

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

**ELEILDE DE SOUSA OLIVEIRA**

**SENSOR ELETROQUÍMICO À BASE DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO  
PARA ANÁLISE SIMULTÂNEA DE P-BENZOQUINONA E RESORCINOL EM  
AMOSTRAS AMBIENTAIS**

São Luís – MA

2021

**ELEILDE DE SOUSA OLIVEIRA**

**SENSOR ELETROQUÍMICO À BASE DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO  
PARA ANÁLISE SIMULTÂNEA DE P-BENZOQUINONA E RESORCINOL EM  
AMOSTRAS AMBIENTAIS**

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

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

São Luís – MA

2021

**ELEILDE DE SOUSA OLIVEIRA**

**SENSOR ELETROQUÍMICO À BASE DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO  
PARA ANÁLISE SIMULTÂNEA DE P-BENZOQUINONA E RESORCINOL EM  
AMOSTRAS AMBIENTAIS**

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

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

Dissertação aprovada em 22 / 01 / 2021

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profa. Dra. Aldalea Lopes Brandes Marques  
Universidade Federal do Maranhão – Campus Bacanga

---

Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto  
Membro da Banca (externo)

---

Profa. Dra. Luiza Maria Ferreira Dantas  
Membro da Banca (interno)

São Luís – MA

2021

XXX

OLIVEIRA, Eleilde de Sousa

Sensor eletroquímico à base de óxido de grafeno reduzido para análise simultânea de *p*-benzoquinona e resorcinol em amostras ambientais

81 f

Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão – UFMA – São Luís / MA, 2021.

Orientadora: Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques

1. *P*-benzoquinona 2. Resorcinol 3. Amostras ambientais

CDU XXX

*Dedico às inspirações de minha vida acadêmica*

*Prof. Janilson Lima Souza*

*Profa. Cleuma Maria Chaves de Almeida*

*Profa. Aldaléa Lopes Brandes Marques*

*“Educação não transforma o mundo. Educação muda as pessoas. Pessoas transformam o mundo”*

*(Paulo Freire)*

## AGRADECIMENTOS

À Deus, sempre latente dentro mim, pois tudo se resume a ele e pelo poder dele.

Aos meus familiares e, em especial à minha mãe Elvira Oliveira, e meus filhos Paulo Yuri Oliveira, Bam Oliveira e Bellinha Oliveira, pelo apoio e compreensão durante esta jornada.

À Profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques pela disposição e orientação científica neste trabalho. Externo também gratidão ao Prof. Dr. Edmar Marques pelos ensinamentos que oportunizaram a ampliação do meu horizonte.

À Profa. Dra. Cristina Lacerda pela receptividade dispensada a mim desde o meu ingresso ao Programa.

Ao professor Ms. Janilson Lima IFMA / Campus Bacabal), ao qual tenho profunda admiração, afeto e gratidão pelo incentivo, apoio e ensinamentos ao longo dos oito anos que nos conhecemos.

Aos demais professores da Pós-Graduação em Química pelos ensinamentos e por muito ter contribuído com minha formação profissional, meus sinceros agradecimentos.

Aos meus amigos e colegas do LPQA: Ana Paula, Raquel, Cristina, Helilma, Helcai, Yago, Iolanda, Saulo e Érico June pelos momentos compartilhados, atenção e carinho.

Agradeço especialmente a José Ribamar pelo tempo e ensinamentos prestados ao longo desse período. Em especial também aos amigos(as) Djanira Rubin, Mesaque França, Danilo e Fernanda.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Química/UFMA pela oportunidade vivenciada e a Capes pela bolsa concedida.

Aos demais não citados que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução deste trabalho.

## RESUMO

A contaminação do meio ambiente por compostos orgânicos derivados de benzeno representa um sério problema na atualidade. A p-benzoquinona (BQ) e o resorcinol (RS) configuram compostos pertencentes a esta classe e são considerados contaminantes do solo e águas naturais. Portanto, o monitoramento destes resíduos é de relevante interesse científico. O presente trabalho propõe um sensor eletroquímico baseado em óxido de grafeno reduzido (ECV/OGR), para a determinação simultânea de BQ e RS em amostras de solo e águas oriundas de postos de combustíveis, e amostras de água do mar. A superfície do ECV/OGR foi caracterizada por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e as propriedades eletroquímicas do sensor foram estudadas via Cronoamperometria (CA), Voltametria Cíclica (CV) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Através da técnica Voltametria de Onda Quadrada (SWV) o sensor ECV/OGR foi avaliado do ponto de vista eletroanalítico. Após a otimização dos parâmetros experimentais foram encontradas as seguintes melhores condições: frequência 10 mV; amplitude 20 mV; salto de potencial 2 mV. Nestas condições otimizadas, o sensor proposto apresentou um excelente desempenho eletroquímico para a oxidação de BQ e RS, mostrando um comportamento linear entre as correntes de pico anódica e as concentrações para ambos os analitos na faixa de 12 a 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Através das curvas de calibração foram calculados o LD (0,37  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para a BQ e 0,81  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para RS) e o LQ (1,23  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para BQ e 2,71  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para RS). A aplicação do novo método via fortificação em amostras reais, apresentou excelente exatidão, haja vista uma recuperação média superior a 99% nas amostras aplicadas (solo, água de postos de combustíveis e água do mar). A precisão (desvio padrão relativo) foi de 0,10% para BQ e 0,36% para o RS. Os bons resultados obtidos indicam, do ponto de vista analítico e estatístico, que o sensor proposto é adequado para a determinação simultânea de BQ e RS em amostras ambientais de solo e água.

**Palavras-chave:** p-benzoquinona; resorcinol; amostras ambientais.

## ABSTRACT

The contamination of the environment by organic compounds derived from benzene represents a serious problem today. *p*-benzoquinone (BQ) and resorcinol (RS) comprise compounds belonging to this class and are considered contaminants of soil and natural waters. Therefore, the monitoring of these residues is of relevant scientific interest. The present work proposes an electrochemical sensor based on reduced graphene oxide (GCE/rGO), for the simultaneous determination of BQ and RS in soil and water from gas stations and seawater. The surface of the GCE/rGO was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and the electrochemical properties of the sensor were studied via Chronoamperometry, Cyclic Voltammetry (CV) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIE). Using the Square Wave Voltammetry (SWV) technique, the GCE/rGO sensor was evaluated in the electroanalytical aspect. After the optimization of the experimental parameters, the following best conditions were found: frequency = 10 mV; amplitude = 20 mV; step potential = 2 mV. In these optimized conditions, the proposed sensor presented an excellent electrochemical performance for the oxidation of BQ and RS showing a linear behavior between the anodic peak currents and the concentrations for both analytes in the range of 12 to 100  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ . Through the calibration curves LD and LQ values were calculated (BQ: LD = 0.37  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  and LQ = 1.23  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ; RS: LD = 0,81  $\mu\text{mol L}^{-1}$  and LQ = 2.71  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ). The application of the new method via fortification in real samples presented excellent accuracy, considering an average recovery greater than 99% in the applied samples (soil, fuel station water, and sea water). The precision (relative standard deviation) was 0.10% for BQ and 0.36% for RS. The good results obtained indicate, from the analytical and statistical aspect, that the proposed sensor is suitable for the simultaneous determination of BQ and RS in environmental soil and water samples.

**Keywords:** *p*-benzoquinone; resorcinol; environmental samples.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Fórmula estrutural para o 1,4-benzoquinona (p-benzoquinona).....	21
<b>Figura 2</b> – Fórmula estrutural para o benzeno-1,3-diol (Resorcinol).....	22
<b>Figura 3</b> - Célula eletroquímica (Fonte: Própria).....	32
<b>Figura 4</b> - Espectros de FT-IR das amostras de Óxido de Grafite (OG) e Óxido de Grafeno Reduzido (OGR) .....	36
<b>Figura 5</b> - Voltamogramas cíclicos para o ECV e o ECV/OGR com velocidade de varredura de 40 mV.s <sup>-1</sup> (A) somente com ES (acetato); (B) na presença de K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ], 1x10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> em solução de KCl 0,5 mol.L <sup>-1</sup> . .....	38
<b>Figura 6</b> - Efeito da velocidade de varredura usando a técnica de voltametria cíclica para o K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] 1x10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> em solução de KCl 0,5 mol.L <sup>-1</sup> e gráfico de dependência linear das correntes de pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura: (A) ECV; (B) ECV/OGR. ....	39
<b>Figura 7</b> - Gráficos de Nyquist obtidos para ECV (preto) e o ECV/OGR (vermelho) em solução de K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]/ K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] 5x10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> em solução de KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> . Condições experimentais: faixa de frequência (1x10 <sup>5</sup> a 0,1 H z), amplitude (0,01 V) e frequência por década (10). .....	40
<b>Figura 8</b> - Curvas cronoamperométricas para o ECV e para o ECV/OGR obtidas em ES acetato, pH 6,0 (A) na presença de 0,1 mol.L <sup>-1</sup> de BQ, no potencial de 0,3 V, durante 1000 s; (B) na presença de 0,1 mol.L <sup>-1</sup> de RS, no potencial de 0,8 V, durante 1000 s. ....	41
<b>Figura 9</b> - Voltamogramas cíclicos realizados com os eletrodos ECV (vermelho) e ECV/OGR (preto). Condições: velocidade de varredura: 20 mV.s <sup>-1</sup> ; eletrólito suporte: tampão acetato 0,1 mol.L <sup>-1</sup> , pH 6,0; contendo 0,3x10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup> de, (A) BQ; (B) RS; (C) BQ e RS simultaneamente.....	42
<b>Figura 10</b> - Resposta da corrente de pico para diferentes tampões (acetato, Britton-Robinson (BR) e fosfato), todos na concentração 0,1 mol.L <sup>-1</sup> e pH 7,0, na presença de 1,2x10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> de BQ e RS, usando o eletrodo ECV/OGR.....	43
<b>Figura 11</b> – Estudo da variação do pH realizado em tampão acetado 0,1 mol.L <sup>-1</sup> , contendo 1,2x10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> de BQ (preto) e RS (vermelho). (--) Resposta da corrente de pico da BQ e RS em função da variação do pH. (–) Resposta do potencial de pico em função da variação do pH.....	44
<b>Figura 12</b> – Estudo da influência da frequência. Condições: Eletrólito suporte: tampão acetato 0,1 mol.L <sup>-1</sup> , pH 6,0; amplitude: 50 mV, salto de potencial: 2 mV, [BQ] = [RS]= 1,2x10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> . Figura inserida: Modo de varredura voltamétrica: onda quadrada; Frequência: 10 a 100 Hz. ....	46
<b>Figura 13</b> - Estudo da corrente de pico em função: (A) da raiz quadrada da frequência; (B) da frequência para BQ (preto) e RS (vermelho) (Dados extraídos da Figura 12). ....	47
<b>Figura 14</b> - Estudo do potencial de pico em função do log da frequência para (A) BQ e (B) RS.....	48
<b>Figura 15</b> - Reação de oxidação da P-benzoquinona e do Resorcinol.....	49
<b>Figura 16</b> - Estudo da amplitude sobre a resposta dos analitos. Condições: Tampão: acetato 0,1 mol.L <sup>-1</sup> ; pH: 6,0, [BQ] = [RS] = 1,2x10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> ; frequência: 10 Hz; salto de potencial: 2 mV; amplitude: 10 a100 mV; Figura inserida: voltamogramas no modo SWV para determinação simultaneamente de BQ e RS. ....	50
<b>Figura 17</b> – Estudo da amplitude realizado em tampão acetado 0,1 mol.L <sup>-1</sup> , contendo 1,2x10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> de BQ (preto) e RS (vermelho). (–) Corrente de pico em função da amplitude e (--) Potencial em função da amplitude. ....	51
<b>Figura 18</b> - Corrente de pico em função do salto de potencial. Condições: Eletrólito suporte: tampão acetato 0,1 mol.L <sup>-1</sup> ; pH: 6,0; amplitude: 20 mV; frequência: 10 Hz; amplitude: 20 mV; [BQ (preto)]=[RS (vermelho)] =1,2x10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> ; Salto de potencial: 1 a 10 mV.....	52
<b>Figura 19</b> - Corrente de pico em função do potencial de pré-concentração dos analitos. Condições: Eletrólito suporte: tampão acetato 0,1 mol.L <sup>-1</sup> ; pH: 6,0; t <sub>(deposição)</sub> : 30s; amplitude: 20 mV; frequência:	

