua atenção e seu carinho.

A todos meus professores da Pós-Graduação em Química, pelos conhecimentos transmitidos e por muito ter contribuído para minha formação profissional.

A todos da Unesp, em especial a Maísa, Thulio, Edervaldo, Mariana, Max, Luís e aos Professores Dr. Nelson Stradiotto e Dra. Valnice Boldrin pelo apoio recebido no Instituto de Química da UNESP, e pelos conhecimentos adquiridos.

Agradeço a Capes pela bolsa concedida.

E a todos que contribuíram para a execução deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho propõe um método para a determinação de Fluoranteno (FLU) em meio aquoso com um eletrodo de carbono vítreo modificado por ftalocianina de cobalto (ECV/CoPc), utilizando a Voltametria de Pulso Diferencial (VPD). Parâmetros experimentais foram otimizados para o propósito de determinação de FLU em águas subterrâneas de postos de combustíveis, de São Luis-MA. Sob condições ótimas, o FLU foi determinado usando uma solução tampão Britton-Robinson (BR) 0,3 mol L⁻¹ em pH 2,0 como eletrólito de suporte. A oxidação ocorre entre 1,2 e 1,3V (vs Ag/AgCl). Bons resultados foram obtidos para o limite de detecção (1,41 x 10⁻⁶ mol L⁻¹), precisão (RSD de 2,07%) e exatidão (recuperação de 101,43%). Esses resultados indicam que o procedimento proposto se caracteriza como uma boa alternativa para a análise de FLU em águas subterrâneas de postos de combustíveis.

Palavras-chave: Fluoranteno; águas subterrâneas; posto de combustível; Voltametria.

ABSTRACT

This work proposes an alternative method for the determination of fluoranthene (FLU) in aqueous solution with a glassy carbon electrode modified by cobalt phthalocyanine (GCE / CoPc), using Differential Pulse Voltammetry (DPV). Experimental parameters were optimized for the purpose of determining FLU in groundwater at gas stations, of São Luis-MA. Under optimal conditions, the FLU was determined using a 0.1 mol L⁻¹ Britton-Robinson (BR) buffer solution at pH 2.0 as supporting electrolyte. Oxidation occurs between 1.2 and 1.3 V vs Ag / AgCl. Good results were obtained for the limit of detection (1.41×10^{-6} mol L⁻¹), precision (RSD of 2.07%) and recovery (101.43%).

These results indicate that this procedure is a good alternative for analyzing FLU in groundwater at gas stations.

Keywords: Fluoranthene; fuel station; groundwater; Voltammetry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Molécula de Fluoranteno	19
Figura 2 - estrutura da metalofteralocianina (MPc), onde M representa o metal.....	21
Figura 3 - Fórmula estrutural da ftalocianina de cobalto (CoPc).....	21
Figura 4 - Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial.	23
Figura 5 - Célula Eletroquímica com entrada para três eletrodos (Fonte: próprio autor)	26
Figura 6 - Voltamograma cíclico do ECV saturado de N ₂ em 0,1 mol L ⁻¹ de Tampão Britton Robinson, pH 2 () sem CoPc e () com CoPc, v = 0,050 V.s ⁻¹	33
Figura 7 - (A) Voltamogramas cíclicos do eletrodo ECV/CoPc, saturado em N ₂ em Tampão Britton Robinson 0,1 mol L ⁻¹ , em diferentes velocidades (0,015; 0,02; 0,025; 0,03; 0,035; 0,04; 0,045; 0,05; 0,055; 0,06 V.s ⁻¹) (B) Gráfico da Relação entre a Corrente de pico (I _{pa}) e a velocidade de varredura de potencial.	34
Figura 8 - Efeito da velocidade de varredura usando a técnica de voltametria cíclica para ferricianeto de potássio 5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ em KCl 0,5 mol L ⁻¹ e gráfico de dependência linear das correntes em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. (A) ECV; (B) ECV / CoPc	35
Figura 9 - Voltamogramas de PD (A) branco (B) ECV usando 2x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ de FLU (C) ECV/CoPc usando 2x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ de FLU. Tampão Britton Robinson (0,1 mol L ⁻¹ , pH 2); Amplitude: 50 mV; velocidade: 0,05 V s ⁻¹	36
Figura 10 - Gráfico de dependência da corrente de pico com a velocidade de varredura.....	38
Figura 11 - Gráfico de dependência da corrente de pico com o Log da velocidade de varredura.	38
Figura 12 - Gráfico da Relação da Concentração de CoPc vs corrente na presença de FLU (2x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹), em Tampão Britton Robinson (0,1 mol L ⁻¹ , pH 2); Amplitude: 50 mV; velocidade: 50 mV s ⁻¹ , variação da Concentração (1x10 ⁻⁴ a 1x10 ⁻² mol L ⁻¹).....	40
Figura 13 - Gráfico da Relação da % de Nafion vs corrente na presença de FLU (2x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹), em Tampão Britton Robinson (0,1 mol L ⁻¹ , pH 2); Amplitude: 50 mV; velocidade: 50 mV s ⁻¹ , variação de Nafion (8% a 30%).	41
Figura 14 - Gráfico da dependência do pH vs corrente de pico em tampão BR na presença de 2 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ FLU, Amplitude: 50 mV; velocidade: 50 mV s ⁻¹ , variação do pH (2 a 11)...	42
Figura 15- Voltamogramas de DPV em Tampão Britton Robinson (0,1 mol L ⁻¹ , pH 2); Amplitude: 50 mV; velocidade: 50 mV s ⁻¹ , variação de eletrólitos (BR, McIlvaine, Ácido sulfúrico e Ácido clorídrico)	43
Figura 16 - Gráfico da corrente de pico vs diferentes concentrações do tampão BR na presença de 2 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ FLU, Amplitude: 50 mV; velocidade: 50 mV s ⁻¹ , variação de Concentração do eletrólito (0,1 a 0,5 mol L ⁻¹)	44
Figura 17 - Voltamogramas de DPV em diferentes Amplitudes em tampão BR (0,1 mol L ⁻¹), pH 2 na presença de 2 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ FLU, velocidade: 50 mV s ⁻¹ , Variação da Amplitude (10 a 100 mV).....	45
Figura 18 - Voltamogramas de VPD em diferentes velocidades em tampão BR (0,1 mol L ⁻¹), pH 2 na presença de 2 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ FLU, velocidade: 50 mV s ⁻¹ , Variação da velocidade (10 a 100 mV s ⁻¹).	47

Figura 19 - Voltamogramas de VOQ em diferentes Amplitudes em tampão BR (0,3 mol L ⁻¹), pH 2 na presença de 2 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ FLU, Frequência: 10 Hz, Variação da Amplitude (10 a 100 mV).....	48
Figura 20 - Voltamogramas de onda quadrada para 2 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ de FLU em solução de Tampão BR 0,3 mol L ⁻¹ , pH 2, amplitude: 60 mV, Incremento: 2 mV, variação da frequência: 8 a 20 Hz.....	49
Figura 21 - Voltamogramas de onda quadrada para 2 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ de FLU em solução de Tampão BR 0,3 mol L ⁻¹ , pH 2, amplitude: 60 mV, frequência: 10 Hz, variação do Incremento: 2 a 10mV.	50
Figura 22 - (A) Voltamogramas de Pulso Diferencial empregando-se o ECV/CoPc em diferentes concentrações de FLU (2,5 x 10 ⁻⁶ ; 5,0 x 10 ⁻⁶ ; 7,5 x 10 ⁻⁶ ; 1,0 x 10 ⁻⁵ ; 1,25 x 10 ⁻⁵ e 1,5 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em Tampão BR 0,3 mol L ⁻¹ , pH 2, saturado com N ₂ , v = 50 mV s ⁻¹ , amplitude de pulso de 70 mV. (B) - Curva analítica de FLU.....	51
Figura 23 - (A) Voltamogramas de Onda Quadrada empregando-se o ECV/CoPc em diferentes concentrações de FLU (2,5 x 10 ⁻⁶ ; 5,0 x 10 ⁻⁶ ; 7,5 x 10 ⁻⁶ ; 1,0 x 10 ⁻⁵ ; 1,25 x 10 ⁻⁵ e 1,5 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em Tampão BR 0,3 mol L ⁻¹ , pH 2, saturado com N ₂ , ΔEs= 6 mV, ΔE: 60 mV e f: 10 Hz. (B) - Curva analítica.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros utilizados para a obtenção das medidas voltamétrica da VPD.....	28
Tabela 2 - Parâmetros utilizados para a obtenção das medidas voltamétricas por VOQ.	28
Tabela 3 - Influência dos eletrólitos sobre resposta analítica (μA) do sensor para FLU.	43
Tabela 4 - Influência da amplitude sobre a resposta analítica (μA) do sensor para oxidação do FLU. Medidas conduzidas em tampão BR $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2.0). Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1}	46
Tabela 5 - Influência da velocidade de varredura sobre a resposta analítica (μA) do sensor para oxidação do FLU. Medidas conduzidas em tampão BR $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2.0).....	47
Tabela 6 - Influência da amplitude sobre a resposta analítica (μA) do sensor para oxidação do FLU. Medidas conduzidas em tampão BR $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2.0).	48
Tabela 7 - Influência da frequência sobre a resposta analítica (μA) do sensor para oxidação do FLU. Medidas conduzidas em tampão BR $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2.0).	49
Tabela 8 - Influência do incremento de varredura sobre a resposta analítica (μA) do sensor para oxidação do FLU. Medidas conduzidas em tampão BR $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2.0).....	50
Tabela 9 - Determinações analíticas envolvendo HPAs por métodos voltamétricos	53
Tabela 10 - Estudo da precisão do ECV/CoPc para uma solução tampão BR ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$) pH (2,0).	54
Tabela 11 - Estudo da reprodutibilidade do ECV/CoPc para uma solução de $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de FLU em solução tampão BR ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$) pH (2,0).....	54
Tabela 12 - Parâmetros de mérito obtidos a partir da determinação de FLU em amostra de água subterrânea em VPD.....	55
Tabela 13 - Teste de recuperação aplicado por método de adição padrão em amostra de água subterrânea.....	56

LISTA DE SIGLAS

Ag / AgCl	Eletrodo de prata saturado com cloreto de prata
Pt	Platina
FLU	Fluoranteno
HPA	Hidrocarboneto Policíclico aromático
Ep	Potencial de Pico
Ip	Corrente de Pico
BR	Britton Robinson
CoPc	Ftalocianina de Cobalto
ECV	Eletrodo de Carbono Vítreo
μA	Microampére
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de Quantificação
VC	Voltametria Cíclica
CRONO	Cronoamperometria
VPD	Voltametria de Pulso Diferencial
VOQ	Voltametria de Onda Quadrada
pH	Potencial Hidrogeniônico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO DE LITERATURA	17
2.1 Postos Distribuidores de Combustíveis como Fontes de Contaminação	17
2.2 HPA (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos)	17
2.2.1 Fluoranteno	18
2.3 Métodos de Análises para HPAs	19
2.4 Sensores eletroquímicos	20
2.5 Desenvolvimento de sensores a base de metalofalocianina	20
2.6 Técnicas eletroquímicas	22
2.6.1 Voltametria cíclica	22
2.6.2 Voltametria de pulso diferencial	22
2.6.3 Voltametria de onda quadrada	23
3 OBJETIVOS	24
3.1 Objetivo Geral	24
3.2 Objetivos Específicos	24
4 PARTE EXPERIMENTAL	25
4.1 Reagentes e soluções	25
4.2 Instrumentação	25
4.2.1 Célula Eletroquímica e Eletrodos	26
4.3 Procedimentos e Medidas Eletroanalíticas	26
4.3.1 Pré-Tratamento e Modificação da Superfície do ECV	26
4.3.2 Teste de Eletroatividade	27
4.3.3 Medidas e ajustes do pH	27
4.3.4 Coleta e preparo da amostra real	27
4.3.5 Procedimento de Análise Voltamétrica	28
4.4 Validação da metodologia proposta	29
4.4.1 Linearidade	29
4.4.2 Sensibilidade	29
4.4.3 Precisão e Reprodutibilidade	30
4.4.4 Limite de detecção	30
4.4.5 Limite de quantificação	31
4.4.6 Exatidão	31

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1 Caracterização e Comportamento eletroquímico do eletrodo ECV/CoPc	33
5.2 Avaliação da área eletroquimicamente ativa do ECV e ECV/CoPc	34
5.3 Estudo do efeito do modificador (CoPc) sobre a eletro-oxidação do Fluoranteno 36	
5.4 Estudos da Oxidação Eletroquímica do FLU sobre ECV/CoPc.....	37
5.5 Avaliação dos parâmetros experimentais	39
5.5.1 Estudo da concentração da CoPc sobre o eletrodo de Carbono vítreo	39
5.5.2 Estudo da Concentração de Nafion em % na resposta da oxidação do FLU.....	40
5.5.3 Influência do pH do meio	41
5.5.4 Influência do Eletrólito Suporte	42
5.5.5 Influência da Concentração do Eletrólito Suporte.....	44
5.6 Escolha da Técnica voltamétrica	44
5.6.1 Voltametria de Pulso diferencial	45
5.6.1.1 <i>Influência da Amplitude de pulso</i>	45
5.6.1.2 <i>Influência da velocidade de varredura</i>	46
5.6.2 Voltametria de Onda Quadrada	47
5.6.2.1 <i>Influência da Amplitude de pulso</i>	47
5.6.2.2 <i>Influência da Frequência</i>	48
5.6.2.3 <i>Influência do Incremento de varredura</i>	50
5.7 Curvas Analíticas e comparação com outros métodos	51
5.8 Estudo de Interferentes	53
5.9 Parâmetros de Mérito.....	54
5.10 Aplicação do Método na amostra real	55
5.11 Verificação da exatidão através do Teste de Recuperação	56
6. CONCLUSÃO	58
REFERÊNCIAS	59

1. INTRODUÇÃO

A contaminação de águas subterrâneas por derivados de petróleo tem merecido cada vez mais atenção. Os postos distribuidores de combustíveis se constituem como alvo de maior preocupação, pois se encontram dispersos por todo o território nacional. A quantidade de combustível estocada nos postos de combustíveis, se derramada no solo, pode ser suficiente para inviabilizar o consumo de milhões de metros cúbicos de água subterrânea (GEBARA et al, 2013; REGO et al, 2007; OLIVEIRA, 2013).

O lançamento accidental de quantidades significativas de combustível no solo, em um posto distribuidor, pode ocorrer de diversas maneiras, tais como: corrosão dos tanques ou das tubulações fabricados em aço, transbordamentos ou derramamentos que acontecem durante as operações de descarga de combustível, dentre outras (OLIVEIRA e OLIVEIRA, 1998).

Os vazamentos em postos de combustíveis provocam vários problemas ao meio ambiente, causados por diversos compostos, como é o caso dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).

HPAs são emitidos e formados principalmente durante a combustão incompleta (fonte pirogênica) de matéria orgânica a partir de diferentes fontes, tais como motores de combustão, aquecimento, as atividades industriais e queimadas (BROMAN, 1991; HEEMKEN, 2000). A sua presença na água representa um risco iminente à saúde humana. Apesar da hidrofobicidade destes compostos, diversos estudos evidenciaram a presença de HPAs na água tais como antraceno, fluoreno, pireno, naftaleno, fluoranteno, fenantreno e etc. (VIDAL E BECKER, 2006; TROVÃO, 2006; MONTEIRO, DE OLIVA e TAVARES, 2016)

Os HPAs são de especial relevância ambiental porque exibem características mutagênicas e carcinogênicas mesmo em concentrações muito baixas. A introdução de HPAs no ambiente é originada de atividades antrópicas, que ocorre através de uma grande variedade de rotas. As principais rotas são as indústrias químicas e as refinarias, a produção de petróleo e gás natural, processos de combustão estacionária, transporte e postos de gasolina (MONTEIRO, DE OLIVA & TAVARES, 2016).

O FLU é um HPA com fórmula molecular $C_{16}H_{10}$, possuindo 3 anéis aromáticos em sua estrutura. O composto FLU possui baixa solubilidade em água ($0,26 \text{ mg L}^{-1}$).

Várias técnicas são empregadas para determinação de HPAs, tais como a espectroscopia de fluorescência (WAGENER, 2014), Cromatografia Gasosa (GEBARA, 2013; WAGENER, 2014) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (QIAO, 2014). Além dessas, as técnicas eletroquímicas (VYSKOCIL & BAREK, 2011; BAREK, 1999) também têm se mostrado promissoras, como métodos de detecção de HPAs. Tais métodos são simples, em termos de instrumentação e materiais utilizados, quando comparados, por exemplo, com os métodos cromatográficos.

No Brasil a Portaria de Consolidação nº 05 do MS de 28 de outubro de 2017, no anexo 7, que define o padrão de potabilidade de água para consumo humano, preconiza somente o benzo (a) pireno, com valor máximo permitido de $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ como uma substância de análise semestral obrigatória.

Não há um mapeamento de todas as áreas contaminadas do Brasil, bem como o conhecimento de outros contaminantes.

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver um método alternativo para a determinação do FLU em água subterrânea, usando técnicas eletroanalíticas. Amostras reais de águas subterrâneas de postos de combustíveis foram coletadas em postos de revenda de combustíveis em São Luís - MA, nas quais o HPA (FLU) foi analisado, empregando o método eletroanalítico proposto neste trabalho.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Postos Distribuidores de Combustíveis como Fontes de Contaminação

A Resolução nº 273 do CONAMA, no ano de 2000 (AMICCI, 2010), fez com que o Brasil desse um passo decisivo em relação às contaminações ambientais provocadas por vazamentos subterrâneos de derivados de petróleo. Essa resolução considera que: toda instalação e sistemas de armazenamento de derivados de petróleo e outros combustíveis podem causar contaminação de corpos d'água subterrâneos e superficiais, do solo e do ar.

A comercialização de combustíveis derivados de petróleo é uma atividade potencialmente poluidora. Tal impacto ocorre principalmente devido a acidentes no transporte com caminhão tanque e vazamentos nos tanques de armazenamento subterrâneo dos postos de combustíveis. O gerenciamento de áreas contaminadas tem o objetivo de reduzir os riscos à saúde humana por meio do conhecimento das características do local contaminado e dos impactos causados pelos contaminantes, proporcionando assim auxílio à tomada de decisão quanto às formas de intervenção mais adequadas.

De acordo com a Literatura (DARLEY DE LIMA, 2017; AZEVEDO, 2017), os principais contaminantes encontrados são os Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos Totais (BTEX) e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's).

No Brasil, em meados de 1970, verificou-se um aumento nas instalações de postos de combustíveis. Nesta época os tanques de armazenamento de combustível eram construídos em chapa de aço simples, com uma vida útil de aproximadamente 20 a 25 anos. Após este período, muitos dos tanques não foram substituídos o que contribuiu para a ocorrência de vazamentos e contaminação ambiental (OLIVEIRA E LOUREIRO, 1998).

2.2 HPA (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos)

Os HPAs constituem um grupo de compostos orgânicos que apresentam em sua estrutura molecular, basicamente, carbono e hidrogênio, formando dois ou mais anéis aromáticos condensados com cinco ou seis átomos de carbono, podendo estar ou não substituídos por radicais aquilas (metil, etil, dimetil, etc) ou conter heteroátomos. (BARROSO, 2010).

A partir da estrutura molecular do HPA, pode-se obter informações sobre o nível de degradação desses compostos, as prováveis fontes predominantes, e o seu destino no ambiente.

As reações químicas que envolvem determinadas HPAs podem ser classificadas como de substituição (um átomo de hidrogênio é trocado por outro elemento ou grupo) e adição (uma ligação é rompida) seguida ou não de eliminação (regeneração da dupla ligação). (BARROSO, 2010)

A pressão de vapor é uma importante propriedade que determina a distribuição dos HPAs no meio ambiente. HPAs com pesos moleculares mais altos são menos voláteis, apresentam menos pressões de vapor e maiores temperatura de ebulição que os mais leves. (LOPES & ANDRADE, 1996). Devido ao seu caráter lipofílico, os HPAs e seus derivados podem ser absorvidos pela pele, por ingestão ou por inalação, sendo rapidamente distribuído pelo organismo por lipoproteínas de membranas celulares. De maneira geral, tanto os HPAs quanto seus derivados estão associados ao aumento de sua incidência de diversos tipos de câncer.

Dos HPAs, dezesseis são indicados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos como sendo poluentes prioritários, que têm sido cuidadosamente estudados devido à sua toxicidade, persistência e predominância no meio ambiente, são eles: acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)fluoranteno, benzo(a)pireno, benzo(k)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno e pireno (CETESB, 2016).

2.2.1 Fluoranteno

O FLU (fluoranteno) é uma substância que pertence ao grupo de produtos químicos dos HPAs. Os HPAs são um grupo de poluentes que ocorrem naturalmente e são tipicamente encontrados no ambiente juntos em mistura. O FLU é um componente natural do alcatrão de carvão, petróleo bruto e combustíveis fósseis.

O composto FLU possui baixa solubilidade em água ($0,26 \text{ mg L}^{-1}$), pressão de vapor (20° C) de 10^{-6} a 10^{-4} mmHg, ponto de fusão de $108,8^\circ \text{ C}$, fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$, possuindo 3 anéis aromáticos em sua estrutura (Figura 1), sua classificação quanto a sua carcinogenicidade em relação a International Agency for Research on Cancer (IARC) é de 5 e quanto a Environmental Protection Agency (EPA) é D e segundo o Integrated Risk Information System

(IRIS), um dos mais complexos bancos de dados de informações toxicológicas, uma dose de referência é de 4×10^{-2} mg/ Kg/dia.

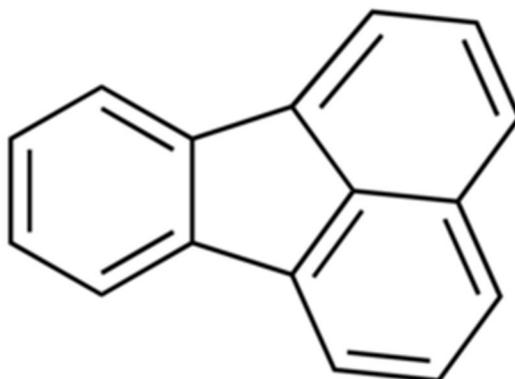


Figura 1- Molécula de Fluoranteno

O FLU é um dos HPAs mais abundantes no ambiente. Devido à sua alta concentração no ar ambiente e potencial carcinogenicidade, é sugerido como um indicador complementar ao benzo [a] pireno (BOSTRÖM et al., 2002).

2.3 Métodos de Análises para HPAs

Alguns métodos de análises são mostrados na literatura para determinação de HPAs mesmo considerando as diferentes metodologias.

Gebara et. al., 2013, propuseram dois métodos de determinação de HPAs utilizando microextração de headspace em fase sólida e cromatografia gasosa - espectrometria de massa foram desenvolvidos para a determinação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPA). Os melhores resultados foram obtidos usando fibra PDMS / DVB. Os intervalos LOD foram $1,6 \times 10^{-3}$ - $1,4 \mu\text{g L}^{-1}$ (PAH). Os métodos foram aplicados a quarenta e cinco amostras de água subterrânea do monitoramento de poços de postos de gasolina.

O Tovice et. al., 2014, desenvolveram um estudo usando o eletrodo nanocompósito PANI / WO_3 / GR / GCE como sensor para a determinação de fenantreno. O comportamento de eletro-oxidação direta do fenantreno no GCE modificado por PANI / WO_3 / GR foi investigado por voltametria cíclica. Os resultados indicaram que o sensor PANI / WO_3 / GR / GCE foi sensível ao fenantreno (com um intervalo linear dinâmico de 1,0 - 6,0 pM e um limite de detecção de 0,123 pM).

Segundo German e Armalis, 2012, desenvolveram o método voltamétrico para a determinação de naftaleno, fluoreno e antraceno em um eletrodo de carbono vítreo usando meios mistos solvente-água-orgânico. As composições de meios mistos são as seguintes: 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ como um componente aquoso com 20% (por volume) de metanol para naftaleno ou 25% de acetonitrilo para fluoreno e antraceno. Os limites de detecção usando o eletrodo de carbono vítreo para naftaleno, fluoreno e antraceno são 12, 6,4 e 1,2 μmol L⁻¹, respectivamente.

2.4 Sensores eletroquímicos

Um sensor químico é um dispositivo que transforma a informação química em um sinal analiticamente útil. Tais informações podem ser provenientes de uma reação química da substância ou de uma propriedade física do sistema investigado (TELES, 2001).

Os sensores amperométricos constituem-se em dispositivos mantidos em potencial fixo e que propiciam sinais de corrente faradaica proporcionais à concentração do analito, em função de processos eletródicos que ocorrem na interface eletrodo/solução. Todavia, a corrente medida em experimentos eletroquímicos também possui um componente capacitivo, associado a mudanças da capacitância da dupla camada elétrica durante variações de potencial. (Lowinsohn & Bertotti, 2006)

2.5 Desenvolvimento de sensores a base de metaloftalocianina

As ftalocianinas não podem ser encontradas na natureza e, foram descobertas acidentalmente, em 1907 por Braun e Tcherniac, como subproduto na preparação da ocianobenzamida, partindo da ftalamida e anidrido acético (BRAUN & TCHERNIAC, 1907).

Todd e seus colaboradores (1998) propuseram um estudo com as estruturas das ftalocianinas (Pc), onde identificaram a ftalocianina como um sistema de anel com quatro unidades isoladas unidas por átomos de nitrogênio e com dois átomos centrais de hidrogênio, a ftalocianina na forma ácida (H₂Pc). Os dois átomos de hidrogênio centrais da estrutura podem ser substituídos por uma variedade de metais e semimetais para a formação das metaloftalocianinas (Figura 2).

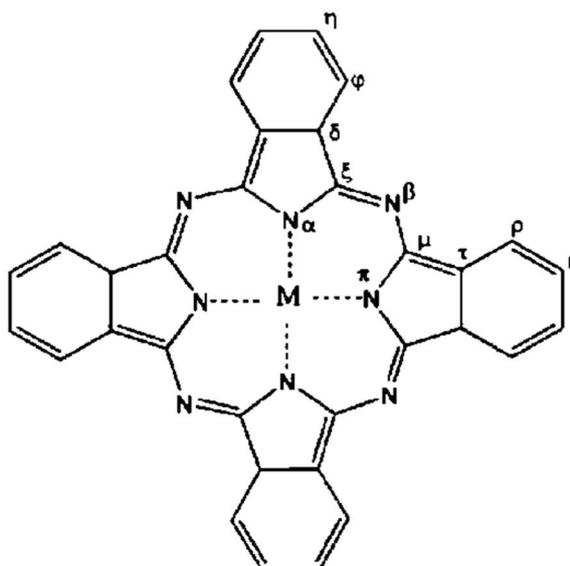


Figura 2 - estrutura da metaloftalocianina (MPc), onde M representa o metal

A Ftalocianina de cobalto (Figura 3) é extensivamente utilizada em processos eletrocatalíticos, pois reduz o potencial das reações de eletroxidação e eletrorredução de muitas espécies químicas, além de apresentar alta estabilidade térmica e química (ROTH et al., 2010).

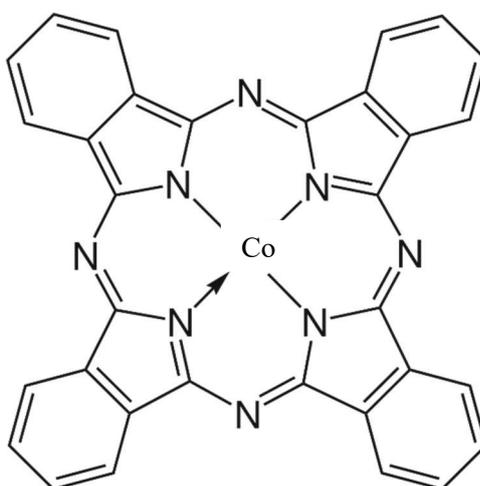


Figura 3 - Fórmula estrutural da ftalocianina de cobalto (CoPc)

A ftalocianina de cobalto (CoPc) é conhecida como catalisador homogêneo e heterogêneo para uma grande variedade de reações químicas. Ela funciona como catalisador redox, no qual o estado de oxidação do complexo metálico varia durante o ciclo catalítico (FERNÁNDEZ *et al.*, 1995). Em eletrocatalise, as ftalocianinas possuem larga aplicação na

modificação de superfícies de eletrodos, por apresentarem singular atividade eletrocatalítica frente a diferentes reações e na determinação eletrocatalítica de muitos compostos, como pesticidas, carboidratos, fenóis, entre outros. (FERNÁNDEZ et al, 1995).

2.6 Técnicas eletroquímicas

As técnicas eletroanalíticas (técnicas eletroquímicas) vem sendo cada vez mais utilizadas em diferentes conhecimentos, com o objetivo de proporcionar informações fundamentais sobre propriedades intrínsecas de substâncias. Estudos de processos de oxidação e redução em vários meios de adsorção em superfícies e de mecanismo de transferência de elétrons, inclusive com a utilização para a modificação de eletrodos, exemplificam algumas das aplicações das técnicas eletroanalíticas (SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J., 1998).

As técnicas eletroanalíticas surgem como uma ferramenta importante para a análise de compostos orgânicos e inorgânicos.

2.6.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica vantajosa para fins qualitativos que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. Essa técnica é classificada como dinâmica e é muito versátil, pois a célula eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica que, por sua vez, é medida em função da aplicação controlada de um potencial, e também é capaz de avaliar processos de oxidação e redução, reversibilidade, mecanismo de reações redox, formação de intermediários, adsorção sobre eletrodos etc. Assim, nessa técnica, as informações sobre o analito são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge no eletrodo de trabalho, ao se aplicar um potencial entre um eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar. (SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J. 1998)

2.6.2 Voltametria de pulso diferencial

Nesta técnica, a corrente é medida duas vezes, uma antes da aplicação do pulso (S_1) e outra no final do pulso (S_2). A primeira corrente é instrumentalmente subtraída da segunda (Figura 4), e as diferenças nos valores das correntes são colocadas em um gráfico

vs. o potencial aplicado, o voltamograma resultante consiste de picos de corrente de forma gaussiana, cuja área é diretamente proporcional à concentração do analito (PACHECO et al, 2008).

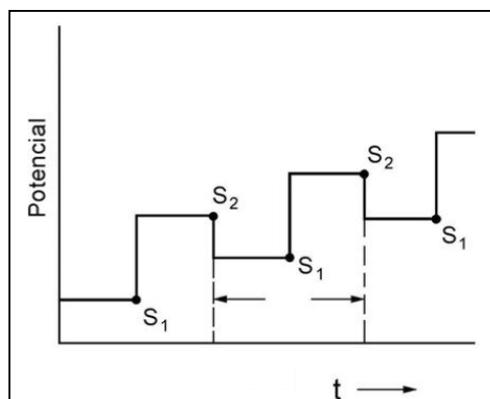


Figura 4 - Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial.