10 Hz; [BQ (preto)]=[RS (vermelho)]= $1,2 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ; potencial de pré-concentração: -0,35 a 0 V. Figura inserida: voltamogramas no modo SWV para determinação simultânea de BQ e RS.....	53
<b>Figura 20</b> - Corrente de pico em função do tempo de pré-concentração [ $t_{(deposição)}$ ]. Condições: Eletrólito suporte: tampão acetato 0,1 mol.L <sup>-1</sup> ; pH: 6,0; amplitude: 20 mV; frequência: 10 Hz; potencial de pré-concentração: 0,0 V; [BQ (preto)]=[RS (vermelho)]= $1,2 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ; Tempo de pré-concentração: 10 a 90 s. Figura inserida: voltamogramas no modo SWV para determinação simultânea de BQ e RS. ....	54
<b>Figura 21</b> - Corrente de pico em função da concentração de Nafion® no preparo da nanopartícula de grafeno. Condições: realizado em ES acetato 0,1 mol.L <sup>-1</sup> ; pH 6,0; amplitude 20 mV; frequência 10 Hz; $t_{(deposição)}$ 40 s; potencial de pré-concentração 0,0 V; contendo $1,2 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> de BQ (preto) e RS (vermelho).....	55
<b>Figura 22</b> - Corrente de pico em função da quantidade (volume) do filme de grafeno ([GR]= 3g.L <sup>-1</sup> ) na superfície do eletrodo de carbono vítreo (ECV). Condições: Eletrólito suporte: tampão acetato 0,1 mol.L <sup>-1</sup> ; pH 6,0; amplitude: 20 mV; frequência: 10 Hz; $t_{(deposição)}$ ;40 s; potencial de pré-concentração: 0,0 V; [BQ (preto)]=[RS (vermelho)]= $1,2 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> . Figura inserida: voltamogramas no modo SWV para determinação simultânea de BQ e RS.....	56
<b>Figura 23</b> – Estudo da concentração com todos os parâmetros otimizados (ES: tampão acetato 0,1 mol.L <sup>-1</sup> ; pH 6,0; amplitude: 20 mV; frequência: 10 Hz; $t_{(deposição)}$ : 40 s; potencial de pré-concentração: 0,0 V; salto de potencial: 2mV; ECV/OGR com 10uL do nanocompósito OGR na superfície). (A) Voltamogramas SWV para determinação simultânea de BQ e RS na faixa de 12 a 120 $\mu$ mol.L <sup>-1</sup> ; (B) Curva analítica ( $I_p \times [BQ \text{ e } RS]$ ). ....	57
<b>Figura 24</b> – Estudo de interferente com todos os parâmetros otimizados. (A) voltamogramas no modo SWV para determinação de RS na presença de [BQ] = 120 $\mu$ mol.L <sup>-1</sup> (interferente). (B) relação $I_p \times [RS]$ . (Parâmetros: vide Fig. 23). ....	59
<b>Figura 25</b> - Estudo de interferente com todos os parâmetros otimizados. (A) voltamogramas no modo SWV para determinação de BQ na presença de [RS] = 120 $\mu$ mol.L <sup>-1</sup> (interferente). (B) relação $I_p \times [BQ]$ . (Parâmetros: vide Fig. 23). ....	60
<b>Figura 26</b> – Fortificação em amostra real (solo) com todos os parâmetros otimizados, realizado com adições de concentrações de padrão de (A) BQ e (B) RS (ambos na faixa entre 20 a 60 $\mu$ mol.L <sup>-1</sup> ) em 6,0 mL de ES e 0,4 mL de sobrenadante da amostra de solo. (Parâmetros: vide Fig. 23). ....	63
<b>Figura 27</b> - Fortificação em amostra real (água-poço) com todos os parâmetros otimizados, realizado com adições de concentrações de padrão de (A) BQ e (B) RS (ambos na faixa entre 20 a 100 $\mu$ mol.L <sup>-1</sup> ) em 6,0 mL de ES e 0,4 mL de amostra de água de poço oriunda de posto de combustível. (Parâmetros: vide Fig. 23). ....	64
<b>Figura 28</b> – Fortificação em amostra real (água-caixa separadora) com todos os parâmetros otimizados, realizado com adições de concentrações de padrão de (A) BQ e (B) RS (ambos na faixa entre 20 a 100 $\mu$ mol.L <sup>-1</sup> ) em 6,0 mL de ES acetato e 0,4 mL de amostra de água da caixa separadora oriunda de posto de combustível. (Parâmetros: vide Fig. 23). ....	65
<b>Figura 29</b> – (A) Voltamogramas do estudo de fortificação em amostra real (água do mar) com todos os parâmetros otimizados, realizado com adições de concentrações de padrão de (B) BQ e (C) RS (faixa entre 20 a 100 $\mu$ mol.L <sup>-1</sup> ) em 10 mL de água do mar em pH 6,0. (Parâmetros: vide Fig. 23). ....	66

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Lista de valores orientadores para BTEX em solos e águas no Brasil .....	18
<b>Tabela 2</b> - Propriedades físico-químicas da p-benzoquinona .....	21
<b>Tabela 3</b> – Principais propriedades físico-químicas do resorcinol .....	23
<b>Tabela 4</b> - Parâmetros utilizados para a obtenção das medidas voltamétricas para SWV .....	34
<b>Tabela 5-</b> Comparativo entre as áreas do sensor ECV/OGR e outros sensores encontrados na literatura .....	39
<b>Tabela 6</b> - Parâmetros avaliados e otimizados para a técnica de onda quadrada.....	56
<b>Tabela 7</b> - Comparação do desempenho analítico do ECV/OGR com diferentes sensores eletroquímicos.....	58
<b>Tabela 8-</b> Porcentagem de interferência (%) da variação da concentração da solução BTEX-CC com a corrente de pico (Ip) da BQ e do RS.....	61
<b>Tabela 9</b> - Avaliação da repetibilidade e da precisão intermediária do ECV/OGR.....	62
<b>Tabela 10</b> – Dados referentes a determinação simultânea de BQ e RS em amostras de solo.....	64
<b>Tabela 11</b> – Dados para a determinação simultânea de BQ e RS em amostras de água de poço localizado em posto de combustível .....	65
<b>Tabela 12</b> – Dados para a determinação simultânea de BQ e RS em amostras de água da caixa separadora .....	66
<b>Tabela 13</b> – Dados para a determinação simultânea de BQ e RS em amostras de água mar .....	67

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

$\mu\text{A}$	Microampére
Ag / AgCl	Eletrodo de prata saturado com cloreto de prata
BQ	P-benzoquinona
BR	Britton Robinson
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xileno
Cht	Quitosana
CILE	Eletrodo de Carbono Líquido Iônico
DPV	Voltametria de Pulso Diferencial
ECV	Eletrodo de Carbono Vítreo
ECV/OGR	Eletrodo de Carbono Vítreo modificado com Óxido de Grafeno reduzido
$E_p$	Potencial de Pico
EPA	Agência de Proteção Ambiental
ES	Eletrólito de Suporte
GO	Óxido de Grafeno
HPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
HQ	Hidroquinona
$I_p$	Corrente de Pico
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de Quantificação
MRC	Materiais de Referência Certificados
MWNT	Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas

PEDOT	Poli (3,4-etilenodioxitiofeno)
pH	Potencial Hidrogeniônico
RS	Resorcinol
SWV	Voltametria de Onda Quadrada
VC	Voltametria Cíclica
VVL	Voltametria de Varredura Linear

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
1.1 Contaminação de água subterrânea por compostos orgânicos derivados de combustíveis.....	17
1.2 Poluição marítima por hidrocarbonetos aromáticos.....	19
1.3 <i>P</i> -benzoquinona.....	20
1.4 Resorcinol.....	22
1.5 Métodos eletroquímicos para análise de derivados de benzeno.....	24
1.6 Sensores eletroquímicos.....	26
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>30</b>
2.1 Objetivo Geral.....	30
2.2 Objetivos Específicos.....	30
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>31</b>
3.1 Reagentes e soluções.....	31
3.2 Instrumentação.....	31
3.3 Preparação do óxido de grafite e óxido de grafeno reduzido.....	32
3.4 Modificação da Superfície do ECV.....	32
3.5 Comportamento eletroquímico do ECV e do ECV/OGR.....	33
3.6 Estudo dos processos redox da benzoquinona e do resorcinol.....	33
3.7 Otimização dos parâmetros experimentais e operacionais.....	33
3.8 Estudo se interferentes.....	34
3.9 Estudos de repetibilidade de medidas e tempo de vida útil do sensor.....	34
3.10 Aplicação em amostras reais de solo e água.....	35
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>36</b>
4.1 Caracterização espectroscópica e eletroquímica do eletrodo ECV/OGR.....	36
4.2 Estudo voltamétrico da <i>P</i> -benzoquinona e do Resorcinol para o ECV/OGR.....	41
4.3 Avaliação dos parâmetros experimentais e operacionais via onda quadrada.....	43
4.3.1 Estudo do eletrólito de suporte (ES).....	43
4.3.2 Influência do pH.....	44
4.3.3 Frequência de aplicação dos pulsos de potencial.....	45
4.3.4 Efeito da amplitude sobre a resposta analítica.....	49
4.3.5 Estudo do salto de potencial.....	52
4.3.6 Condições (tempo e potencial) de pré-concentração dos analitos.....	53

4.3.7	Estudo da porcentagem de Nafion® no preparo da nanopartícula de grafeno .....	54
4.3.8	Estudo do volume da nanopartícula de grafeno na superfície do eletrodo .....	55
<b>4.4</b>	<b>Validação de dados estatísticos</b> .....	<b>56</b>
4.4.1	Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ).....	57
4.4.2	Interferência .....	59
4.4.2.1	Estudo de Interferência entre os analitos .....	59
4.4.3	Precisão .....	61
4.4.4	Ensaio de recuperação .....	62
4.4.4.1	Aplicação em amostras reais.....	63
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>68</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>69</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos são compostos moleculares orgânicos constituídos por átomos de carbono e hidrogênio de cadeias do tipo cíclicas ou acíclicas. Dentre os hidrocarbonetos cíclicos estão os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's) formados pela fusão de dois ou mais anéis de benzeno, e os hidrocarbonetos monoaromáticos tais como os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno). Os BTEX são reconhecidamente compostos que geram considerável contaminação no meio ambiente (ANJUM, et al., 2019; ŠIMKOVIČ & DERCO, 2019).

Contaminação é definida como “a presença de substâncias químicas no ar, água ou solo, resultantes de atividades antrópicas, em concentrações tais que limitem a utilização desse recurso ambiental para os usos atual ou pretendido” (CONAMA, 2009). Esta definição é feita com base em avaliação de risco à saúde humana, assim como aos bens a proteger, em cenário de exposição padronizado ou específico.

Dentre os BTEX, o benzeno merece uma atenção especial uma vez que este apresenta propriedades altamente carcinogênicas sendo apontado como o composto mais tóxico da categoria dos BTEX, portanto, um dos agentes contaminantes mais preocupantes em relação à saúde pública (FALZONE et al., 2016; HADEI et al., 2018). A contaminação ocasionada por benzeno e seus derivados tem sido alvo de diversos estudos, principalmente em relação a contaminação de solos e águas subterrâneas. Essa contaminação ocorre principalmente em decorrência de vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte e operações de armazenamento e distribuição de combustíveis (ANJUM, et al., 2019; KURANCHIE et al., 2019).

Dentre os componentes da gasolina, o benzeno é de interesse primário devido a solubilidade relativamente alta e alta toxicidade, mesmo em baixas concentrações. Este efeito pode ser potencializado na presença de etanol em concentrações suficientemente altas, haja vista que este pode atuar como um co-solvente de modo a aumentar a concentração e a mobilidade dos BTEX (MOLSON et al., 2002). Na hipótese de derramamento de gasolina no solo, os impactos ambientais e na saúde do homem estão associados à contaminação dos aquíferos subterrâneos, que são usados como fontes de abastecimento de água para o consumo humano (LIU et al., 2018; ANJUM, et al., 2019), contaminação dos alimentos, além da exposição do indivíduo via inalação de vapores tóxicos liberados, mobilidade e persistência no meio ambiente.

Os estudos epidemiológicos experimentais indicam que a exposição ao benzeno e seus derivados pode causar um grande número de doenças agudas e crônicas que podem envolver o sistema nervoso central, o sistema reprodutivo e de desenvolvimento, o sistema imune e o sistema respiratório (HADEI et al., 2018; ANJUM, et al., 2019; ŠIMKOVIČ & DERCO, 2019).

### **1.1 Contaminação de água subterrânea por compostos orgânicos derivados de combustíveis**

A contaminação da água com compostos orgânicos oriundos de combustíveis tem sido uma das principais ameaças à qualidade das águas subterrâneas e à saúde dos ecossistemas aquíferos (SILVA et al., 2002). Os principais problemas de contaminação são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, os BTEX (ALHARBI et al., 2018). A contaminação das águas subterrâneas e superficiais por esses compostos pode ocorrer pela queima ou pelo vazamento de tanques de combustível nos locais dos revendedores. Quando a gasolina está em contato com a água, os BTEX respondem por até 90% dos componentes da gasolina encontrados na fração solúvel em água. Consequentemente, esses produtos químicos são alguns dos contaminantes mais comuns encontrados na água potável (MITRA & ROY, 2011).

Os principais responsáveis pela contaminação de postos de combustíveis são os derivados de benzeno porque estão presentes nos componentes dos derivados de petróleo (ALHARBI et al., 2018). O benzeno é classificado pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (International Agency for Research on Cancer –IARC) como um carcinógeno do grupo 1 desde 1979. Os agentes pertencentes ao grupo 1 da IARC são substâncias que há evidências suficientes de que são carcinogênicos para humanos. Portanto, não há um limite seguro de exposição ao benzeno (IARC, 2015; FALZONE et al., 2016; KURANCHIE et al., 2019). Os valores máximos permitidos de concentrações de benzeno e de outros compostos pertencentes aos BTEX em solos e águas subterrâneas no Brasil são mostrados na Tabela 1 (CONAMA, 2009; BRASIL, 2017).

**Tabela 1-** Lista de valores orientadores para BTEX em solos e águas no Brasil

SUBSTÂNCIA	SOLO*	ÁGUA SUBTERRANEA	ÁGUA POTÁVEL **
	(mg.kg <sup>-1</sup> de peso seco)	* (µg.L <sup>-1</sup> )	(µg.L <sup>-1</sup> )
	Prevenção	Investigação	Consumo Humano
Benzeno	0,03	5	5
Tolueno	0,14	700	170
Etilbenzeno	6,20	300	200
Xilenos	0,13	500	300

Fonte: \*Anexo II da Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009. \*\* Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017.

A detecção de benzeno e derivados de benzeno possui alta prioridade devido à toxicidade e carcinogenicidade desses compostos, bem como à sua prevalência em uma variedade de combustíveis e aditivos para combustíveis. As altas pressões de vapor associadas a maioria desses compostos significam que, no caso de um derramamento antropogênico ou evento de contaminação, a exposição dos indivíduos a tais substâncias tóxicas por meio de vias aéreas provavelmente será fácil e generalizada (DISCENZA et al., 2016).

Existem diversos métodos analíticos para determinação de derivados de benzeno, como cromatografia líquida (CAMPOS-CANDEL et al., 2009; FRANÇA et al., 2018), cromatografia gasosa (VARONA-TORRES et al., 2018; MACHADO, 2019), eletrocromatografia capilar (KLAMPFL, 2004; HUANG et al., 2012), fluorescência (CARSTEAN et al., 2016; MATSUMOTO et al., 2020), quimiluminescência (CHAO et al., 2015; MOLAEI, 2019), espectrofotometria eletrônica (CAMOU et al., 2012; KHAN et al., 2019), espectrometria de massas (COOKS & YAN, 2018; ALLEN et al., 2019) e métodos eletroquímicos (DOMÉNECH-CARBO, 2017; JUNIOR et al., 2018) sendo que estes são bem mais recentes na literatura.

Podemos destacar dois derivados de benzeno de relevante interesse para estudos científicos em função de questões ambientais associadas a estes compostos quando dispostos no meio ambiente. Tratam-se da *p*-benzoquinona (BQ) (ZILLMAN et al., 2010; SCHICKINGER et al., 2018) e do resorcinol (RS) (SURESH et al., 2012; PORRAS et al., 2018). A determinação simultânea da BQ e do RS é interessante, uma vez que ambos os analitos possuem estruturas e propriedades semelhantes podendo muitas vezes coexistirem em amostras ambientais como poluentes. Portanto, é desejável desenvolver um método

analítico simples e rápido para a determinação simultânea desses compostos, haja vista que a determinação simultânea de BQ e RS por métodos eletroquímicos com aplicação de sensores a base de carbono vítreo e óxido de grafeno reduzido não é registrada na literatura.

## **1.2 Poluição marítima por hidrocarbonetos aromáticos**

Os maiores responsáveis pela poluição dos mares por óleo são as descargas operacionais dos petroleiros, infiltrações naturais e derramamentos de óleo, embora derramamentos de mais de 30 toneladas raramente ocorram (0,1% dos incidentes), mas envolvem cerca de 60% do valor total derramado (LI et al., 2016; ZHANG et al., 2019). Na última década, mais de 1 bilhão de galões de óleo foram derramados em todo o mundo e 6 milhões de toneladas por ano entraram nos oceanos (OPEC, 2013). Os derramamentos de óleo nos oceanos ocorrem devido às atividades antrópicas e lançam diversos hidrocarbonetos derivados de petróleo, dentre eles os BTEX e HPAs, diretamente nos oceanos e áreas costeiras (LI et al., 2016).

Os hidrocarbonetos derivados de petróleo, quando lançados no mar, causam grandes prejuízos à vida marinha. Os peixes e grandes mamíferos marinhos são vulneráveis à ingestão acidental ou inalação de óleo (DUPUIS & UCÁN-MARÍN, 2015). Invertebrados e crustáceos, sofrem concretagem de óleo dentro de suas tocas, restringindo severamente sua zona habitável. Os pássaros são prejudicados se ingerem óleo e o contato com suas penas inibe o isolamento e a capacidade de voo. As comunidades microbianas também exibem uma ampla gama de efeitos no contato com o óleo (BASTIDA et al., 2016).