Fonte: ALEIXO, L. M.; Chemkeys, Campinas, SP, 2003.

Dessa maneira, a corrente capacitiva é compensada, pois os seus valores nos dois pontos onde a corrente é amostrada são muito próximos. Em razão da corrente capacitiva ser compensada ao registrar-se as diferenças de corrente, há uma melhoria da sensibilidade e da resolução dos picos com a técnica de pulso diferencial (DP).

2.6.3 Voltametria de onda quadrada

A voltametria de onda quadrada (SWV), do inglês Squave Wave Voltammetry, é uma das técnicas voltamétricas de pulso mais rápidas e sensíveis entre todas as outras. Os limites de detecção podem ser comparados aos das técnicas cromatográficas e espectroscópicas. Além disso, a análise dos resultados e a aplicação dos critérios de diagnósticos possibilitam a avaliação da cinética e mecanismo do processo redox envolvido (ZACHOWSKI, WOJCIECHOWSKI e OSTERYOUNG, 1986.)

Trata-se de uma técnica dinâmica baseada na cronoamperometria, onde a corrente medida é função do tempo de aplicação dos pulsos de potencial. Na prática, esta técnica está baseada em uma série de saltos cronoamperometricos, realizados no sentido direto e reverso, sendo as medidas de corrente realizadas ao final de cada salto. As medidas de corrente em função do tempo geram voltamogramas que podem ser utilizados com sucesso para fins analíticos.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

- Propor um procedimento para a determinação de Fluoranteno (FLU), em água subterrânea de posto de combustível, utilizando técnicas eletroanalíticas.

3.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o processo redox do Fluoranteno;
- Estudar o comportamento eletroquímico do Fluoranteno no eletrodo modificado de Carbono vítreo (ECV/CoPc);
- Otimizar os parâmetros experimentais da solução, e da técnica, referentes à resposta eletroanalítica do sistema em estudo, tais como, concentração do modificador do eletrodo, eletrólito suporte, pH da solução e parâmetros operacionais do equipamento;
- Validar, estatisticamente, os resultados obtidos quanto à precisão, exatidão, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ);
- Avaliar possíveis interferentes;
- Aplicar o procedimento otimizado em amostras reais de água subterrânea para a quantificação do analito em estudo.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes e soluções

A solução estoque do HPA FLU (Aldrich, 99%) foi preparada na concentração de 1,0 mmol L⁻¹ em água ultrapura (Milli-Q) e acetonitrila (1:1). O eletrólito suporte utilizado foi o tampão Britton - Robinson (BR) utilizando os ácidos acético, bórico e orto - fosfórico. As soluções tiveram o pH ajustado quando necessário com NaOH 1,0 mol L⁻¹. Para preparação da solução de CoPc foram necessários o metanol para solubilização e o Nafion (5%) para a fixação do composto no eletrodo de Carbono Vítreo (ECV).

Durante os experimentos, toda vidraria utilizada passou por um procedimento de limpeza para assegurar a ausência de quaisquer resíduos orgânicos ou metálicos que pudessem interferir nas análises. Para isto, antes de cada experimento, a vidraria foi submetida a uma limpeza com permanganato de potássio por cerca de trinta minutos, e, depois com a solução de ácido nítrico (20%) por cerca de dez minutos e, posteriormente, lavado com água destilada, antes de cada experimento.

Antes de cada análise, as soluções eletrolíticas foram desaeradas por borbulhamento com N₂ do tipo 5.0 – Gases especiais da White Martins S. A. (São Luís - MA) por aproximadamente 10 minutos, para a eliminação da interferência causada pelo oxigênio nas curvas corrente-potencial.

4.2 Instrumentação

Os experimentos voltamétricos foram realizados no potenciostato modelo autolab-2 da Ecochemie acoplado a um computador dotado de uma interface GPES e utilizando as técnicas de voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial e onda quadrada.

As pesagens foram feitas em uma balança analítica Kern de modelo 410, com precisão de 0,0001g.

Para os ajustes da concentração hidrogeniônica foi utilizado um pH-metro modelo Analyser de modelo pH 300 contendo um eletrodo acoplado de vidro, diariamente, calibrado com tampões comerciais de pH 4, 7 e 10 (Merck). Um sistema de banho ultrassom foi utilizado

para possíveis partículas de alumina proveniente do processo de polimento que ficam impregnadas na superfície do eletrodo.

4.2.1. Célula Eletroquímica e Eletrodos

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica (Figura 5) confeccionada em vidro com capacidade de 20 mL, contendo os seguintes eletrodos: eletrodo de referência Ag/AgCl (eletrodo de prata com cloreto de prata) contendo KCl 3,0 mol L⁻¹, eletrodo auxiliar de platina (Pt) e o eletrodo de trabalho de Carbono Vítreo (ECV).



Figura 5 - Célula Eletroquímica com entrada para três eletrodos (Fonte: próprio autor)

4.3 Procedimentos e Medidas Eletroanalíticas

4.3.1. Pré-Tratamento e Modificação da Superfície do ECV

Para a obtenção de uma superfície ativa e reprodutível, o ECV foi submetido a um polimento manual, em suspensão de alumina com granulação 0,3 μm . Em seguida, o eletrodo

foi lavado com água ultrapura, e, posteriormente, levado para um sistema de banho ultrassom por um minuto, para a remoção de impurezas da superfície do eletrodo.

Após a remoção das partículas no banho de ultrassom preparou-se a modificação da ftalocianina de Cobalto no eletrodo ECV. Primeiramente, foi feita uma solução metanólica de CoPc na concentração de 1 mmol L^{-1} , contendo 10% de Nafion na solução. Em seguida, foi adicionado na superfície do eletrodo uma quantidade de $10 \mu\text{L}$ da solução do modificador, esperou-se a secagem e logo após, o eletrodo foi mergulhado na solução eletrolítica na célula para as medidas eletroquímica.

4.3.2. Teste de Eletroatividade

A eletroatividade do FLU foi testada utilizando eletrodos de ECV não modificado e modificado com CoPc em solução de tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com a técnica de voltametria cíclica.

4.3.3. Medidas e ajustes do pH

A concentração hidrogeniônica do eletrólito suporte (solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ Tampão BR) foi variada a partir da adição, gota a gota, de NaOH 1 mol L^{-1} de modo a obter o valor de pH desejado (pH metro).

4.3.4. Coleta e preparo da amostra real

A amostra de água subterrânea foi coletada em um posto de combustível na região central de São Luís – MA, em um poço localizado no posto, utilizando o procedimento de coleta do Ministério da saúde (SABBAG, 2013). Para a coleta de água foram utilizados vidros âmbar devidamente etiquetados e identificados. Estes frascos foram previamente lavados com detergente neutro em água corrente e posteriormente em banho de imersão de Extran (neutro a 5%) por aproximadamente 24 horas. Após o banho, os frascos foram enxaguados em água ultrapura e secos em estufa por aproximadamente 100°C ao longo de 24 horas. As amostras foram armazenadas em banho de gelo e transportadas até o LPQA na Universidade Federal do Maranhão. Após a coleta, as amostras foram armazenadas no refrigerador na temperatura de aproximadamente 10°C , por um prazo máximo de 20 dias, foram filtradas em filtrilo ($0,45 \mu\text{m}$) e depois a realização dos experimentos.

4.3.5. Procedimento de Análise Voltamétrica

A análise Voltamétrica de FLU em água foi realizada em uma célula eletroquímica contendo 6 mL de tampão BR 0,3 mol L⁻¹ (pH 2) utilizando-se eletrodo de carbono vítreo previamente modificado com CoPc e eletrodos de referência (Ag/AgCl) e auxiliar (Pt). Adicionou-se uma alíquota de 4 mL da amostra de água subterrânea e realizou-se a medida Voltamétrica da solução. Em seguida foram feitas adições padrão de FLU a partir da solução estoque de 1 mmol L⁻¹ e as medidas voltamétricas eram repetidas após cada adição padrão.

Os voltamogramas foram registrados de acordo com os parâmetros das Tabelas 1 a 2, nos diferentes tipos de métodos eletroanalíticos.

Tabela 1 - Parâmetros utilizados para a obtenção das medidas voltamétrica da VPD

PARÂMETROS	ESPECIFICAÇÃO DE VALOR
Amplitude	10 a 100 mV
Velocidade de Varredura	10 a 100 mV s ⁻¹

Tabela 2 - Parâmetros utilizados para a obtenção das medidas voltamétricas por VOQ.

PARÂMETROS	ESPECIFICAÇÃO DE VALOR
Amplitude	10 a 100 mV
Frequência	8 a 20 Hz
Incremento de varredura	2 a 10 mV

Posteriormente à otimização dos parâmetros operacionais, e obtenção dos gráficos voltamétricos, construiu-se curvas analíticas usando cada uma das técnicas eletroanalíticas.

4.4 Validação da metodologia proposta

Um processo analítico pode ser dividido em desenvolvimento do método, sua validação e fase de aplicação. O objetivo de uma análise é gerar informações confiáveis, exatas e interpretáveis sobre a amostra e garantir que o método analítico preencha estes requisitos (RIBANI et al., 2004).

A validação da metodologia analítica desenvolvida neste trabalho, para determinar FLU em amostras de água subterrânea por VPD, foi medida com base nos seguintes parâmetros estatísticos: linearidade, sensibilidade, precisão, repetitividade, limite de detecção, limite de quantificação e exatidão. Os critérios de validação estudados são apresentados a seguir.

4.4.1 Linearidade

É a capacidade de uma metodologia analítica de demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um determinado intervalo. É recomendado que a linearidade seja avaliada pela determinação de, no mínimo, cinco concentrações diferentes. A relação matemática entre o sinal e a concentração, ou massa da espécie de interesse é chamada de curva de calibração e é um gráfico que mostra a resposta de um método analítico como uma função de uma quantidade conhecida do constituinte a ser medida (RIBANI et al., 2004).

A linearidade foi verificada pelo coeficiente de correlação linear, R, resultante da linha de regressão de cinco concentrações diferentes para FLU. As concentrações utilizadas para a adição padrão foram: $2,5 \times 10^{-6}$; $5,0 \times 10^{-6}$; $7,5 \times 10^{-6}$; $1,0 \times 10^{-5}$; $1,25 \times 10^{-5}$ e $1,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ do analito.

4.4.2 Sensibilidade

A sensibilidade de um método indica sua capacidade de discriminar, com uma fidelidade estabelecida e concentrações próximas de um analito. Essa grandeza pode ser determinada por intermédio da inclinação do gráfico da curva de calibração. No caso de uma reta, quanto maior o ângulo de inclinação da reta, mais sensível será o método (LEITE, 1996).

4.4.3 Precisão e Reprodutibilidade

A precisão representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas (RIBANI et al., 2004). A precisão pode ser expressa através da estimativa do desvio padrão relativo (RSD), também conhecido como coeficiente de variação (CV) em termos percentuais, de acordo com a Equação 3 (HARRIS, 2001).

A precisão foi avaliada considerando-se 10 medidas sucessivas realizadas em uma solução contendo $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de FLU. As correntes de pico foram avaliadas e o desvio padrão relativo ou coeficiente de variação (CV) foi calculado de acordo com a equação:

$$\%CV = \frac{S \times 100}{X}$$

(Equação 1)

Onde S é o desvio padrão das medidas e X é a média das medidas.

A mudança de operador; laboratório; equipamentos, etc, determinam a reprodutibilidade de um método. A reprodutibilidade é o grau de concordância entre os resultados das medições de uma mesma amostra, efetuada sob condições variadas (MARTINIANO, 2014).

A reprodutibilidade foi estudada considerando-se 5 medidas diferentes em soluções diferentes e em 5 sensores diferentes, realizadas em dias diferentes em solução contendo $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de FLU, nas condições consideradas otimizadas.

4.4.4 Limite de detecção

O limite de detecção (LD) corresponde à menor quantidade de um analito detectada. Na prática, é determinado como a menor concentração do analito a qual pode ser diferenciada do ruído do sistema, com segurança (SKOOG et al., 2002). Para a determinação do limite de detecção utilizou-se o desvio padrão da média aritmética das concentrações obtidas de dez leituras consecutivas do branco e a relação mostrada na Equação 2.

$$LD = \frac{3 \times s}{b}$$

(Equação 2)

Onde s representa o desvio padrão de dez medidas do branco e b o coeficiente angular da curva de calibração.

4.4.5 Limite de quantificação

O limite de quantificação (LQ) corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser quantificada com exatidão e com confiabilidade determinada (MILLER & MILLER, 2000). Para a determinação do limite de quantificação utilizou-se também o desvio padrão da média aritmética das concentrações obtidas de dez leituras consecutivas do branco e a relação mostrada na Equação 5.

$$LD = \frac{10 \times s}{b}$$

(Equação 3)

- Onde s representa o desvio padrão de dez medidas do branco e b o coeficiente angular da curva de calibração.

4.4.6 Exatidão

A exatidão representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro. Os processos utilizados para avaliar a exatidão de um método são: uso de materiais de referência, comparação de métodos, utilização de ensaios de recuperação e o método de adição de padrão. Todos estes procedimentos devem ser acompanhados de testes estatísticos para garantir a exatidão (RIBANI et al., 2004).

A exatidão é calculada como porcentagem de recuperação de uma quantidade conhecida do analito adicionado à amostra, ou como a diferença percentual entre as médias e o valor verdadeiro aceito (LEITE, 1996). A relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a concentração teórica experimental correspondente determina a exatidão expressa pelos ensaios de recuperação, conforme a Equação 6 (MARTINIANO, 2014).

$$R\% = \frac{\text{média do valor obtido}}{\text{média do valor adicionado}} \times 100$$

(Equação 4)

A exatidão do método foi avaliada através de comparação com os resultados obtidos através de testes de recuperação para amostras de água, enriquecendo as amostras com concentrações diferentes de FLU. No estudo de recuperação, concentrações conhecidas do analito foram adicionadas nas amostras de água, cuja concentração original já era conhecida.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização e Comportamento eletroquímico do eletrodo ECV/CoPc

Um estudo preliminar foi realizado por Voltametria Cíclica com o objetivo de caracterizar o comportamento eletroquímico (processos de redução e oxidação) do eletrodo quimicamente modificado por CoPc.

A Figura 6 mostra a resposta voltamétrica do eletrodo ECV/CoPc, liso e após a modificação da superfície do eletrodo com o composto CoPc e Nafion. As medidas foram realizadas em uma solução aquosa de tampão BR 0,1 mol L⁻¹ (pH 2,0) saturado com nitrogênio (N₂), em uma velocidade de varredura de 0,05 V s⁻¹.