Os danos causados pelos derramamentos de óleo nos mares são difíceis de serem mensurados, pois o grau dos impactos gerados depende do tipo de óleo, da concentração e da relação desses com os efeitos experimentados pelo ecossistema atingido (DUKE, 2016). Os impactos dos derramamentos de óleo no mar para o homem podem ser classificados de maneiras distintas: efeito direto sobre os processos ecológicos que causam impactos na saúde humana, tais como, consumo de frutos do mar com toxinas de óleo bioacumuladas; perda de subsistência importante ou indústrias de exportação, através da perda de pesca, por exemplo; e efeitos do contato direto, tais como inalação de hidrocarbonetos aromáticos e outros compostos voláteis (WEBLER & LORD, 2010).

O contato de forma direta com os hidrocarbonetos oriundos do material vazado de óleo (inalação de compostos voláteis, contato físico com óleo bruto e consumo de frutos do

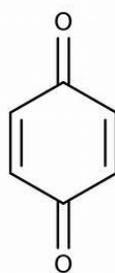
mar contaminados) pode ter efeitos extremamente prejudiciais à saúde humana, desde náuseas, tonturas, efeitos cancerígenos, inibição e perturbação do sistema nervoso central e problemas reprodutivos a longo prazo (CHANG et al., 2014; ZHANG et al., 2019).

Como visto, a presença de hidrocarbonetos, tais como BTEX e seus derivados, oriundos de vazamento de óleo combustíveis nos oceanos, afeta toda biota marinha, assim como as espécies que dependem dos ecossistemas afetados. Por isso, técnicas que visem a detecção e remediação desses compostos são de fundamental importância.

### **1.3 *P*-benzoquinona**

Quinonas são compostos de ampla ocorrência natural que possuem anéis quinonóidicos em sua estrutura química. No entanto, tais compostos também podem ser de origem antrópica, seja a partir da produção industrial (TURKAY et al., 2018; SHU et al., 2020) ou via combustão incompleta de combustíveis fósseis ou ainda geradas, via processos de foto-oxidação, a partir da emissão de poluente orgânico na atmosfera, principalmente os HPA's (SOUSA et al., 2016). As quinonas podem ser classificadas em três grupos a saber: benzoquinonas (quinonas derivadas de benzeno); naftoquinonas (quinonas derivadas de naftaleno); antraquinonas (quinonas derivadas de antraceno) (SOUSA et al., 2016).

O 1,4-benzoquinona (BQ), ou *p*-benzoquinona, possui aplicação industrial diversificada tais como indústria fotográfica (YANG et al., 2015), farmacológica (TRAN et al., 2018) e têxtil (REZAKAZEMI et al., 2020). A BQ destaca-se como sendo uma das quinonas mais voláteis, reativas e abundantes na atmosfera (SOUSA et al., 2016). Trata-se de uma quinona oxidada derivada de compostos aromáticos sendo intermediário tóxico de uma ampla variedade de derivados de benzeno no decurso da sua degradação oxidativa que não podem ser tratados por biodegradação devido à sua resistência a microrganismo (VALE-JUNIOR et al., 2019). Embora a BQ seja um dos primeiros subprodutos do fenol, é um composto bem mais tóxico que o fenol (TURKAY et al., 2018). No organismo vivo são xenobióticos bioacumuláveis e biomagnificáveis. A exposição de BQ pode ocasionar sérios danos à saúde do homem (SUN, et al., 2018; IARC, 2018) e, portanto, este composto é reconhecidamente um contaminante ambiental (TURKAY et al., 2018; SHU et al., 2020). A estrutura química da BQ se encontra ilustrada na Figura 1. As principais propriedades físico-químicas da BQ estão resumidas na Tabela 2 (IARC, 1977; IARC, 1999; SOUSA et al., 2016)



**Figura 1**– Fórmula estrutural para o 1,4-benzoquinona (*p*-benzoquinona)  
(Fonte: Própria)

**Tabela 2** - Propriedades físico-químicas da *p*-benzoquinona

<b>Classe química</b>	Quinona	<b>pKa's</b>	-----
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<b>pH</b>	4 em 1 g.L <sup>-1</sup> 20 °C
<b>Estado físico</b>	Sólido	<b>Ponto de fusão</b>	110-113 °C
<b>Cor</b>	Acastanhado	<b>Ponto de ebulição</b>	Sublima
<b>Odor</b>	Picante	<b>Pressão de vapor</b>	0,12 hPa em 20 °C
<b>Estabilidade química</b>	Sensível à luz e ao ar	<b>Densidade</b>	1,32 g.cm <sup>-3</sup> em 20 °C
<b>Log K<sub>ow</sub></b>	0,2 a 20 °C	<b>Solubilidade em água</b>	10 g.L <sup>-1</sup> a 25 °C

Fonte: adaptado de (IARC, 1977; IARC, 1999; SOUSA et al., 2016)

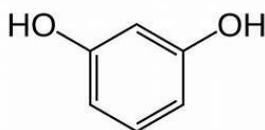
Na literatura há o registro de trabalhos que investigaram a presença destes compostos no meio ambiente. Os trabalhos mais recentes são as pesquisas de Ajeel e colaboradores que estudaram a degradação anódica da *p*-benzoquinona por eletrodos compostos de diamante negro de carbono (AJEEL et al., 2015). Korkut e colaboradores desenvolveram um eletrodo modificado com poli(propileno-co-imidazol) para a determinação eletroquímica de fluxo contínuo de *p*-benzoquinona em nanopartículas de ouro (KORKUT et al., 2016). Xie e colaboradores estudaram a oxidação de quatro elétrons de fenóis em iminas de *p*-benzoquinona por um complexo de nitrogênio/rutênio(VI) (XIE et al., 2016). Mbiya e colaboradores estudaram a medição de reatividade na estimativa da alergenicidade de benzoquinona e derivados de benzoquinona (MBIYA et al., 2016). Li e colaboradores investigaram o efeito da temperatura pirolítica na remoção adsortiva de *p*-benzoquinona, tetraciclina e álcool polivinílico pelos biochars do bagaço da cana-de-açúcar (LI et al., 2016). Turkey e colaboradores estudaram o perfil toxicológico de 1,4-benzoquinona e seus

subprodutos de degradação durante a oxidação eletro-fenton, eletrocoagulação e eletrossíntese de Fe(VI) (TURKAY et al., 2018).

#### 1.4 Resorcinol

Os fenóis consistem em uma classe dos compostos orgânicos caracterizada por uma ou mais hidroxilas ligadas a um anel aromático. Estruturalmente os fenóis se assemelham à função álcool, porém quimicamente se diferenciam pela maior acidez em relação aos álcoois. Esta acidez é devido à estabilização da base conjugada via ressonância. A principal fonte antrópica direta de compostos fenólicos no meio ambiente são os efluentes industriais, uma vez que os compostos fenólicos são amplamente utilizados como materiais para síntese orgânica em diversos ramos industriais (SURKATTI & EL-NAAS et al.,2017; DUAN et al.,2018; AHMAD et al., 2019; LI et al., 2019). Outra fonte de emissão de fenóis que merece destaque consiste nas emissões destes compostos via combustão automotiva (RUBIO et al., 2019).

O benzeno-1,3-diol é um composto pertencente à classe dos fenóis. Este composto é comumente conhecido como resorcinol (RS) ou simplesmente resorcina, e possui dois grupos funcionais hidroxila (-OH) ligado a uma estrutura aromática (anel benzênico) nas posições 1 e 3 do anel. O RS também possui diversas aplicações industriais, tais como indústria cosmética e farmacêutica (RAMOS et al., 2018; MANASA et al., 2019; DABHADE et al., 2020), corantes (ANJU et al., 2019) e indústria de resinas/borrachas (TOKAR et al., 2019). O resorcinol é reconhecidamente um composto que atua como contaminante ambiental (AMARE & BEGASHAW, 2019; AHMAD et al., 2019; DABHADE et al., 2020). A exposição de RS pode ocasionar sérios danos à saúde do homem (DUAN et al.,2018). A Figura 2 ilustra a estrutura química deste composto. A Tabela 3 exhibe as principais propriedades físico-químicas do resorcinol (IARC, 1977; NTP, 1992).



**Figura 2** – Fórmula estrutural para o benzeno-1,3-diol (Resorcinol)

(Fonte: Própria)

**Tabela 3**– Principais propriedades físico-químicas do resorcinol

<b>Classe química</b>	Fenol	<b>pKa's</b>	9,51 e 11,32 / H <sub>2</sub> O; 30 °C
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	<b>pH</b>	4-6 em 100 g.L <sup>-1</sup> 20 °C
<b>Estado físico</b>	Sólido cristalino	<b>Ponto de fusão</b>	109-111 °C
<b>Cor</b>	Branco	<b>Ponto de ebulição</b>	227 °C
<b>Odor</b>	Desagradável	<b>Pressão de vapor</b>	0,1 hPa em 20 °C
<b>Estabilidade química</b>	Sensível à luz e ao ar	<b>Densidade relativa</b>	1,28 g.cm <sup>-3</sup> em 20 °C
<b>Polimerização</b>	Não polimeriza	<b>Solubilidade (H<sub>2</sub>O)</b>	60,1 g/100mL a 25 °C

Fonte: adaptado de (IARC, 1977; NTP, 1992)

Na literatura há o registro de trabalhos que investigaram a presença de RS no meio ambiente. Sun e colaboradores estudaram o mecanismo de adsorção de fenol e resorcinol em carvão ativado (SUN et al., 2018). Ahmad e colaboradores investigaram o equilíbrio e a cinética da remoção adsorvente de resorcinol em carbono mesoporoso ordenado (CMO) empregando andaime de sílica COK-19 (AHMAD et al., 2018). Ren e colaboradores estudaram a síntese de esferas ocas de Mo<sub>2</sub>C/carbono e sua aplicação na detecção eletroquímica simultânea de hidroquinona, catecol e resorcinol (REN et al., 2019). Amare e Begashaw utilizaram eletrodo de carbono vítreo modificado com compósito de zeólito-grafite dopado com Fe(III) para a determinação voltamétrica de resorcinol em amostras de água (AMARE & BEGASHAW, 2019). Zhang e colaboradores aplicaram eletrodo de carbono vítreo com nanorods de NaOH para detecção simultânea de hidroquinona, catecol e resorcinol (ZHANG et al., 2019). Dabhade e colaboradores realizaram um bioensaio em papel colorimétrico por peroxidase do rábano silvestre para detecção de catecol e resorcinol em amostras aquosas (DABHADE et al., 2020).