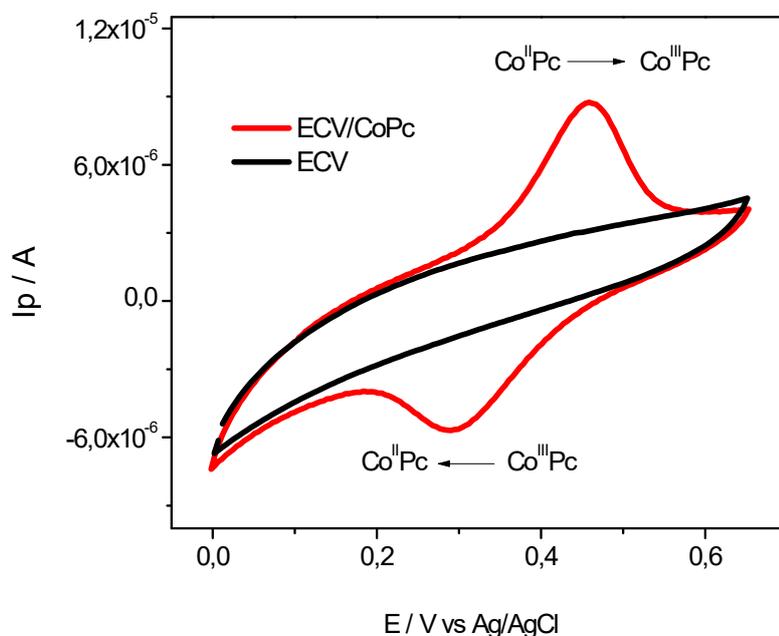


Figura 6 - Voltamograma cíclico do ECV saturado de N₂ em 0,1 mol L⁻¹ de Tampão Britton Robinson, pH 2 (—) sem CoPc e (—) com CoPc, $v = 0,050 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

O voltamograma cíclico de coloração preta corresponde ao ECV não modificado com CoPc, no intervalo de potencial de 0,0 a 0,65 V sem a presença de picos voltamétricos, indicando que as correntes observadas são de natureza unicamente capacitiva, ou seja, não envolvem transferência de carga.

O voltamograma cíclico em cor vermelha (—) foi obtido com o eletrodo de carbono vítreo modificado com solução metanólica (10 % de Nafion (5%), 90 % de metanol e 1 mmol

L⁻¹ CoPc). O eletrodo assim modificado foi avaliado, voltametricamente, em uma solução aquosa de Tampão BR 0,1 mol L⁻¹, pH 2,0, saturada em N₂.

Quando o eletrodo foi modificado com CoPc, o mesmo apresentou um par de picos voltamétricos bem definidos, com valores de I_{pa} de 0,45 V e I_{pc} de 0,29 V.

De acordo com estudo anterior (TELES, 2011), esses picos podem ser atribuídos à presença do centro metálico e estão associados com o processo redox envolvendo CoPc (II) - Pc/Co (III). Estes picos são bem intensos e estáveis após subseqüentes varreduras, provavelmente, devido ao ancoramento do filme de CoPc na superfície do eletrodo, conforme observado na Figura 7.

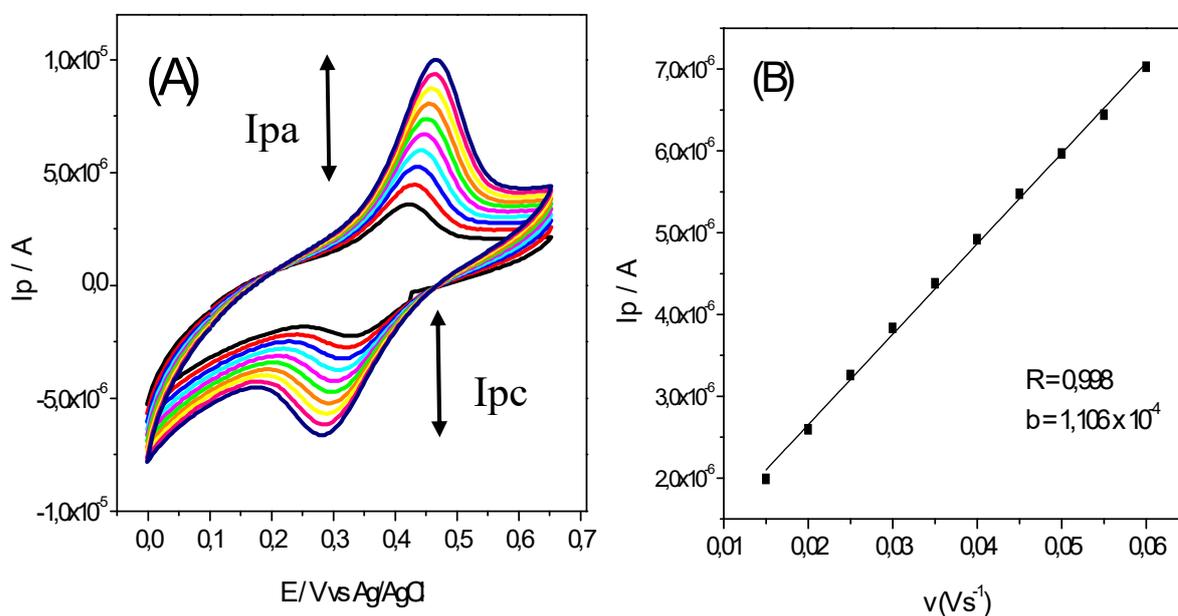


Figura 7 - (A) Voltamogramas cíclicos do eletrodo ECV/CoPc, saturado em N₂ em Tampão Britton Robinson 0,1 mol L⁻¹, em diferentes velocidades (0,015; 0,02; 0,025; 0,03; 0,035; 0,04; 0,045; 0,05; 0,055; 0,06 V.s⁻¹) (B) Gráfico da Relação entre a Corrente de pico (I_{pa}) e a velocidade de varredura de potencial.

O comportamento adsorptivo do sistema em estudos, representados pelos picos I_{pa} e I_{pc}, foi confirmado pela relação linear entre a corrente de pico e a velocidade do potencial, conforme apresentado na figura 7.

5.2 Avaliação da área eletroquimicamente ativa do ECV e ECV/CoPc

A área ativa do eletrodo carbono vítreo foi avaliada através de experimento de voltametria cíclica utilizando o sistema redox ferricianeto/ferrocianeto. A Figura 8 mostra os

voltamogramas cíclicos obtidos em solução 5 mmol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆] para o eletrodo sem modificação química e eletrodo modificado quimicamente com CoPc. A área ativa do eletrodo pode ser determinada pela equação de Randles – Sevcik (PACIOS et al., 2008; GANESH; SWAMY, 2015).

$$I_p = 2,687 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

I_p = Corrente de pico (A)

n = número de elétrons envolvidos na reação

A = área ativa do eletrodo (cm²)

D = coeficiente de difusão (cm² s⁻¹)

C = concentração de espécies em solução (mol cm⁻³)

v = velocidade de varredura (V s⁻¹).

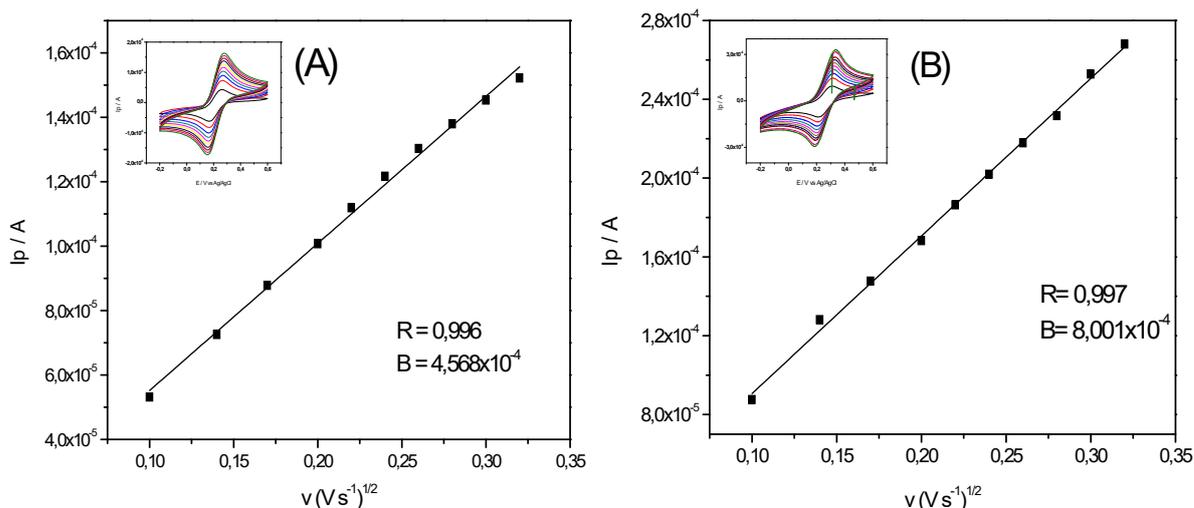


Figura 8 - Efeito da velocidade de varredura usando a técnica de voltametria cíclica para ferricianeto de potássio 5 x 10⁻³ mol L⁻¹ em KCl 0,5 mol L⁻¹ e gráfico de dependência linear das correntes em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. (A) ECV; (B) ECV / CoPc

Considerando $n = 1$, $D = 7,63 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹ e $C = 5 \times 10^{-6}$ mol cm⁻³, foi possível estimar o valor de 0,123 cm² e 0,216 cm² para a área eletroativa do eletrodo de carbono vítreo sem modificação e para o eletrodo de carbono vítreo modificado com ECV / CoPc, respectivamente. Mostrando que a modificação na superfície do eletrodo possibilitou um aumento na área ativa do eletrodo.

5.3 Estudo do efeito do modificador (CoPc) sobre a eletro-oxidação do Fluoranteno

Com o intuito de verificar o efeito do modificador de superfície sobre a eletro-oxidação do FLU foram realizados estudos voltamétricos, conforme pode ser observado na Figura 9.

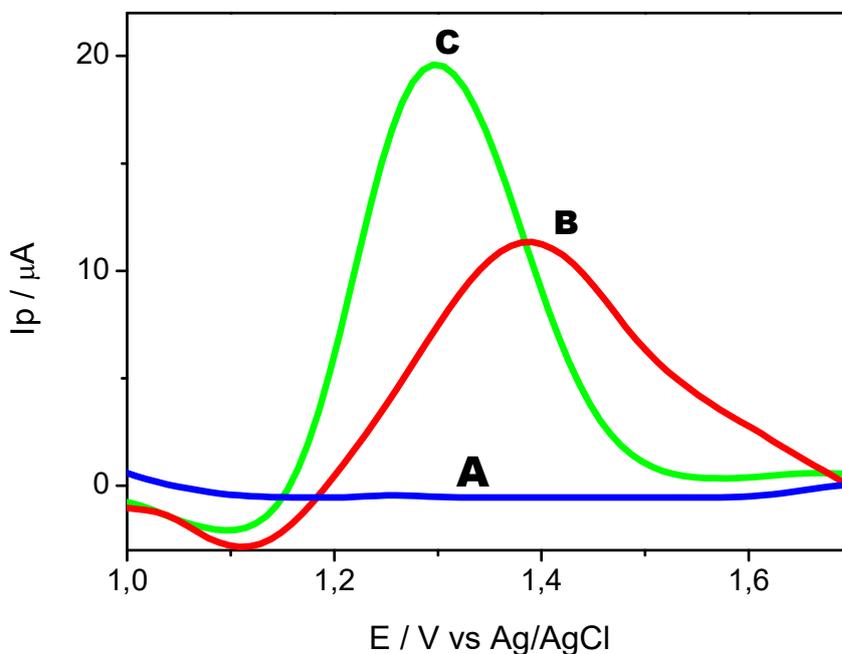


Figura 9 - Voltamogramas de PD (A) branco (B) ECV usando 2×10^{-5} mol L⁻¹ de FLU (C) ECV/CoPc usando 2×10^{-5} mol L⁻¹ de FLU. Tampão Britton Robinson (0,1 mol L⁻¹, pH 2); Amplitude: 50 mV; velocidade: 0,05 V s⁻¹

Na Figura 9, pode ser verificada a resposta voltamétrica referente a oxidação do FLU sobre o ECV, com e sem modificação (linha de base corrigida). Esse estudo foi realizado com uma solução de 2×10^{-5} mol L⁻¹ de FLU em um intervalo de potencial de 1,0 a 1,7 V. Quando o eletrodo modificado com CoPc é colocado na presença de FLU, observa-se uma redução significativa no potencial de oxidação do FLU, de 1,4 para 1,3 V, bem como um aumento significativo na corrente de oxidação deste analito. Sendo assim, esse resultado sugere que a CoPc produz a catálise da reação de oxidação do FLU.

ZAGAL (1992) e MOSER e THOMAS (1983) afirmaram que a atividade catalítica está relacionada com a natureza do metal central na ftalocianina onde os orbitais moleculares externos da molécula reagente interagem com os orbitais externos localizados no metal central, facilitando a transferência de elétrons entre as moléculas.

5.4 Estudos da Oxidação Eletroquímica do FLU sobre ECV/CoPc

Com o propósito de se obter maiores informações sobre a oxidação eletroquímica do FLU sobre ECV/CoPc foi realizado inicialmente um estudo da variação da corrente de pico anódica com a velocidade de varredura para a oxidação do FLU sobre o eletrodo modificado. Para um pico de adsorção irreversível, de acordo com a teoria de Laviron (LAVIRON, 1979), uma relação linear entre a corrente de pico I_p e a taxa de varrimento v é descrito da seguinte forma:

$$I_p = \frac{nFQ}{4RT}$$

(Equação 6)

I_p é expressa em amperes e Q é a área do pico no voltamograma (coulomb). A equação acima mostra que n (número de elétrons) pode ser calculado, enquanto Q é obtida sob uma determinada velocidade de varredura. Com base nisto o número de elétrons calculado pela equação acima, como sendo $n = 0,64$ ou $n \cong 1$. Estimou-se então o número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do FLU catalisada pela ftalocianina de cobalto como sendo de aproximadamente igual a 1 elétron, ou seja, é provavelmente uma reação de transferência de um elétron.

Análises dos voltamogramas cíclicos registrados a diferentes velocidades do potencial (v) mostrou uma relação linear entre I_p e (v) (Fig. 10). Indicando que que o comportamento eletroquímico apresentado é característico de um processo adsortivo (KLINGLER & KOCHI, 1981).

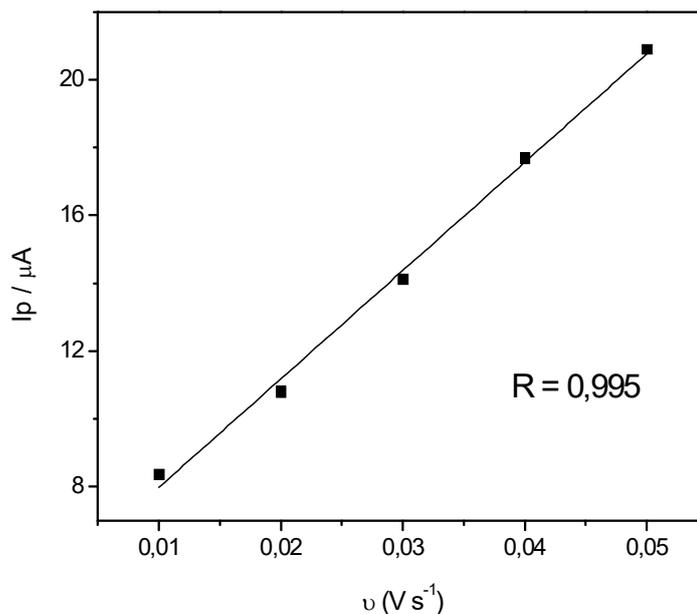


Figura 10 - Gráfico de dependência da corrente de pico com a velocidade de varredura.

Verifica-se também que o potencial de pico, E_p , varia linearmente com o $\log v$. característico de sistema irreversível, como mostrado na figura 11.