Os derivados de benzeno, dentre eles o resorcinol e a *p*-benzoquinona, estão presentes em vários processos industriais, e conseqüentemente, nos efluentes gerados por essas indústrias. Quando há um vazamento de combustíveis como gasolina e o óleo diesel, por exemplo, o benzeno e seus derivados são os compostos que têm maior potencial contaminante de solos e conseqüentemente, de águas subterrâneas, devido a sua maior solubilidade em água em comparação aos outros BTEX. Portanto, o estudo de sistemas que viabilizem a detecção

e remediação desses efluentes são de grande relevância no cenário atual. Deste modo, o desenvolvimento de um sensor eletroquímico à base de óxido de grafeno reduzido para a detecção simultânea desses dois compostos em amostras ambientais oriundas de postos de combustíveis é de suma importância para o meio científico, uma vez que é um método simples, barato, rápido, de fácil manuseio e também a detecção simultânea de *p*-benzoquinona e resorcinol não é reportada na literatura até o presente momento.

### **1.5 Métodos eletroquímicos para análise de derivados de benzeno**

Os métodos eletroquímicos têm atraído cada vez mais atenções no contexto das investigações analíticas e aplicações ambientais devido às vantagens de resposta rápida, instrumentação barata, baixo custo, operação simples, economia de tempo, alta sensibilidade e excelente seletividade (ARAGÓ et al., 2016; NAIK & SWAMY, 2018). Estas técnicas apresentam consideráveis vantagens em relação a outros métodos tais como a cromatografia líquida de alta performance, cromatografia gasosa e absorção atômica (SILVA et al., 2018). Em relação a aplicação dos métodos eletroquímicos para a análise de derivados de benzenos podemos citar a voltametria cíclica (OLIVEIRA et al., 2016; HASSAN et al., 2018), Cronoamperometria (ARAVINDAN & SANGARANARAYANAN, 2017; HASSAN et al., 2018), cronocoulometria (GUO et al., 2019), voltametria de pulso diferencial (ARAGÓ et al., 2016; ARAVINDAN & SANGARANARAYANAN, 2017), voltametria de varredura linear (SOUZA et al., 2019) e a voltametria de onda quadrada (HASSAN et al., 2018). No que concerne uma melhor compreensão deste trabalho destacaremos as técnicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Cronoamperometria (CA), Voltametria Cíclica (VC) e a Voltametria de Onda Quadrada (SWV).

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica é a técnica em que a impedância da célula ou do eletrodo é função da frequência (BARD & FAULKNER, 2001). A (EIE) é uma técnica que fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução de forma eficaz (WANG, 2000; CARVALHO & ANDRADE, 2006; FERNANDES et al., 2011). A EIE é amplamente utilizada para melhorar a compreensão das reações em várias etapas permitindo o estudo da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons, reações químicas acopladas ou processos de adsorção (WANG, 2000; HUANG et al., 2011; FERNANDES et al., 2011). A partir da técnica é possível monitorar os processos de formação de filmes multicamada e determinar algumas

propriedades interfaciais (WANG, 2000; FERNANDES et al., 2011). Pode ser empregada em diversos estudos, desde semicondutores (PECQUEUR et al., 2019), biosensores (WANG et al., 2020), baterias de lítio (QIU et al., 2020), células fotovoltaicas (CHOU et al., 2019), dentre outros.

A cronoamperometria (CA) é uma técnica que determina a corrente que flui através do eletrodo de trabalho como função do tempo em um potencial constante (GUY & WALKER, 2016). Esta técnica embasa-se, fundamentalmente, em aumentar o potencial do eletrodo de trabalho a partir de um valor no qual nenhuma reação faradaica ocorre a um potencial no qual a concentração da superfície da espécie eletroativa é efetivamente zero (WANG, 2000). A cronoamperometria é frequentemente usada para medir o coeficiente de difusão de espécies eletroativas ou a área de superfície do eletrodo de trabalho (WANG, 2000), ou seja, é usada de forma mais sucinta, para medir a dependência corrente/tempo para o processo controlado por difusão que ocorre em um eletrodo. Isso varia com a concentração do analito na solução (GUY & WALKER, 2016). Na cronoamperometria a corrente é integrada em intervalos de tempo relativamente longos, diferentemente de outras técnicas, portanto, alguns eletrocatalisadores que apresentam bons desempenhos nos estudos de CV, podem sofrer desativação quando submetidos a maiores tempos de operação. Cronoamperometria pode ser usada em conjunto com outras técnicas, mostrando vantagens inerentes como simplicidade, baixo custo e rapidez (FATIBELLO-FILHO et al., 2001). Possui diversas aplicabilidades em uma gama de estudos dentro do campo da eletroquímica, desde biosensores para aplicações nas áreas biológicas e da saúde (CHUA et al., 2019; GARCÍA-CARMONA et al., 2019) a estudos voltados para baterias e capacitores (MUNTESHARIA et al., 2019; CHRISTIAN et al., 2020).

A voltametria cíclica (CV) é uma técnica eletroquímica qualitativa e quantitativa que se baseia na medida da corrente em função do potencial do eletrodo (BARD & FAULKNER, 2001). Esta técnica fornece informações rápidas sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos (WANG, 2000). Em particular, a CV permite a localização e determinação rápida de potenciais redox das espécies eletroativas e uma avaliação conveniente do efeito da visualização no processo redox (WANG, 2000). A CV possui aplicações em campos diversos, tais como para as áreas biomédicas (SCHINDLER & BECHTOLD, 2019; DUNG et al., 2019), análise de fármacos (ALAWAD et al., 2019;

RABIEE et al., 2020) e metais (FETOH et al., 2019; EL-HADY et al., 2020) em diferentes amostras.

A voltametria de onda quadrada (SWV) é uma técnica diferencial de grande amplitude, na qual uma onda quadrada simétrica, sobreposta ao potencial da escada basal, é aplicada ao eletrodo de trabalho (WANG, 2000). Dentre as técnicas voltamétricas de pulso, a SWV é uma das mais rápidas e sensíveis (SOUZA et al., 2003). O uso da voltametria de onda quadrada possibilita a obtenção de correntes de pico bem definidas para experimentos executados sob alta velocidade de varredura melhorando a sensibilidade da técnica. Os estudos cinéticos também podem se beneficiar da capacidade de varredura rápida e da natureza de reversão da voltametria de onda quadrada (WANG, 2000). Com a SWV é possível também, obter informações equivalentes às obtidas através CV, por meio da observação dos sinais das varreduras direta e inversa, contudo, com uma sensibilidade maior devido à minimização da contribuição da corrente capacitiva (SOUZA et al., 2003). A análise dos parâmetros desta técnica, tais como frequência, amplitude e salto de potencial, possibilita a avaliação da cinética e também do mecanismo do processo eletródico em estudo (SOUZA et al., 2003). Esta técnica possui aplicabilidade em diversas áreas como farmacológica (NEVES et al., 2019; JÚNIOR et al., 2020), análise de pesticidas (SARIGÜL & İNAM, 2009; MELO et al., 2018) e em determinação de metais diversos (LISBOA et al., 2019; PIZARRO, et al., 2020).

## **1.6 Sensores eletroquímicos**

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) define sensor químico como um dispositivo que transforma informações químicas, variando da concentração de um componente específico da amostra para análise da composição total, em um sinal analiticamente útil. As informações químicas supracitadas podem ser provenientes de uma reação química do analito ou de uma propriedade física do sistema investigado (HULANICKI et al., 1991; PAIXÃO & REDDY, 2017). Os sensores eletroquímicos constituem o maior e mais antigo grupo de sensores químicos sendo registrado na literatura desde 1906 (DOLE, 1980) contando com várias contribuições importantes de diferentes pesquisadores ao longo da história (CREMER, 1906; CLARK et al., 1953; HEYROVSKÝ, 1956).

Os sensores podem ser divididos em função do seu modo de medição em três subcategorias a saber: Sensores potenciométricos; sensores condutométricos; sensores voltamétricos (PAIXÃO & REDDY, 2017).

Os sensores potenciométricos, segundo a IUPAC são “sensores nos quais o potencial do eletrodo indicador é medido em relação a um eletrodo de referência” (HULANICKI et al., 1991). Esses sensores trabalham medindo o potencial de equilíbrio (potencial de corrente zero) do sensor versus um eletrodo de referência. Os potenciais medidos são uma função da atividade da espécie em solução (HIERLEMANN, 2008; PAIXÃO & REDDY, 2017).

Os sensores condutométricos são baseados na medição de uma condutância entre dois eletrodos de contato em uma fase de amostragem. Essa condutância resulta das contribuições individuais de cada íon na solução (PAIXÃO & REDDY, 2017). Sensores condutométricos consistem em uma estrutura simples, composta por dois elementos: uma camada condutora sensível e eletrodos de contato. O básico da operação de sensores condutométricos é a mudança de resistência/condutividade de uma camada sensível sob o efeito de reações (adsorção, reações químicas, difusão, catálise) ocorrendo na superfície da camada de detecção (KOROTCENKOV et al., 2016).

Sensores voltamétricos são baseados na medição da relação entre a corrente e o potencial aplicado. Existem duas abordagens principais para realizar experimentos voltamétricos: (a) medir a resposta atual em função do potencial aplicado e (b) monitorar a resposta de potencial em função da corrente aplicada (PAIXÃO & REDDY, 2017). A IUPAC classifica como sensores voltamétricos, desde sensores baseados em eletrodos quimicamente inertes, eletrodos quimicamente ativos, eletrodos modificados, sensores com e sem fonte de corrente externa (sensores galvânicos) (HULANICKI et al., 1991).

Dentre os diversos eletrodos utilizados em sensores eletroquímicos, o eletrodo de carbono vítreo (ECV) merece um destaque especial, cujo a eficiência pode ser potencializada a partir da modificação da superfície. Os trabalhos mais recentes reportados na literatura são eletrodo de carbono vítreo modificado com poli(L-serina) (HUNG et al., 2020), nanocompósito de PtNPs-GNPs-MWCNTs- $\beta$ -CD (YUAN et al., 2020), nanofibras de Cu-rGO (SRINIVASAN et al., 2020), quitosana com MWCNTs (WU et al., 2020), nanocompósito de AuNPs-MoS<sub>2</sub> (ZHANG et al., 2020), compósito Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/NiS<sub>2</sub>/MoO<sub>x</sub> em forma de esfera (KUMAR et al., 2020), compósito MWCNT@/Celulose (KHAN, 2020), além da modificação de ECV de óxido de grafeno reduzido (PARAMASIVAM, et al., 2020). Neste

contexto, ECV modificado com óxido de grafeno reduzido tem despertado o interesse deste trabalho.

O grafeno é um material nanoestruturado (nanofolhas de carbono) bidimensional formado apenas por carbonos do tipo  $sp^2$  (três orbitais planares e ângulos de ligação de  $120^\circ$ ). Portanto, a estrutura do grafeno é composta por hexágonos interconectados de átomos de carbono e é considerado o material mais fino do mundo (NIKOKAVOURA & TRAPALIS, 2018; CHEN, et al., 2018). Dentre as mais diversas propriedades deste material merecem destaque a elevada condutividade térmica e mobilidade das cargas portadoras, propriedades mecânicas e elétricas exclusivas, grande área específica de superfície e baixa densidade (VIEIRA SEGUNDO & VILAR, 2016; NIKOKAVOURA & TRAPALIS, 2018).

A literatura registra um crescente uso do óxido de grafeno como modificante para superfícies eletródicas. Os trabalhos mais recentes são os reportados por Diab e colaboradores que desenvolveram um sensor de grafeno/ftalocianina tetrasulfonada de cobalto (CoTSPc/Gr-GC) para a detecção de dopamina (DIAB, et al., 2019). Sakthivel e Nammalvar investigaram um sensor seletivo de amônia baseado em nanocompósito de óxido de cobre/óxido de grafeno reduzido (rGO-CuO) (SAKTHIVEL & NAMMALVAR, 2019). Paramasivam e colaboradores estudaram um sensor a base óxido de grafeno reduzido (OGR) para detecção eletroquímica de aloxano (PARAMASIVAM, et al., 2020). Zhu e colaboradores relataram matrizes de sensores de nanozimas baseadas em grafeno dopado com heteroátomo para detectar pesticidas (ZHU, et al., 2020). Brezolin e colaboradores apresentaram um sensor microeletromecânico baseado em nanocompósito de polianilina-óxido de grafeno (PANI/GO/M) para detecção de feromônios de percevejos (BREZOLIN, et al., 2020). Zhang e colaboradores desenvolveram um sensor eletroquímico baseado em grafeno poroso induzido por laser para avaliação do nível de trans-resveratrol em vinho de uva usando sensor eletroquímico (ZHANG, et al., 2020).

Em relação a trabalhos que investigaram sensores eletroquímicos modificados com grafeno para a determinação simultânea de compostos derivados de benzeno, os resultados são ainda mais escassos. Os registros na literatura são para análise simultânea de catecol, hidroquinona e resorcinol (YINA et al., 2011; MA & ZHAO, 2012; CHEN et al., 2017; EDRIS et al., 2019; YANG et al., 2019; HUANG et al., 2020), hidroquinona e catecol (DU et al., 2011; SI et al., 2012; GAN et al., 2013; VELMURUGAN et al., 2017).

A detecção simultânea de compostos utilizando eletrodo modificado com óxido de grafeno ainda é pouco explorada, e a detecção simultânea de *p*-benzoquinona e resorcinol não

é reportada na literatura até o presente momento. Por isso o desenvolvimento de um sensor à base de óxido de grafeno reduzido para a detecção simultânea desses dois compostos é de grande importância científica, tecnológica e ambiental.

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver um sensor para a determinação BQ e RS em amostras de solo, água subterrânea, oriundas de posto de combustível, e água do mar, empregando um sensor eletroquímico a base de carbono vítreo e óxido de grafeno reduzido.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um sensor eletroquímico a base de óxido de grafeno reduzido para a determinação simultânea da *p*-benzoquinona e do resorcinol em amostras de solo, águas subterrâneas oriundas de postos de revenda de combustíveis e água do mar.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Estudar o comportamento eletroquímico do resorcinol e da *p*-benzoquinona no eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido (ECV/OGR);
- Investigar as melhores condições experimentais 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);
- Estudar possíveis interferentes nas correntes de picos da BQ e do RS;
- Avaliar a aplicabilidade do método em amostras reais de solo e águas superficiais e subterrâneas para a quantificação do analito em estudo.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Reagentes e soluções

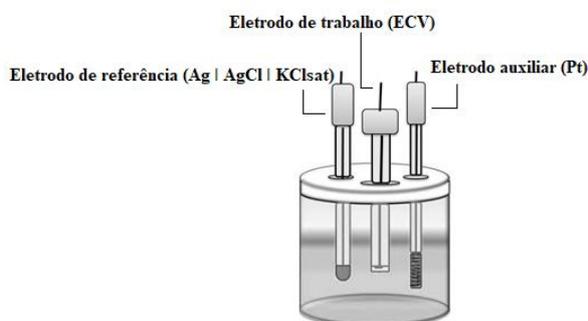
Os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico. Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água deionizada através do sistema Milli-Q com resistividade  $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ . Os reagentes cloreto de ferro (II) tetra hidratado, sulfato de potássio e ferricianeto de potássio foram adquiridos da Merck, a *p*-benzoquinona, resorcinol (pureza  $\geq 98\%$ ), foram fornecidos pela Sigma-Aldrich® e Merck, respectivamente. O tampão acetato foi constituído de acetato de sódio (Isofar) e ácido acético (Merck) e o tampão fosfato constituído de fosfato de sódio monobásico e fosfato de sódio dibásico ambos da Merck. A solução tampão (Britton Robson) foi constituída de ácido acético (Merck), ácido bórico (Vetec) e ácido fosfórico (Vetec), o pH foi ajustado com hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich®), e o Náfion® da Sigma-Aldrich. Para a síntese de grafeno utilizou-se grafite sintético em pó, com tamanho da partícula menor que  $20 \mu\text{m}$ , ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) e ácido clorídrico (HCl) todos da Aldrich; peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) da Merck, sulfato de hidrazina,  $(\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$  (CRQ).

A solução estoque de *p*-benzoquinona foi feita dissolvendo a massa do reagente, em uma mistura de água e etanol em uma proporção de 1:1 (v/v) e a solução estoque de resorcinol foi preparada apenas em água em uma concentração de  $4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  para ambas as soluções. Durante os experimentos, toda vidraria utilizada passou por um procedimento de limpeza para assegurar a ausência de quaisquer resíduos orgânicos ou inorgânicos que pudessem interferir nas análises.

#### 3.2 Instrumentação

Os experimentos voltamétricos foram realizadas utilizando-se um potenciostato modelo PGSTAT 302 da Metrohm-Autolab, acoplado a um computador, com auxílio do software NOVA 1.10 para controle de potencial, aquisição e tratamentos de dados. As medidas voltamétricas foram realizadas utilizando uma célula convencional de três eletrodos: eletrodo de carbono vítreo ( $A_{\text{geom}} = 0,0712 \text{ cm}^2$ ), como eletrodo de trabalho,  $\text{Ag(s)}|\text{AgCl(s)}|\text{Cl}^-(\text{KCl sat})$ , como eletrodo de referência, e um fio de platina, como eletrodo

auxiliar (Figura 3). O eletrólito de suporte utilizado foi tampão acetato pH = 6,0. As respostas eletroquímicas de potenciais e correntes de pico foram obtidas pelas técnicas de voltametria cíclica (CV) e voltametria de onda quadrada (SWV).



**Figura 3** - Célula eletroquímica (Fonte: Própria)

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

### **3.3 Preparação do óxido de grafite e óxido de grafeno reduzido**

O óxido de grafite foi preparado a partir do pó de grafite, de acordo com o método proposto por Hummers e Offeman (HUMMERS & OFFEMAN, 1958). Para a obtenção do óxido de grafeno reduzido, 0,5 g do óxido de grafite foram adicionados em 170 mL de água deionizada. A mistura foi dispersa por sonicação durante 2 h. Em seguida, 450 mg de sulfato de hidrazina foram adicionados e a mistura foi agitada a 80 °C durante 24 h. A suspensão obtida foi filtrada e lavada duas vezes com 250 mL de água deionizada e 100 mL de acetona. O precipitado resultante foi seco a 40 °C durante 12 h (ROTETA et al., 2016).

### **3.4 Modificação da Superfície do ECV**

Inicialmente, o ECV foi submetido a um polimento manual, em feltro e suspensão de alumina com granulação 0,3 µm. Em seguida, o eletrodo foi lavado com água ultrapura. Após a limpeza do eletrodo, preparou-se a modificação a base de óxido de grafeno. Primeiramente, foi preparado 1mL de uma solução metanol/óxido de grafeno reduzido, na concentração de 3g.L<sup>-1</sup>, contendo proporções de 0,25, 0,5, 1,0 e 10% de Nafion®, a qual foi sonicada por 30

min. Em seguida, foi feita a modificação do eletrodo, adicionando-se uma quantidade de 5  $\mu\text{L}$  da solução do modificador na superfície do eletrodo. Esperou-se a secagem a temperatura ambiente e logo após, o eletrodo foi mergulhado na solução eletrolítica na célula para as medidas eletroquímicas.

### **3.5 Comportamento eletroquímico do ECV e do ECV/OGR**

O comportamento voltamétrico dos picos redox de BQ e do RS foi avaliado através da técnica de voltametria cíclica (CV), objetivando um comparativo entre os dois eletrodos. Todos os voltamogramas foram obtidos utilizando-se soluções 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de tampão acetato, pH 6,0, à velocidade de varredura de 40 mV.s<sup>-1</sup>, contendo a concentração 3x10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> de BQ e RS.

Com o propósito de se obter informações adicionais sobre a área ativa do ECV/OGR, foram aplicadas diferentes velocidades de varredura, na presença sistema ferricianeto de potássio (K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]), em solução de KCl com concentração 1x10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

### **3.6 Estudo dos processos redox da benzoquinona e do resorcinol**

O estudo voltamétrico dos processos redox de BQ e RS sobre o ECV/OGR foram avaliados individualmente, e simultaneamente, através da técnica de voltametria cíclica. O estudo foi conduzido utilizando-se BQ e RS na concentração de 3x10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>, como eletrólito de suporte 10,0 mL de tampão acetato, na concentração de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, em pH 6,0.

### **3.7 Otimização dos parâmetros experimentais e operacionais**

Estudou-se inicialmente, o comportamento voltamétrico simultâneo da BQ e do RS nos tampões fosfato, Acetato e Britton-Robinson (BR) todos na concentração de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, pH 7,0. O estudo do pH foi realizado em tampão acetato, com variação do pH na faixa de 3,0; 4,0; 5,0; 5,5; 6,0; 7,0 e 8,0. Os parâmetros operacionais foram investigados conforme descrito na Tabela 4.