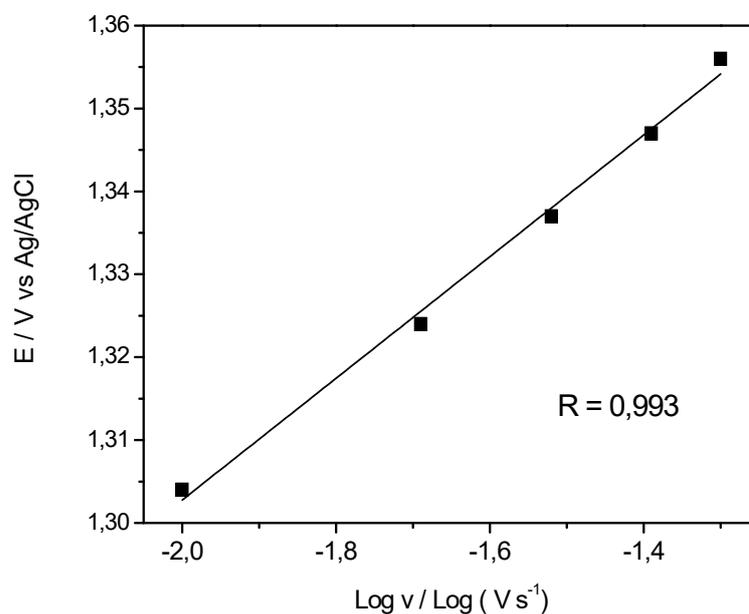


Figura 11 - Gráfico de dependência da corrente de pico com o Log da velocidade de varredura.

O sistema não obedece à equação de Nernst. O efeito qualitativo será o desvio do pico catódico para potenciais mais negativos e do pico anódico para potenciais mais positivos.

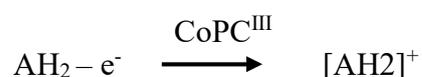
A adsorção de reagentes ou dos seus produtos redox na superfície do eletrodo de trabalho influencia bastante a resposta voltamétrica de um sistema eletroquímico. As moléculas

orgânicas, devido ao carácter hidrofóbico, adsorvem facilmente na superfície de eletrodos sólidos e podem estar orientadas na superfície do eletrodo seguindo uma geometria específica das várias orientações, consoante o potencial aplicado ao eletrodo ou da concentração da substância na solução. Independentemente da orientação das moléculas que adsorvem na superfície do eletrodo, o fenómeno tem uma grande influência sobre os resultados eletroquímicos (BRETT e OLIVEIRA-BRETT, 1993).

5.4.1. Processo Redox envolvendo o eletrodo ECV/CoPc e FLU

Conforme observado anteriormente, a CoPc sobre redução (Figura 4) enquanto o composto FLU sobre oxidação na presença deste eletrodo (Figura 9).

Com base em estudos similares obtidos para o composto Antraceno na presença do ECV e, por outro lado, considerando não ter se encontrado nada na literatura sobre a resposta redox para o sistema ECV/CoPc-FLU, propõe-se a seguinte reação para caracterizar o comportamento observado no presente estudo (SIODA & FRANKOWSKA 2008). O mecanismo predominante consiste em uma formação de um cátion radical, como o estágio de reação primário:



Onde AH_2 é o FLU, e $[\text{AH}_2]^+$ é o cátion radical, que tem um spin desemparelhado e uma carga positiva ao mesmo tempo. Supõe-se que o elétron é removido do mais alto orbital molecular ocupado de E_{HOMO} . Assim, a energia deste orbital deve correlacionar com o potencial de pico, E_p , porque este potencial é uma medida de energia necessária para remover um elétron da molécula do substrato e formar um radical (SIODA & FRANKOWSKA 2008).

5.5 Avaliação dos parâmetros experimentais

5.5.1 Estudo da concentração da CoPc sobre o eletrodo de Carbono vítreo

O estudo da influência da quantidade da ftalocianina de cobalto utilizada para modificar o eletrodo sobre a resposta do sensor é um fator de fundamental importância, uma vez que os mesmos influenciam diretamente na resposta do mesmo.

Foi realizado um estudo sistemático das dependências de corrente de pico de oxidação do FLU com a concentração de CoPc. As concentrações da ftalocianina estudadas foram 1×10^{-2} , 1×10^{-3} e 1×10^{-4} mol L⁻¹. A Figura 5 mostra o gráfico de dependência da corrente de pico

de oxidação do FLU com a concentração de CoPc, para as concentrações de 1×10^{-2} , 1×10^{-3} e 1×10^{-4} mol L⁻¹.

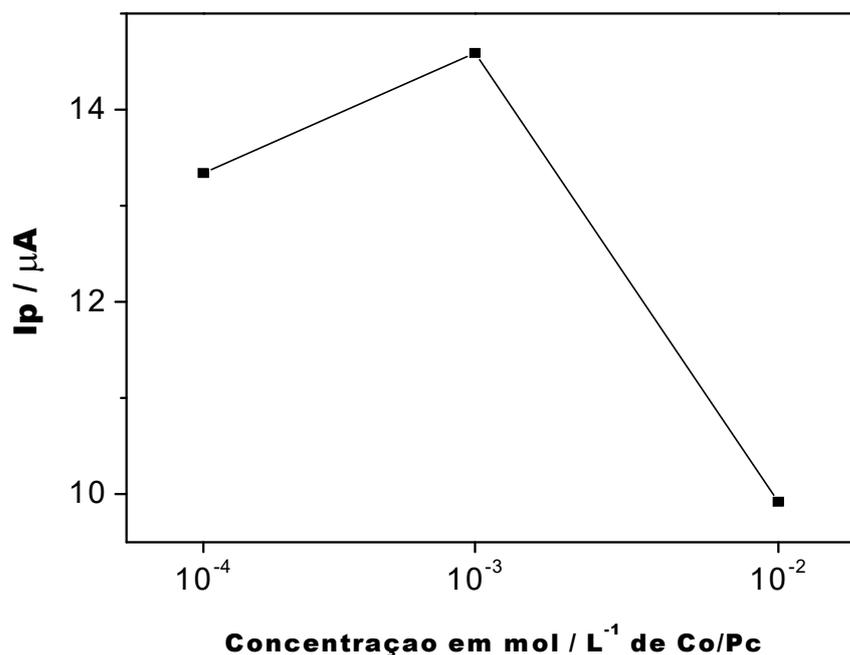


Figura 12 - Gráfico da Relação da Concentração de CoPc vs corrente na presença de FLU (2×10^{-5} mol L⁻¹), em Tampão Britton Robinson (0,1 mol L⁻¹, pH 2); Amplitude: 50 mV; velocidade: 50 mV s⁻¹, variação da Concentração (1×10^{-4} a 1×10^{-2} mol L⁻¹)

A melhor resposta voltamétrica observada foi em solução metanólica de 1 mmol L⁻¹ de CoPc em meio tampão BR 0,1 mol L⁻¹ (pH 2,0). Assim, os experimentos posteriores foram realizados utilizando essa concentração.

5.5.2 Estudo da Concentração de Nafion em % na resposta da oxidação do FLU

Estudo realizado para obter a melhor quantidade de nafion a ser utilizado para a preparação da solução do modificador químico do eletrodo (ECV/CoPc). A adição de Nafion ao modificador é importante para fixar a CoPc na superfície do eletrodo, evitando sua lixiviação.

Testou-se diferentes porcentagens do mesmo (8%, 10%, 20% e 30%) com a quantidade de ftalocianina de cobalto já fixada em 1 mmol L⁻¹, o resultado é visto na Figura 13.

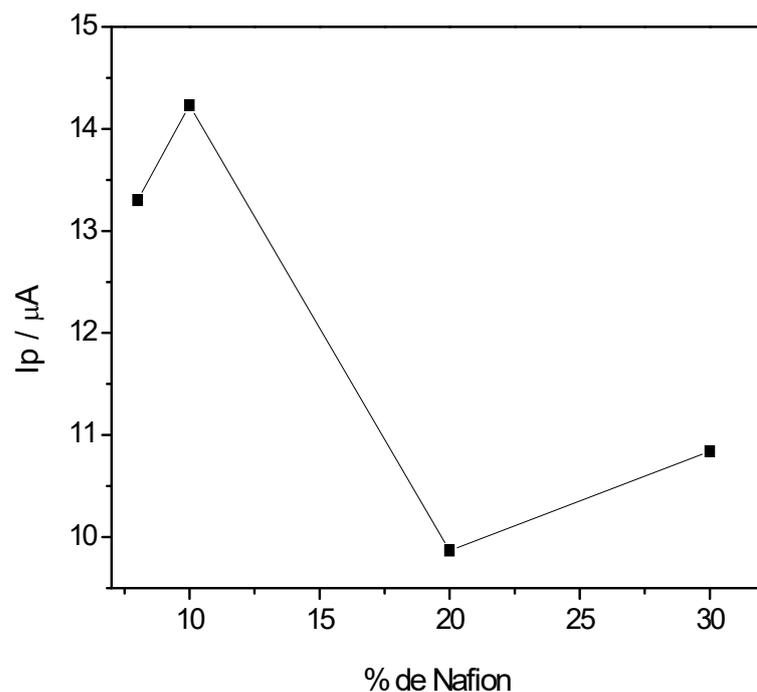


Figura 13 - Gráfico da Relação da % de Nafion vs corrente na presença de FLU ($2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), em Tampão Britton Robinson ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2); Amplitude: 50 mV; velocidade: 50 mV s^{-1} , variação de Nafion (8% a 30%).

Na Figura 13, percebe-se que a porcentagem de nafion que apresentou maior corrente, foi o eletrodo preparado com a porcentagem de 10%. O nafion na modificação visa fixar a CoPc no eletrodo de carbono vítreo, entretanto o aumento da sua quantidade promove um correspondente aumento da resistência do filme, inibindo a resposta eletroquímica

5.5.3 Influência do pH do meio

A variação da concentração hidrogeniônica do meio pode deslocar os valores de potencial de pico e também alterar as intensidades da corrente de pico, dependendo do tipo de sistema redox avaliado, por isso, o pH é um parâmetro importante a ser otimizado nas condições experimentais de análise.

Nesse estudo, a influência do pH sobre a resposta voltamétrica na oxidação de FLU ($2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) sobre o ECV/CoPc foi investigada na faixa de pH de 2 a 11, em meio tampão BR ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$) por voltametria de pulso diferencial.

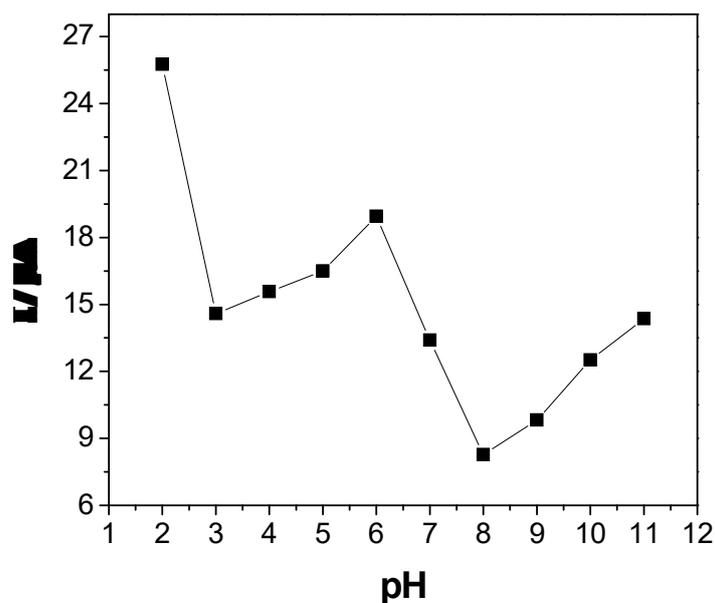


Figura 14 - Gráfico da dependência do pH vs corrente de pico em tampão BR na presença de $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ FLU, Amplitude: 50 mV; velocidade: 50 mV s^{-1} , variação do pH (2 a 11).

Conforme pode ser visto, a variação do pH mostrou que a corrente máxima foi obtida em pH 2,0 como pode ser visto na Figura 14. Os resultados deixaram evidente que a densidade de corrente de pico diminuiu com o aumento do pH, como visto na figura 14. Com este resultado, o valor de pH igual a 2 foi escolhido como melhor valor e usado a partir desse estudo nos demais experimentos.

5.5.4 Influência do Eletrólito Suporte

A influência da natureza do eletrólito sobre o sinal analítico de FLU foi avaliada em quatro soluções eletrolíticas diferentes: tampão BR, tampão McIlvaine, Ácido Sulfúrico e Ácido Clorídrico, conforme mostra a Figura 15.

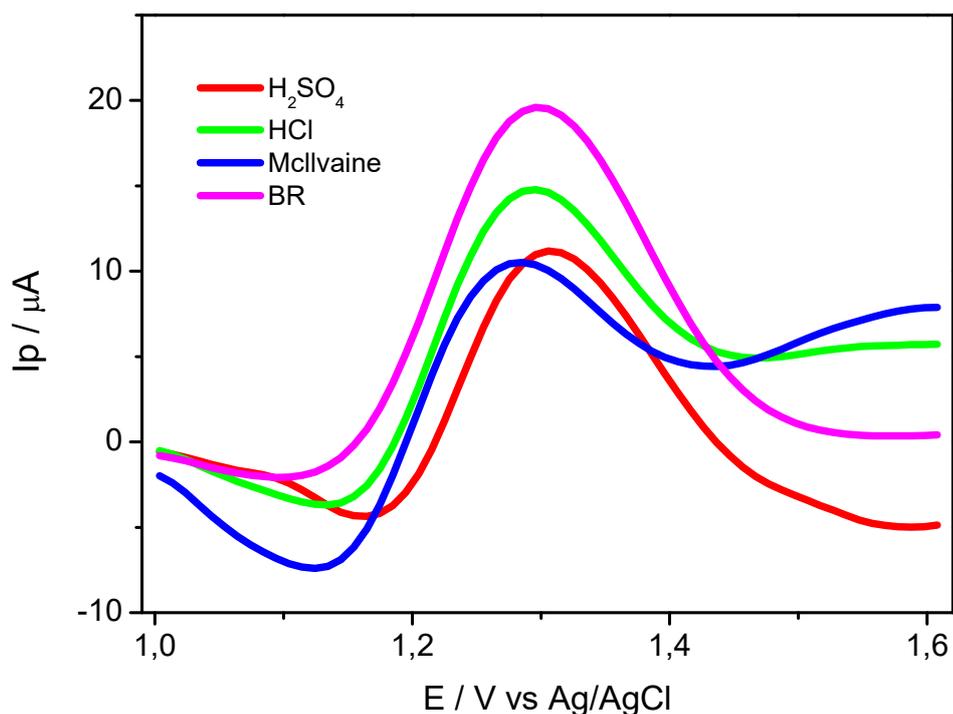


Figura 15- Voltamogramas de DPV em Tampão Britton Robinson (0,1 mol L⁻¹, pH 2); Amplitude: 50 mV; velocidade: 50 mV s⁻¹, variação de eletrólitos (BR, McIlvaine, Ácido sulfúrico e Ácido clorídrico)

As correntes de pico referentes à oxidação de FLU em solução 0,1 mol L⁻¹ (pH 2,0) para os diferentes tipos de eletrólitos, são apresentadas na Tabela 3. Como pode ser observado o melhor sinal analítico para a oxidação do analito FLU é em tampão BR. Esse comportamento pode estar associado à maior facilidade dos íons se difundirem através da superfície do filme de CoPc em comparação com os íons dos outros eletrólitos estudados. Este eletrólito (tampão BR), portanto, foi escolhido e usado em todos os experimentos subsequentes.

Tabela 3 - Influência dos eletrólitos sobre resposta analítica (μA) do sensor para FLU.

Eletrólitos	McIlvaine	BR	Ácido Sulfúrico	Ácido Clorídrico
Ip / μA	12,25	20,36	15,37	14,40

5.5.5 Influência da Concentração do Eletrólito Suporte

Após a escolha do melhor eletrólito suporte, realizou-se um estudo de diferentes concentrações do tampão Britton Robinson. Testou-se as concentrações 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mol L⁻¹ em pH 2,0, em 2x10⁻⁵ mol L⁻¹ de FLU.