**Tabela 4** - Parâmetros utilizados para a obtenção das medidas voltamétricas para SWV

<b>Parâmetros</b>	<b>Intervalo estudado</b>
Frequência (Hz)	10 – 100
Amplitude (mV)	10 – 100
Salto de Potencial (mV)	1 – 10
Potencial de Pré-tratamento (V)	-35 – 0,0
Tempo de Pré-tratamento (s)	10 – 90

A curva analítica final para a SWV a ser utilizada na determinação simultânea de BQ e RS foi obtida sob as condições experimentais e operacionais otimizadas em tampão acetato, 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e pH 6,0.

### **3.8 Estudo se interferentes**

A interferência da resposta analítica da BQ e do RS foi realizada em duas etapas: na primeira etapa, avaliou-se a interferência de um analito sobre o outro; e na etapa seguinte, avaliou-se a interferência de BTEX e catecol sobre o sinal analítico do RS e BQ simultaneamente. O estudo de interferentes foi realizado através da medida da intensidade do sinal analítico para o analito de interesse, mantendo-se a concentração deste constante e variando a concentração do(s) possível(eis) interferente(s). Em seguida, a concentração do analito de interesse foi variada e a concentração do(s) possível(eis) interferente(s) foi mantida constante. O estudo foi realizado sob condições experimentais e operacionais otimizadas e as medidas obtidas em triplicata para maior confiabilidade dos resultados.

### **3.9 Estudos de repetibilidade de medidas e tempo de vida útil do sensor**

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

### **3.10 Aplicação em amostras reais de solo e água**

As amostras reais para investigação foram coletadas em uma praia e em um posto de combustível, ambos localizados na região central da Cidade de São Luís, capital do Estado do Maranhão, Brasil. As amostras de água do mar foram coletadas às margens da praia e as outras amostras de água foram coletadas em um poço de monitoramento (amostra de água subterrânea) e em uma caixa separadora de água e óleo, ambas localizados no próprio posto de combustível, conforme os protocolos do Instituto Adolf Lutz (IAL, 2016). As amostras de solo foram coletadas próximo aos tanques de combustíveis do mesmo posto, conforme protocolo do Programa de Pesquisa em Biodiversidade (PPBIO, 2011).

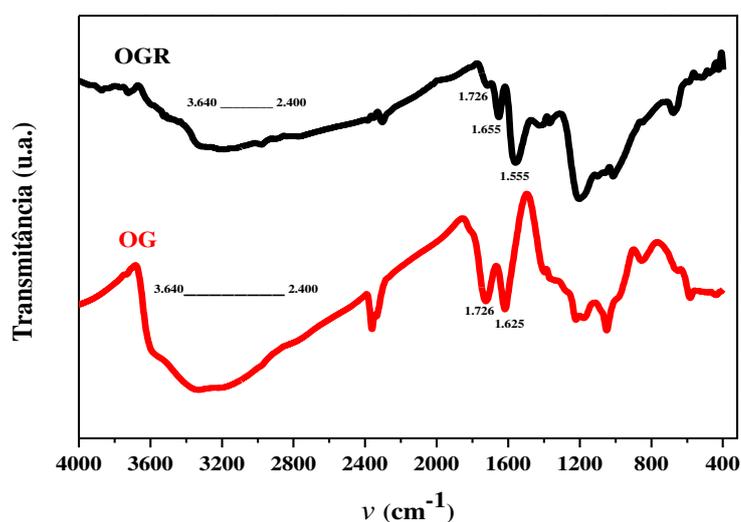
Antes das análises, as amostras de água da caixa separadora foram filtradas utilizando um filtrilo com membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ , e em seguida uma alíquota de 4 mL de amostra de água foi adicionada na célula eletroquímica, juntamente com um volume de 6 mL de tampão acetato, em pH 6,0. Para as análises das amostras de solo, pesou-se 1,0 g do solo e a este foram adicionados 4,0 mL de água ultrapura, tampou-se o recipiente e deixou-se decantar por 2 h à temperatura ambiente. Posteriormente, retirou-se 4,0 mL do sobrenadante da amostra de solo, o qual foi adicionado na célula eletroquímica, e um volume de 6 mL de tampão acetato em pH 6,0 foi adicionado à célula. Para as análises das amostras de água de poço, não foi feito nenhum tratamento prévio. Para tal, adicionou-se à célula eletroquímica 4,0 mL da amostra e um volume de 6 mL de tampão acetato em pH 6,0, somando-se um volume total de 10 mL de amostra para a realização das medidas voltamétricas. Para as análises das amostras de água do mar, não foi feito tratamento prévio algum, apenas aferiu-se o pH com soluções de ácido acético e acetato de sódio 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, até atingir o pH 6,0. Em seguida, um volume de 10 mL foi adicionado à célula eletroquímica para posterior análise.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização espectroscópica e eletroquímica do eletrodo ECV/OGR

Pode-se considerar o óxido de grafite como sendo um material de características semicristalinas, tendo em vista que o processo de oxidação do grafite introduz determinados grupos funcionais na estrutura lamelar de modo a alterar a ordenação dos planos cristalográficos do grafite. A redução deste material, seja por via química ou térmica, remove parcialmente estes grupos funcionais introduzidos na oxidação (SILVA et al., 2013). Várias técnicas têm sido usadas em estudos de caracterização do óxido de grafeno reduzido, incluindo o método usado no presente trabalho, tais como, Difração de raio-X (XRD), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e com reflexão total atenuada (ATR), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Raio-X de energia dispersiva (EDX) (SANDHU et al., 2020; CAO & ZHANG, 2015).

Por meio de FT-IR, é possível observar a diferenciação dos produtos derivados da oxidação e consequente redução do grafite (SILVA et al., 2013). Os espectros de FT-IR das amostras de óxido de grafite (OG) e óxido de grafeno reduzido (OGR) se encontram ilustrados na Figura 4.



**Figura 4-** Espectros de FT-IR das amostras de Óxido de Grafite (OG) e Óxido de Grafeno Reduzido (OGR)

Analisando o espectro de FT-IR do óxido de grafite (OG; Linha vermelha) percebe-se uma banda larga entre 3.640-2.400  $\text{cm}^{-1}$ , resultante da sobreposição de diversas frequências

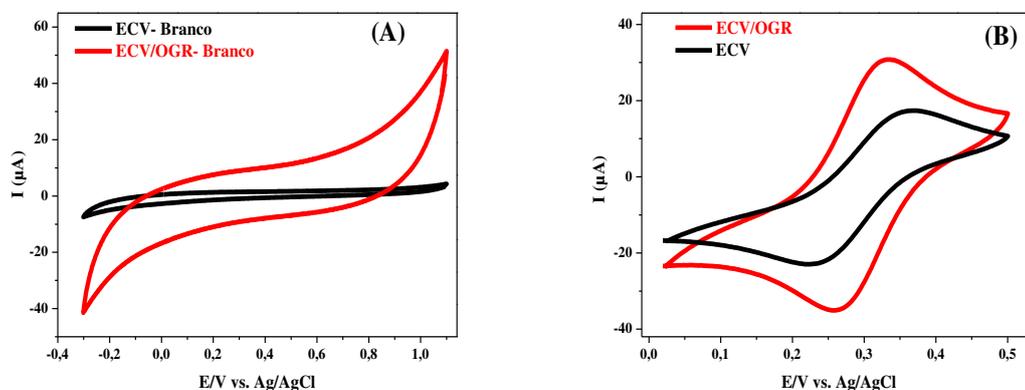
vibracionais e de considerável intensidade. Nesta região espectral evidencia-se a presença de grupos hidroxila (-OH) livre em 3.610-3.640  $\text{cm}^{-1}$  (NORIKO et al., 2012); -OH resultante da associação polimérica para a banda forte, larga, entre 3.400-3.200  $\text{cm}^{-1}$  (EL-SUKKARY et al., 2008) e ligação de hidrogênio intramolecular com C=O na faixa de 3.200 a 2.400  $\text{cm}^{-1}$  (PAVIA et al., 2010). A banda larga correspondente a 3.640-2.500  $\text{cm}^{-1}$  também aparece no óxido de grafeno reduzido (OGR; linha preta), porém com menor intensidade evidenciando a remoção parcial de grupos funcionais hidroxilados introduzidos no processo de oxidação do grafite. Em outros termos, a diminuição da intensidade desta banda é consequência imediata do processo de redução do OG para OGR. A frequência vibracional em 1.726  $\text{cm}^{-1}$  no OG é referente ao estiramento C=O supostamente para aldeídos alifáticos normais, além da frequência em 1.625  $\text{cm}^{-1}$  associada ao grupo C=O com ligações de hidrogênio na forma enólica (PAVIA et al., 2010). Estas frequências não mais aparecem no espectro do OGR após o processo de redução do OG. As frequências vibracionais que surgem no OGR em torno de 1.655  $\text{cm}^{-1}$  e 1.555  $\text{cm}^{-1}$  são frequências típicas de compostos nitrogenados. Embora não seja possível determinar com precisão a qual grupo se referem tais frequências somente via FT-IR, mas tais frequências corroboram para a afirmativa de que a redução do OG na presença de sulfato de hidrazina introduz uma série de grupos nitrogenados no OGR, tais como aminas, amidas, nitrilas, dentre outros (PAVIA et al., 2010).

O comportamento electrocatalítico do eletrodo ECV/OGR foi investigado através das técnicas de voltametria cíclica, impedância electroquímica e cronoamperometria a partir do sistema ferricianeto de potássio usado para as técnicas de voltametria cíclica e impedância electroquímica.