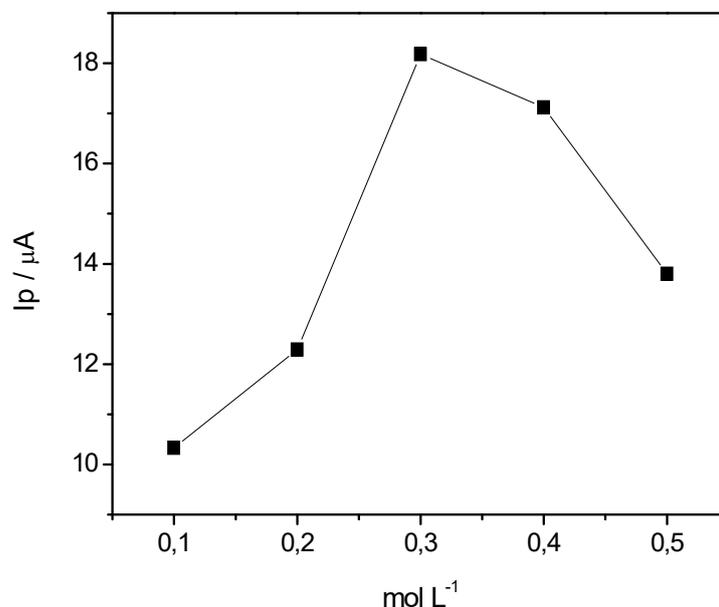


Figura 16 - Gráfico da corrente de pico vs diferentes concentrações do tampão BR na presença de 2 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ FLU, Amplitude: 50 mV; velocidade: 50 mV s⁻¹, variação de Concentração do eletrólito (0,1 a 0,5 mol L⁻¹)

Analisando a Figura 16, verifica-se um significativo aumento da densidade da corrente em concentração de 0,3 mol L⁻¹ do tampão BR. Nas concentrações de 0,4 e 0,5 mol L⁻¹ houve uma diminuição nas correntes de pico durante a oxidação do analito. Por apresentar maior sensibilidade (maior corrente), a concentração de 0,3 mol L⁻¹ foi escolhida e usada nos demais experimentos.

5.6 Escolha da Técnica voltamétrica

Nesse estudo, além de escolher a melhor técnica voltamétrica, principalmente, em termos de sensibilidade, alguns parâmetros peculiares a cada técnica também foram otimizados, em particular. Para tanto, um estudo da influência de parâmetros como, amplitude de pulso (Amp) e velocidade de varredura (ν) para voltametria de pulso diferencial, e frequência (f), amplitude (a) e incremento (ΔE_s) para onda quadrada, buscando, desta forma, o melhor sinal analítico.

5.6.1 Voltametria de Pulso diferencial

Na voltametria de pulso diferencial o efeito da velocidade de varredura e a amplitude de pulso são parâmetros muito importantes, pois eles podem influenciar diretamente na sensibilidade do sistema. Sendo assim, antes de realizar-se uma análise a escolha de determinados parâmetros precisa ser feita.

5.6.1.1 Influência da Amplitude de pulso

Inicialmente variou-se a amplitude de 10 a 100 mV utilizando uma velocidade de 50 mV para uma solução de $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de FLU em solução tampão BR, pH 2,0 (Figura 17).

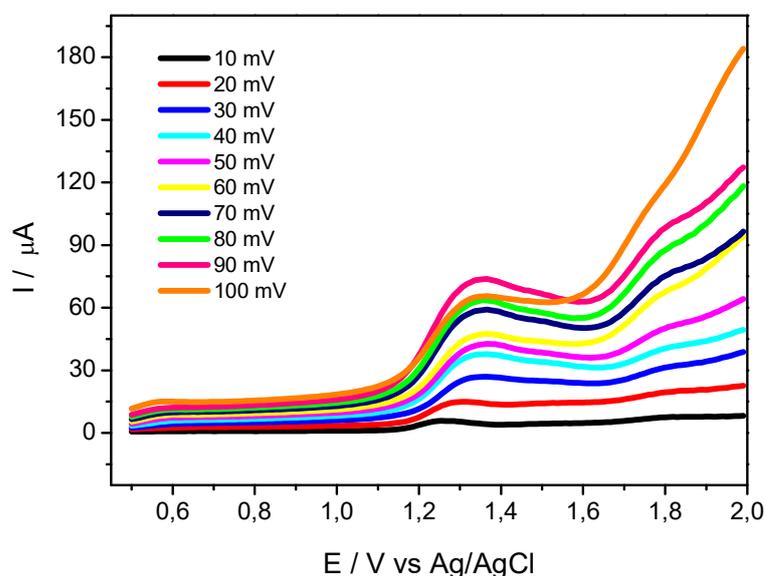


Figura 17 - Voltamogramas de DPV em diferentes Amplitudes em tampão BR ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), pH 2 na presença de $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ FLU, velocidade: 50 mV s^{-1} , Variação da Amplitude (10 a 100 mV)

Foram registrados um voltamograma para cada amplitude de pulso. O que apresentou um pico melhor definido e com maior valor de I_p , indicará a amplitude a ser escolhida. Quando a determinação de mais de uma espécie estiver envolvida, será considerada a amplitude que fornece um compromisso entre a maior corrente de pico obtida (que permite maior sensibilidade) e a melhor separação entre eles (o que permite uma resolução maior).

Conforme pode ser observado na Tabela 4 (dados obtidos do experimento da Figura 17), a densidade de corrente de pico do FLU alcançou um patamar máximo a partir de 30 mV.

Tabela 4 - Influência da amplitude sobre a resposta analítica (μA) do sensor para oxidação do FLU. Medidas conduzidas em tampão BR $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2.0). Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .

Amplitude/mV	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$I_p/\mu\text{A}$	3,25	5,78	8,10	9,88	8,17	8,16	10,00	8,55	8,40	7,80

O valor de amplitude de 70 mV foi escolhido para os demais estudos. Além de ser o maior valor de corrente de pico observado, é um valor intermediário que proporciona uma boa resolução.

5.6.1.2 Influência da velocidade de varredura

Os experimentos para voltametria de pulso diferencial foram realizados, onde variou-se a velocidade de $10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90$ e 100 mVs^{-1} . Mostraram que a corrente de pico da oxidação do FLU sobre o ECV/CoPc na presença de $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de FLU em solução tampão BR, pH 2,0 que atingiu um valor máximo para $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Conforme pode ser observado à densidade de corrente de pico anódica de FLU alcançou um patamar máximo em 50 mV s^{-1} , como visto na Figura 18.

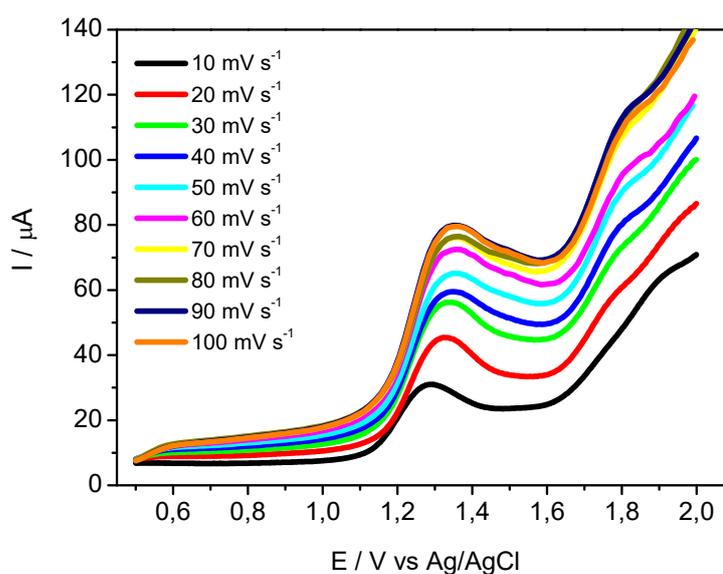


Figura 18 - Voltamogramas de VPD em diferentes velocidades em tampão BR (0,1 mol L⁻¹), pH 2 na presença de 2 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ FLU, velocidade: 50 mV s⁻¹, Variação da velocidade (10 a 100 mV s⁻¹).

Observa-se que a velocidade de maior valor de corrente foi a de 50 mV, onde pode ser observado nos voltamogramas da Figura 18 e os valores de corrente são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Influência da velocidade de varredura sobre a resposta analítica (μA) do sensor para oxidação do FLU. Medidas conduzidas em tampão BR 0,3 mol L⁻¹ (pH 2.0).

Velocidade/mV s ⁻¹	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
<i>I</i> _p /μA	9,17	12,20	13,52	17,70	18,90	17,08	12,8	11,22	10,16	10,00

5.6.2 Voltametria de Onda Quadrada

Trata-se de uma técnica dinâmica baseada na cronoamperometria, onde a corrente medida é função do tempo de aplicação dos pulsos de potencial. Na prática, essa técnica está baseada em uma serie de saltos cronoamperometricos, realizados no sentido direto e reverso, sendo as medidas de corrente realizadas ao final de cada salto. As medidas de corrente em função do tempo geram voltamogramas que podem ser utilizados com sucesso para fins analíticos. (DANTAS, 2007.)

5.6.2.1 Influência da Amplitude de pulso

A variação da amplitude de pulsos de potencial serve para uma avaliação do tipo de processo redox envolvido, já que para sistemas totalmente irreversíveis o aumento da amplitude pode deslocar os valores de potenciais de pico, provocar mudanças significativas nas larguras de meia altura dos voltamogramas e, além disto, o aumento da amplitude também pode provocar aumento de pico.

A Figura 19 apresenta os voltamogramas obtidos com a variação da amplitude de 10 a 100mV com frequência de 10 Hz e incremento de varredura de 2 mV.

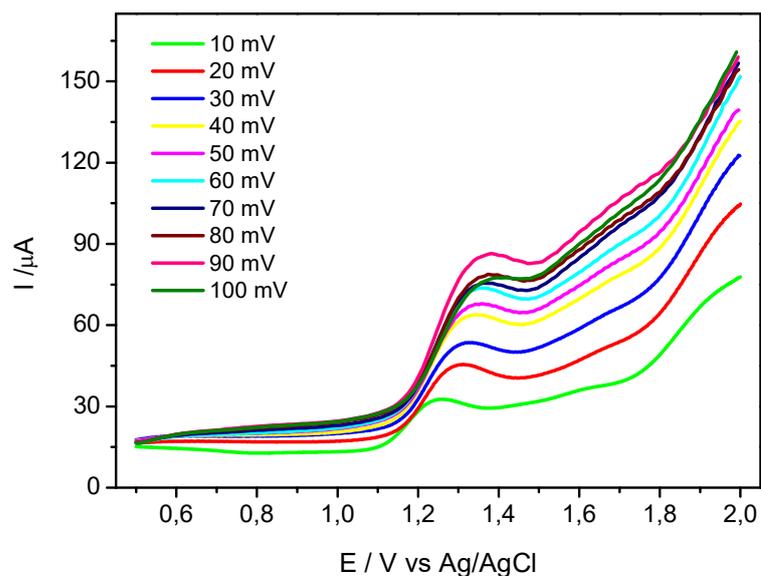


Figura 19 - Voltamogramas de VOQ em diferentes Amplitudes em tampão BR ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$), pH 2 na presença de $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ FLU, Frequência: 10 Hz, Variação da Amplitude (10 a 100 mV).

Os voltamogramas apresentados na Figura 19, mostram que a melhor amplitude, ou seja, maior corrente, é a amplitude de 60 mV.

Com relação aos potenciais de pico, a variação da amplitude dos pulsos de potencial pode deslocar o seu valor, quando o sistema é totalmente irreversível. Para o FLU, pôde-se observar que a variação da amplitude provocou deslocamentos significativos nos valores dos potenciais de pico, o que seria um indicativo de um processo irreversível.

Tabela 6 - Influência da amplitude sobre a resposta analítica (μA) do sensor para oxidação do FLU. Medidas conduzidas em tampão BR $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2.0).

Amplitude/mV	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$I_p/\mu\text{A}$	9,03	14,06	19,36	21,82	25,88	28,02	26,41	26,67	25,63	23,48

5.6.2.2 Influência da Frequência

A frequência de aplicação dos pulsos de potencial é uma das variáveis mais importante na VOQ, uma vez que se mantendo constante a concentração, é esta frequência que determina a intensidade dos sinais e, conseqüentemente, a sensibilidade obtida nas análises. A velocidade

efetiva para a realização de uma análise por VOQ é dada em função do incremento de varredura do potencial e da frequência de aplicação dos pulsos ($f \times \Delta E_s$).

A Figura 20 apresenta os voltamogramas resultantes da variação da frequência de aplicação dos pulsos de potenciais de pico (E_p) para a oxidação do FLU.

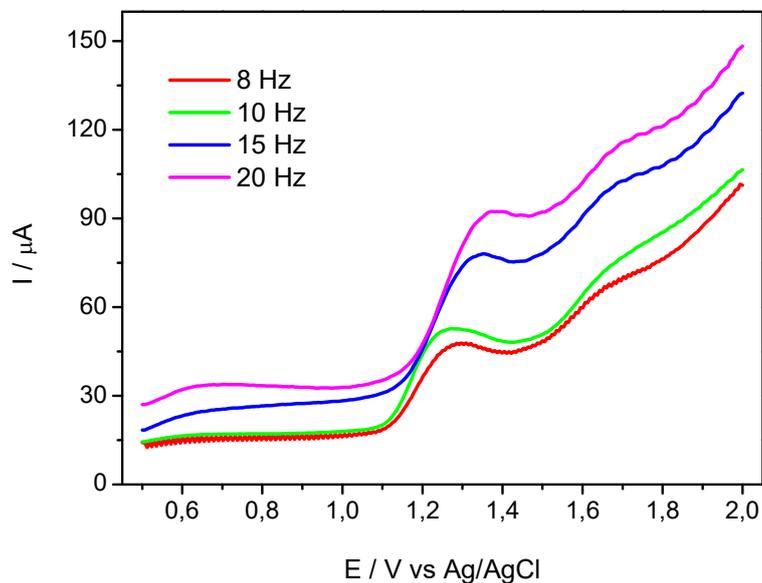


Figura 20 - Voltamogramas de onda quadrada para $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de FLU em solução de Tampão BR $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2, amplitude: 60 mV, Incremento: 2 mV, variação da frequência: 8 a 20 Hz.

Observa-se que os voltamogramas, a frequência de 10 Hz foi a melhor, com maior valor de frequência que também pode ser visto os valores na Tabela 7. As frequências de 15 e 20 Hz começam a apresentar ruídos, posteriormente essas frequências os ruídos se tornam mais intensos.

Tabela 7 - Influência da frequência sobre a resposta analítica (μA) do sensor para oxidação do FLU. Medidas conduzidas em tampão BR $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2.0).

Frequência /Hz	8	10	15	20
$I_p/\mu\text{A}$	11,09	13,80	12,15	11,30

5.6.2.3 Influência do Incremento de varredura

Na VOQ, na velocidade de varredura é definida em função da frequência de aplicação dos pulsos de potencial e do incremento de varredura de potencial ($f \times \Delta E_s$). Sendo assim, a otimização do incremento pode melhorar significativamente a sensibilidade obtida nas análises. Na Figura 21 apresenta os voltamogramas para $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de FLU com diferentes incrementos de varredura de potencial.

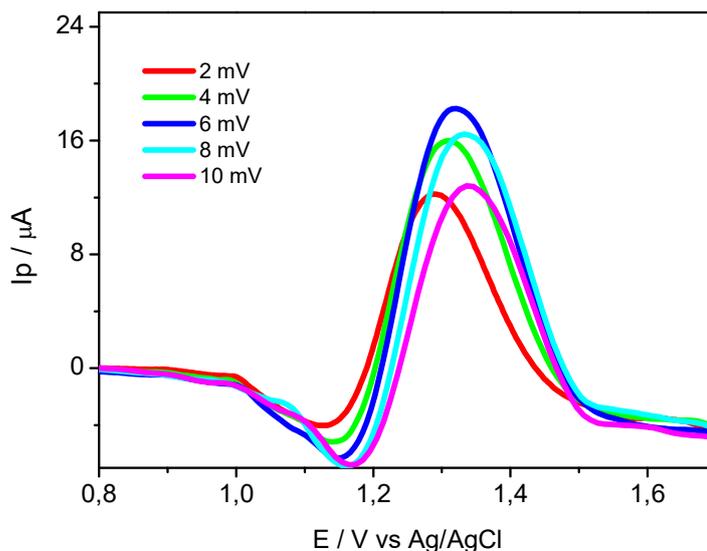


Figura 21 - Voltamogramas de onda quadrada para $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de FLU em solução de Tampão BR $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2, amplitude: 60 mV, frequência: 10 Hz, variação do Incremento: 2 a 10mV.

Observa-se que a velocidade de maior valor de corrente foi a de 6 mV, onde pode ser observado nos voltamogramas da Figura 22 e os valores de corrente são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Influência do incremento de varredura sobre a resposta analítica (μA) do sensor para oxidação do FLU. Medidas conduzidas em tampão BR $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2.0).

Incremento/mV	2	4	6	8	10
Ip/ μA	13,56	19,33	21,79	20,74	17,10

Nesse estudo, obteve-se voltamogramas de onda quadrada para uma concentração de FLU $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, em meio tampão BR $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. A frequência (f) foi estudada na faixa

entre 8 e 25 Hz; a amplitude de pulso (ΔE) entre 10 a 100 mV, e degrau de impulso (ΔE_s) entre 2 a 10 mV.

Os resultados escolhidos levaram em conta, sensibilidade (maior corrente) e resolução voltamétrica (forma dos voltamogramas) e indicaram os seguintes melhores valores (parâmetros otimizados) para a análise de FLU: f de 10 Hz, ΔE de 60 mV e ΔE_s de 6 mV.

5.7 Curvas Analíticas e comparação com outros métodos

Após a otimização das condições experimentais, com o objetivo de avaliar a possível aplicação do sensor ECV/CoPc na determinação de FLU, alíquotas de solução padrão de FLU foram adicionadas à solução do eletrólito suporte (tampão BR), na região de concentração de $2,5 \times 10^{-7}$ a $1,5 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, na célula eletroquímica, sendo as correntes medidas para cada concentração adicionada. As medidas foram feitas nos modos Pulso diferencial e Onda quadrada, como apresentado nas Figuras 22 e 23, respectivamente.

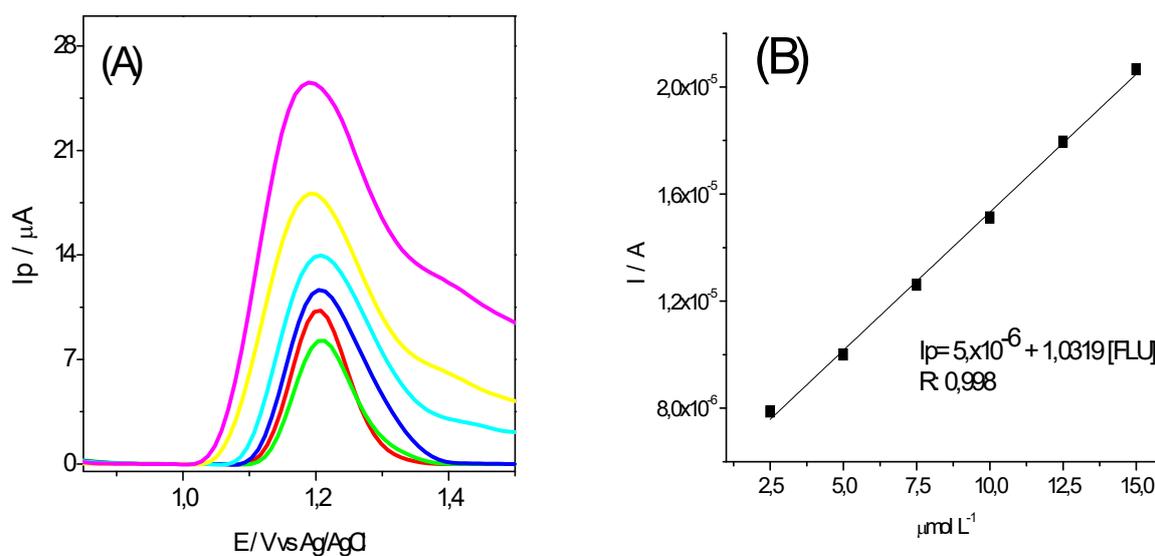


Figura 22 - (A) Voltamogramas de Pulso Diferencial empregando-se o ECV/CoPc em diferentes concentrações de FLU ($2,5 \times 10^{-6}$; $5,0 \times 10^{-6}$; $7,5 \times 10^{-6}$; $1,0 \times 10^{-5}$; $1,25 \times 10^{-5}$ e $1,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) em Tampão BR 0,3 mol L⁻¹, pH 2, saturado com N₂, $v = 50$ mV s⁻¹, amplitude de pulso de 70 mV. **(B)** - Curva analítica de FLU.

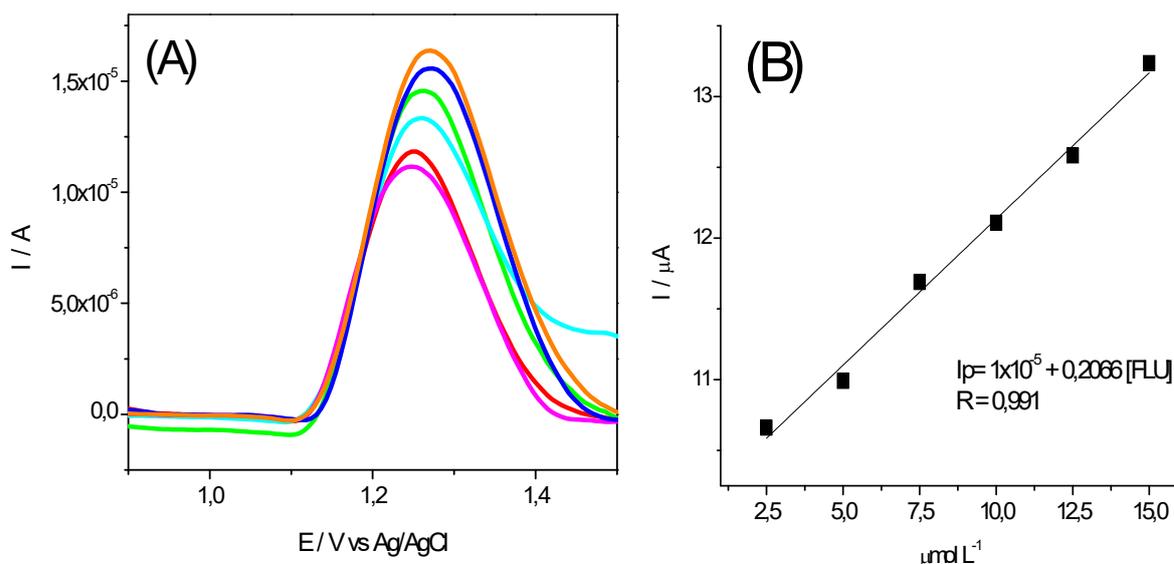


Figura 23 - (A) Voltamogramas de Onda Quadrada empregando-se o ECV/CoPc em diferentes concentrações de FLU ($2,5 \times 10^{-6}$; $5,0 \times 10^{-6}$; $7,5 \times 10^{-6}$; $1,0 \times 10^{-5}$; $1,25 \times 10^{-5}$ e $1,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) em Tampão BR 0,3 mol L⁻¹, pH 2, saturado com N₂, $\Delta E_s = 6$ mV, ΔE : 60 mV e f : 10 Hz. **(B)** - Curva analítica.

Figura 23 - (A) Voltamogramas de Onda Quadrada empregando-se o ECV/CoPc em diferentes concentrações de FLU ($2,5 \times 10^{-6}$; $5,0 \times 10^{-6}$; $7,5 \times 10^{-6}$; $1,0 \times 10^{-5}$; $1,25 \times 10^{-5}$ e $1,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) em Tampão BR 0,3 mol L⁻¹, pH 2, saturado com N₂, $\Delta E_s = 6$ mV, ΔE : 60 mV e f : 10 Hz. **(B)** - Curva analítica.

Conforme pode se observar, em ambas as figuras, há um aumento proporcional da corrente com o aumento da concentração de FLU.

A dependência linear das correntes de pico (I_p) com a concentração de FLU em solução do eletrólito tampão BR mostrou duas curvas analíticas, representadas pelas equações abaixo, para os modos VPD e VOQ:

$$I_p = 5 \times 10^{-6} + 1,03 [FLU], r = 0,997 \text{ (VPD)} \text{ (equação 7)}$$

$$I_p = 1 \times 10^{-5} + 0,2 [FLU], r = 0,991 \text{ (VOQ)} \text{ (equação 8)}$$

Pode-se verificar que a sensibilidade (coeficiente angular) para o modo PD é maior que o modo OQ. Além disso, o modo PD também apresentou maior linearidade, como indicado pelos coeficientes de correlação obtidos.

Uma comparação da performance analítica do sensor estudado na determinação de HPAs, com outros da literatura é apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 - Determinações analíticas envolvendo HPAs por métodos voltamétricos

Eletrodo	Eletrólito	Analito	Técnica	LOD (mol L ⁻¹)	LOQ (mol L ⁻¹)	R ²	Ref.
ECV / CoPc	BR 0,3 M (pH 2,0)	Fluoranteno	DPV	1,41 x10 ⁻⁶	1,51 x10 ⁻⁶	0,997 / 0,991	Este trabalho
PPyox/Ag-AuNPs/GC E	Fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 6)	Fenantreno	SWV	1.12 ×10 ⁻⁹		0.991	TOVIDE et al, 2014]
Eletrodo de pasta de carbono	H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	Naftaleno, fluoreno e antraceno	SWV	12, 6,4 e 1,2 x10 ⁻⁶		—	[GERMA N & ARMALIS , 2012]

Pode-se verificar que o sensor avaliado, nas condições estudadas, apresentou bom desempenho, comparável aos resultados da literatura.

Um aspecto importante é que não foi encontrado na literatura qualquer procedimento eletroanalítico para determinação de FLU o que mostra a importância do presente estudo.

Em termos gerais, a técnica DPV apresentou melhores resultados analíticos para determinação de FLU, em termos de sensibilidade, LOD, LOQ e linearidade.

5.8 Estudo de Interferentes

Alguns possíveis interferentes foram avaliados em amostra de águas subterrâneas, através de estudos estatísticos nas condições experimentais otimizadas contendo determinadas concentrações do analito estudado (FLU). Em águas subterrâneas é possível encontrar algumas espécies iônicas, tais como, Ca²⁺, K⁺, Na⁺ e Benzeno, Tolueno, Fenantreno e Antraceno, motivo pelo qual foram escolhidos para avaliação de suas interferências sobre o analito em estudo. Os experimentos realizados foram realizados em uma célula eletrolítica contendo o tampão BR 0,3 mol L⁻¹, em pH 2 e uma concentração de 2 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ de FLU. Observou-se que mesmo com o aumento de vinte cinco vezes da concentração destes analitos na solução, não houve interferência na determinação do FLU.

5.9 Parâmetros de Mérito

A metodologia proposta foi validada pelas seguintes ferramentas estatísticas: precisão (coeficiente de variação), reprodutibilidade, exatidão, sensibilidade (LD, LQ e coeficiente angular) e linearidade.

A precisão foi calculada como o coeficiente de variância, foi avaliada considerando-se 10 medidas sucessivas realizadas em uma solução contendo $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de FLU. A tabela 9 apresenta as correntes de pico obtidas do FLU para a precisão do eletrodo.

Tabela 10 - Estudo da precisão do ECV/CoPc para uma solução tampão BR ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$) pH (2,0).

Replicas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ip/ μA	6,70	6,66	6,7	7,69	7,67	6,7	6,66	6,05	6,80	6,67

Cujo valor de desvio padrão relativo (DPR) encontrado foi de 3,06%. Este valor não deve exceder 5%, o que indica boa precisão (DANTAS, 2017).

A reprodutibilidade foi estudada considerando-se 5 medidas diferentes em soluções diferentes e em 5 sensores diferentes, realizadas em dias diferentes em solução contendo $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de FLU, nas condições consideradas otimizadas A Tabela 11 mostra os valores das correntes de pico do FLU para a reprodutibilidade do eletrodo proposto.

Tabela 11 - Estudo da reprodutibilidade do ECV/CoPc para uma solução de $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de FLU em solução tampão BR ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$) pH (2,0).

Replicatas	1	2	3	4	5
Ip / μA	13,05	13,04	13,07	12,7	13,09

Para a avaliação da reprodutibilidade do ECV/CoPc foram consideradas 5 medidas diferentes da corrente, cuja precisão foi avaliada pelo DPR. O valor encontrado foi de 2,07%, o que indica boa precisão do procedimento.

O limite de detecção (LD) e quantificação (LQ), são definidos como $3sD/b$ e $10sD/b$, respectivamente, em que sD representa o desvio padrão de dez medidas do branco, calculados considerando-se o desvio padrão e o coeficiente angular da curva analítica. Os valores encontrados de LD ($1,41 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), e de LQ ($1,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) mostram, respectivamente, boa sensibilidade da técnica para estas amostras.

A Tabela 12 mostra um resumo dos resultados obtidos referentes à avaliação estatística do procedimento proposto.

Tabela 12 - Parâmetros de mérito obtidos a partir da determinação de FLU em amostra de água subterrânea em VPD.

Parâmetros	Valores encontrados
LD	$1,412 \times 10^{-6}$
LQ	$5,73 \times 10^{-5}$
Precisão	3,06 %
Reprodutibilidade	2,07%
Coeficiente Angular	1,03
R	0,997

5.10 Aplicação do Método na amostra real

A aplicação do método em amostras reais foi realizada para determinação do FLU em amostra de água subterrânea coletada em um posto de revenda de combustível.

A determinação do analito foi realizada após transferência de 4 mL da amostra diretamente para uma célula eletroquímica contendo 6 mL de solução tampão BR $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,0). Após realizar a medida voltamétrica, foram feitas adições padrão de FLU, nas mesmas condições realizadas na amostra e obtendo a curva analítica conforme a Figura 24 (A e B)

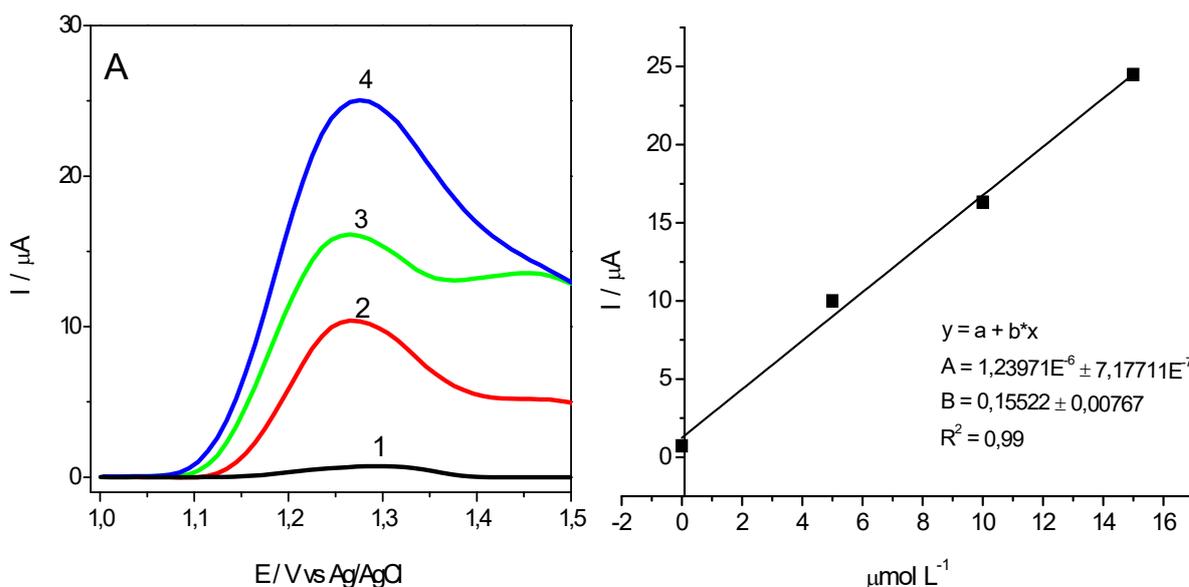


Figura 24 - (A) Voltamogramas de Pulso Diferencial empregando-se o ECV/CoPc em diferentes concentrações de FLU (1) amostra real; (2) $5,0 \times 10^{-6}$; (3) $1,0 \times 10^{-5}$; (4) e $1,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) em Tampão BR 0,3 mol L⁻¹, pH 2, $v = 50$ mV s⁻¹, amplitude de pulso de 70 mV. (B) - Curva de adição padrão, com adições sucessivas de 50 μL de solução de FLU.

Através da Equação da reta representada abaixo foi possível obter a concentração obtida na amostra real e por conseguinte determinar a porcentagem de recuperação.

$$I_p = 8,39 \times 10^{-7} + 0,15722 [FLU], r = 0,9981 \text{ (DP) (equação 9)}$$

A concentração contida na amostra real é $1,54 \mu\text{mol L}^{-1}$, determinada através da equação da reta obtida através da Figura 24 (B).

5.11 Verificação da exatidão através do Teste de Recuperação

A fim de garantir uma boa verificação da exatidão do método proposto, realizaram-se testes de recuperação em amostras de água subterrânea. Os testes de recuperação foram realizados através da adição do analito em um nível diferente de concentração. Após a adição de quantidade conhecida de FLU obteve-se uma recuperação de 105.64, 98.4 e 100.24% respectivamente. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13 - Teste de recuperação aplicado por método de adição padrão em amostra de água subterrânea

Amostra	FLU mol L⁻¹		
	Adicionado	Encontrado	% Recuperação
1	5×10^{-6}	$5,28 \times 10^{-6}$	105,64
2	$1,0 \times 10^{-5}$	$9,84 \times 10^{-6}$	98,41
3	$1,50 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^{-4}$	100,24
Recuperação média encontrada (%)			101,43

Os resultados que são mostrados na Tabela 13 comprovam que o método proposto é exato e adequado para análise de FLU em amostras de água subterrânea pela técnica de VPD.

6. CONCLUSÃO

O sensor eletroquímico de ECV/CoPc foi avaliado pela técnica voltametria de pulso diferencial e mostrou resultados satisfatórios para a determinação eletroanalítica de *FLU* em água subterrânea encontrados em postos de combustíveis.

Os melhores resultados analíticos com ECV/CoPc foram obtidos em tampão BR 0,3 mol L⁻¹, pH = 2,0, para a técnica de VPD com os parâmetros otimizados, com amplitude de pulso diferencial de 70 mV e velocidade de varredura de 50 mV.

Nestas condições o *FLU* apresentou somente um pico de oxidação entre 1,2 e 1,3 V vs Ag/AgCl e boa performance analítica em termos de limite de detecção ($1,41 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹), precisão (DRP de 2,07%) e exatidão (recuperação média de 101,43%).

A concentração encontrada na amostra real é 1,54 μmol L⁻¹

Os resultados indicam que o procedimento é uma alternativa viável e confiável para a determinação do HPA *FLU* em amostras ambientais.

REFERÊNCIAS

AMICCI, Anie Gracie Noda. O impacto da resolução CONAMA 273/00 na gestão das áreas contaminadas por postos de combustíveis do Estado de São Paulo. **Tese de Doutorado**. Universidade de São Paulo, 2010.

ATSDR, 1996. Disponível em <cdc.gov:8080/tfacts69.html>. Acesso em: 20 jan. 2019.

AZEVEDO, Tereza Gabriela de Carvalho. **Estudo da contaminação do solo e da água subterrânea em área de posto de revenda através da difusão hidrocarbonetos BTEX e HPA**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.)

BAREK, Jiří et al. Polarographic and voltammetric determination of selected nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons. **Analytica chimica acta**, v. 393, n. 1-3, p. 141-146, 1999.

BARTLE, K.D. In: CREASER, C. & PURCHASE, R. **The Royal Society of Chemistry**, cap. 3, p. 41-60, 1991.

BARROSO, Hiléia dos Santos. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em organismos marinhos da Baía do Almirantado, Península Antártica. **Tese de Doutorado**. Universidade de São Paulo, 2010.

BOSTRÖM, Carl-Elis et al. Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. **Environmental health perspectives**, v. 110, n. suppl 3, p. 451-488, 2002.

BRAUN, A. TCHERNIAC, J.. Über die produkte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 40:2709–2714, 1907.

BRETT, Christopher; OLIVEIRA BRETT, Ana Maria. **Electrochemistry: principles, methods, and applications**. 1993.

BROMAN, Dag et al. Occurrence and dynamics of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons in the mixed surface layer of remote coastal and offshore waters of the Baltic. **Environmental science & technology**, v. 25, n. 11, p. 1850-1864, 1991.

CETESB. Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade (Apêndice D). Disponível em <<https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2017/11/Ap%C3%AAndice-E-Significado-Ambiental-e-Sanit%C3%A1rio-das-Vari%C3%A1veis-de-Qualidade-2016.pdf>> **São Paulo**, 2016.

DANTAS, Luiza Maria Ferreira et al. Determinação de hidrazina por voltametria de onda quadrada sobre eletrodo de grafite modificado com FeTPyPz. 2007

DARLEY DE LIMA, Suzy et al. Gerenciamento de áreas contaminadas por postos de combustíveis em Cuiabá, Mato Grosso, Brasil. **Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 12, n. 2, 2017.

DE OLIVEIRA, Leonardo Inácio; DE OLIVEIRA LOUREIRO, Celso. Contaminação de aquíferos por combustíveis orgânicos em Belo Horizonte: Avaliação preliminar. **Águas Subterrâneas**, n. 1, 1998.

DE SOUZA, Djenaine; MACHADO, Sergio AS; AVACA, Luis A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 81-89, 2003.

DO REGO, Eliane C. Pires; NETTO, Annibal Duarte Pereira. PAHs and BTEX in groundwater of gasoline stations from Rio de Janeiro City, Brazil. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 79, n. 6, p. 660-664, 2007.

FERNÁNDEZ, C.; REVIEJO, A. J. & PINGARRÓN, J. M. “Voltammetric determination of the herbicides thiram and disulfiram with a cobalt phthalocyanine modified carbon past electrode”. **Analysis**, 23: 319, 1995.

FERREIRA, Ana Paula Mota et al. Determinação de ácido lipóico sobre eletrodo de grafite pirolítico modificado com ftalocianina de cobalto. **Dissertação de mestrado**, UFMA, 2012.

FRONZA, Lice. Capacidade de liberação de hidrocarbonetos dos sedimentos de áreas contaminadas do estuário da Lagoa dos Patos–RS. **Dissertação de Mestrado**, 2006.

GANESH, P. S.; SWAMY, BE Kumara. Simultaneous electroanalysis of norepinephrine, ascorbic acid and uric acid using poly (glutamic acid) modified carbon paste electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 752, p. 17-24, 2015.

GEBARA, S. S., RÉ-POPPI, N., NASCIMENTO, A. L. C. S., JUNIOR, J. L. R., LOPES, W. A., & ANDRADE, J. B. Methods for analysis of PAH and BTEX in groundwater from gas stations: a case study in Campo Grande, MS, Brazil. **Química Nova**, v. 36, n. 7, p. 1030-1037, 2013.

GERMAN, Natalija; ARMALIS, Saulius. Voltammetric determination of naphthalene, fluorene and anthracene using mixed water-organic solvent media. **chemija**, v. 23, n. 2, 2012.

HARRIS, Daniel C. Análise química quantitativa. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos, 2001.

HEEMKEN, O. P. et al. Temporal variability of organic micropollutants in suspended particulate matter of the River Elbe at Hamburg and the River Mulde at Dessau, Germany. **Archives of environmental contamination and toxicology**, v. 38, n. 1, p. 11-31, 2000.

HOWARD, J. W.; FAZIO, T. **Journal of Association of Official Analytical Chemists**, v. 63, n. 5, p. 1.077-1.104, 1980.

KLINGLER, R. J.; KOCHI, J. K. Electron-transfer kinetics from cyclic voltammetry. quantitative description of electrochemical reversibility. **The Journal of Physical**

Chemistry, Washington, v. 85, n. 12, p. 1731-1741, 1981.

LEITE, F. Validação em análise química. Campinas: Átomo, 1996.

LOPES, Ilanna Campelo et al. Determinação do herbicida paraquat sobre eletrodos de grafite pirolítico modificados com ftalocianina de cobalto utilizando voltametria de onda quadrada. Dissertação de mestrado, São Luís, 2006.

LOPES, Wilson A.; ANDRADE, JB de. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Química Nova**, v. 19, n. 5, p. 497-516, 1996.

LOWINSOHN, Denise; BERTOTTI, Mauro. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1318-1325, 2006.

MACHADO, J. C. V. Estudo do grau de contaminação por hidrocarbonetos nos sedimentos da Baía de Todos os Santos. **Dissertação (Mestrado em Química Orgânica). Salvador, 132f. il.**, 1996.

MAILU, Stephen N. et al. Determination of anthracene on Ag-Au alloy nanoparticles/overoxidized-polypyrrole composite modified glassy carbon electrodes. **Sensors**, v. 10, n. 10, p. 9449-9465, 2010.

MARTINIANO, Lorena et al. Simple, direct and simultaneous stripping voltammetric determination of lead and copper in gasoline using an in situ mercury film electrode. **Current Analytical Chemistry**, v. 10, n. 4, p. 498-504, 2014.

MILLER & MILLER. Statistics and chemometrics for analytical chemistry. 4. ed., **Prentice Hall**, 2000.

MOSER, H. F.; THOMAS, A. L. The phtalocyanines: properties. **Flórida: Boca Raton**, v. 1, p. 45-57, 1983.

MONTEIRO, D. D. S., DE OLIVA, S. T., & TAVARES, T. M. **2016**. *Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais*, 4(2), 129-140.

OLIVEIRA, R. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, **2003**.

OLIVEIRA, L. I.; LOUREIRO, C. O. Contaminação de aquíferos por combustíveis orgânicos em Belo Horizonte: avaliação preliminar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 10., 1998, São Paulo. Anais... São Paulo: **Associação Brasileira de Águas Subterrâneas**, 1998.

PACHECO, Wagner Felipe et al. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.

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

POTYRAILO, R.A.; HOBBS, S.E.; HIEFTJE, G.M. Near-Ultraviolet Evanescent-Wave Absorption Sensor Based on a Multimode Optical Fiber. *Analytical Chemistry*. v. 70, n. 8, p. 1639–1645, 1998.

QIAO, Meng et al. Simultaneous determination of typical substituted and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in water and solid matrix by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1291, p. 129-136, 2013.

QUINTINO M. S. Desenvolvimento de sensores eletroquímicos associados a batch injection analysis (bia) para aplicações analíticas. **Tese de Doutorado**, São Paulo, 2003

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova* 27 (5): 771-780, 2004.

RODRIGUES, J. M., SALMAZZO, G. R., CAPATO, C. F., FALCÃO, E. A., CAIRES, A. R. L., & BOTERO, E. R. *Ciência e Natura*, 36(2), 782-788, 2014.

ROTH, F.; KÖNIG, A.; KRAUS, R.; GROBOSCH, M.; KROLL, T.; KNUPFER, M. Probing the molecular orbitals of FePc near the chemical potential using electron energyloss spectroscopy. *European Physical Journal B*, v. 339-344, 2010
SABBAG, S. K. Orientações técnicas para coleta, acondicionamento e transporte de amostras de solo. (2013.)

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J. **Principles of Instrumental Analysis**. 5 ed. Philadelphia, Saunders, 917p, 1998.)

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de análise instrumental. 5 ed. Porto Alegre: **Bookman**, 2002.

SOUZA D. D.; MACHADO. S. A.S. VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA. PRIMEIRA PARTE: ASPECTOS TEÓRICOS. *Química Nova*, v. 26, p. 81-89, 2003

TELES, J. J. de Sá. Nanotubos de carbono modificados com ftalocianina de cobalto (CoPc): estudo das propriedades eletrocatalíticas e aplicação como sensor para hidrazina, Tese de Doutorado, 2011.

TODD, W. J., et al. Electrochemically induced metalation of polymeric phthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, v. 120, p. 4887. 1998.

TOVIDE, O., JAHEED, N., MOHAMED, N., NXUSANI, E., SUNDAY, C. E., TSEGAYE, A., ... & BAKER, P. G. Graphenated polyaniline-doped tungsten oxide nanocomposite sensor for real time determination of phenanthrene. *Electrochimica Acta*, v. 128, p. 138-148, 2014.

TROVÃO, Renata Silva. **Análise ambiental de solos e águas subterrâneas contaminadas com gasolina: estudo de caso no município de Guarulhos-SP**. 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

VAESSEN, H.A.M.G.; JEKEL, A.A.; WILBERS, A.A.M.M. **Toxicological and Environmental Chemistry**, v. 16, p. 281-294, 1988.

VIDAL, Ruth Maria Bonfim; BECKER, Helena. Distribuição de manganês, ferro, matéria orgânica e fosfato nos sedimentos do manguezal do rio Piranji, Ceará. **Arquivos de Ciências do Mar**, v. 39, n. 1-2, p. 34-43, 2006.

VYSKOCIL, Vlastimil; BAREK, Jiri. Electroanalysis of nitro and amino derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Current Organic Chemistry**, v. 15, n. 17, p. 3059-3076, 2011.

WAGENER, Angela de Luca Rebello. Hidrocarbonetos e nitroaromáticos na Baía de Guanabara: Aporte fluvial e estudo geocronológico. **Tese de Doutorado**. PUC-Rio, 2014.

ZACHOWSKI, E. J.; WOJCIECHOWSKI, M.; OSTERYOUNG, J. The analytical application of square-wave voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 183, p. 47-47, 1986.

ZAGAL, Jose H. Metallophthalocyanines as catalysts in electrochemical reactions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 119, p. 89-136, 1992.

ZAGAL, Jose H. Metallophthalocyanines as catalysts in electrochemical reactions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 119, p. 89-136, 1992.

ZHANG, Jiujun; PIETRO, William J.; LEVER, A. B. P. Rotating ring-disk electrode analysis of CO₂ reduction electrocatalyzed by a cobalt tetramethylpyridoporphyrazine on the disk and detected as CO on a platinum ring. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 403, n. 1-2, p. 93-100, 1996.