A Figura 5 (A) mostra os voltamogramas obtidos na presença do eletrólito de suporte (ES). Observa-se que não há processos redox para os eletrodos ECV e o ECV/OGR, porém, uma maior corrente residual pôde ser obtida em ECV/OGR, indicando que a área de superfície ativa do ECV/OGR é maior que a do ECV. Já a Figura 5 (B) mostra o comportamento redox para os dois eletrodos na presença de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  em solução de KCl. Os voltamogramas cíclicos exibem picos tanto em varredura direta quanto em varredura reversa, que são correspondentes à oxidação e redução do sistema  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Os dois eletrodos exibem alguns picos redox com separação de pico ( $\Delta E_p$ ) de 0,07 V e 0,13 V para o ECV/OGR e ECV, respectivamente. A separação de pico ( $\Delta E_p$ ) é função da velocidade de transferência de elétrons, ou seja, quanto menor o valor de  $\Delta E_p$ , maior é a velocidade de transferência de elétrons. Deste modo, o ECV/OGR exibiu um valor de  $\Delta E_p$

menor do que o ECV, indicando que há um aumento da atividade eletroquímica do ECV/OGR em relação ao ECV (HE et al., 2014; NAIK & SWAMY, 2018). O processo redox é eletroquimicamente reversível quando o valor de  $\Delta E_p$  é de 0,057 V (ELGRISHI et al., 2018).



**Figura 5** - Voltamogramas cíclicos para o ECV e o ECV/OGR com velocidade de varredura de  $40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (A) somente com ES (acetato); (B) na presença de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  em solução de  $\text{KCl}$   $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

A inserção da Figura 6 (B) exhibe os voltamogramas cíclicos obtidos para o ECV/OGR utilizando  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  em solução de  $\text{KCl}$   $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , com variação da velocidade de varredura de potencial de 10 a  $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Estes resultados mostram que, com o aumento da velocidade de varredura, ocorre um aumento na intensidade de corrente. Isso ocorre porque a velocidade de varredura do experimento controla a rapidez com que o potencial é escaneado. Logo, taxas de varredura mais rápidas resultam em correntes de picos mais altas também (ELGRISHI et al., 2018).

A equação de Randles-Sevcik (Equação 1) demonstra uma relação linear entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura para sistemas reversíveis e com transferência de massa controlada por processo de difusão (BARD & FAULKNER, 2001; ELGRISHI et al., 2018).

$$i_p = \pm 2,68 \times 10^5 n^{3/2} C_0 D^{1/2} V^{1/2} A \quad \text{Equação ( 1)}$$

Onde:

$I_p$  – corrente de pico (Ampere);

$n$  – número de elétrons envolvidos na reação redox (constante adimensional);

$A$  – área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ );

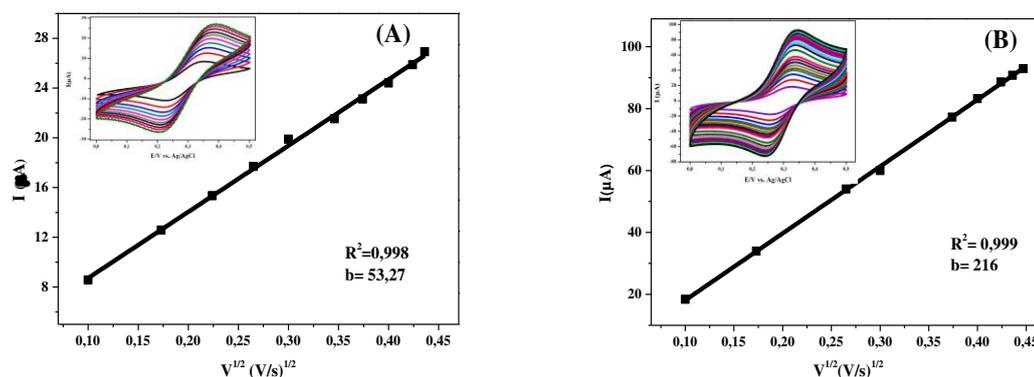
$D$  – Coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ );

$C_0$  – concentração das espécies reduzidas ou oxidadas ( $\text{mol}.\text{cm}^{-3}$ );

$v$  – velocidade de varredura ( $\text{V}.\text{s}^{-1}$ ).

A Figura 6 traz o estudo da velocidade de varredura para o ECV (A) e o ECV/OGR (B), pode-se observar uma relação linear entre a corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura, com  $R^2=0,999$ , o que indica que a transferência de massa no sistema é controlada por difusão (BARD & FAULKNER, 2001; ELGRISHI et al., 2018).

A partir da relação de “ $I_p$ ” versus “ $V^{1/2}$ ” e de posse dos valores de  $n = 1$ ,  $C_0 = 1 \times 10^{-6}$   $\text{mol}.\text{cm}^{-3}$ ,  $D = 7,2 \times 10^{-6}$   $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  (SCHULTE & CHOW, 1996), é possível estimar o valor experimental da área superficial para o ECV/OGR e ECV extraindo o coeficiente angular da reta formada. Dados experimentais revelaram uma área superficial de  $0,30 \text{ cm}^2$  para o ECV/OGR e de  $0,14 \text{ cm}^2$  de área para o ECV. Portanto, uma relação de área 2,14 vezes maior para o ECV/OGR em relação ao ECV. Na Tabela 5 temos o comparativo entre a área do sensor proposto neste estudo e outros sensores encontrados na literatura.



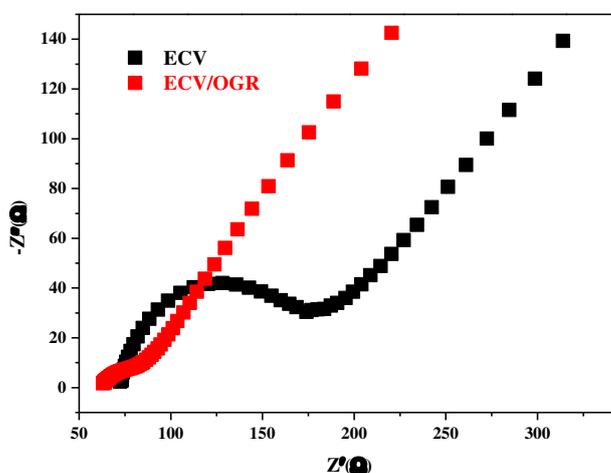
**Figura 6** - Efeito da velocidade de varredura usando a técnica de voltametria cíclica para o  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $1 \times 10^{-3}$   $\text{mol}.\text{L}^{-1}$  em solução de  $\text{KCl}$   $0,5 \text{ mol}.\text{L}^{-1}$  e gráfico de dependência linear das correntes de pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura: (A) ECV; (B) ECV/OGR.

**Tabela 5**- Comparativo entre as áreas do sensor ECV/OGR e outros sensores encontrados na literatura

Eletrodo	Área ativa modif. ( $\text{cm}^2$ )	Área ativa lisa ( $\text{cm}^2$ )	Aumento de área ( $\text{cm}^2$ )	Referência
ECV/OGR	0,30	0,140	0,160	Este trabalho
MWNT	0,18	0,064	0,120	(PATINO et al., 2017)
GrNPs/GCE	0,123	0,067	0,056	(RODSUD & LIMBUT, 2019)
ECV/OGR	0,10	0,070	0,030	(DU et al., 2011)
EMGr	0,215	0,140	0,075	(EL-SHAL et al., 2019)

ECV=eletrodo de carbono vítreo; NPs= nanoplaquetas; GR=grafeno; EM= eletrodo modificado.

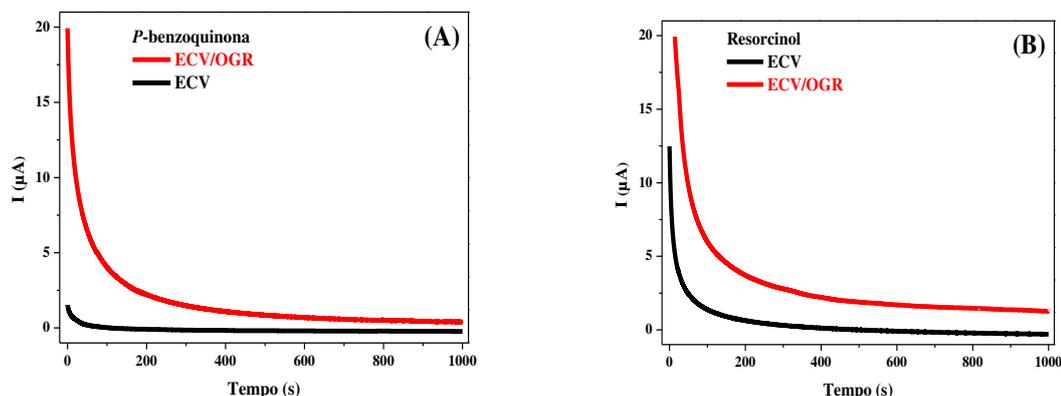
O ECV/OGR apresentou área superficial ativa superior a outros sensores baseados em materiais carbonáceos encontrados na literatura, evidenciando uma melhor atividade catalítica. Objetivando obter informações adicionais sobre as características interfaciais do ECV/OGR, foram realizados estudos empregando espectroscopia de impedância eletroquímica. A Figura 7 exibe Gráficos de Nyquist referentes aos estudos de impedância eletroquímica realizados em solução de KCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , contendo  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , sob o potencial de  $+0,21 \text{ V}$ , que é o potencial de meia onda do pico anódico para o par redox  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  em solução de KCl em voltametria cíclica para os eletrodos ECV e ECV/OGR.



**Figura 7-** Gráficos de Nyquist obtidos para ECV (preto) e o ECV/OGR (vermelho) em solução de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  em solução de KCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Condições experimentais: faixa de frequência ( $1 \times 10^5$  a  $0,1 \text{ H z}$ ), amplitude ( $0,01 \text{ V}$ ) e frequência por década ( $10$ ).

Os espectros de impedância (Figura 7), compreendem a um semicírculo e uma faixa linear. O semicírculo, na faixa de alta frequência, corresponde à cinética de controle do processo de transferência de carga. A parte linear, na faixa de baixas frequências, é atribuída ao controle de difusão (FERNANDES et al., 2011). O aumento ou diminuição do diâmetro do semicírculo está diretamente associado ao comportamento da superfície do eletrodo para a transferência de carga para o par redox na solução (GAYATHRI et al., 2014). O ECV/OGR apresenta um menor diâmetro de semicírculo ( $R_{ct} = 80 \Omega$ ) em relação ao ECV ( $R_{ct} = 175 \Omega$ ), sugerindo que a transferência de elétrons para a superfície do ECV/OGR possui uma menor resistência.

Os cronoamperogramas realizados para o ECV e para o ECV/OGR estão dispostos na Figura 8. Observa-se que nos primeiros cem segundos da curva, há um decréscimo exponencial na densidade de corrente, para em seguida, as curvas tornarem-se menos acentuadas, sugerindo uma certa estabilidade das correntes de picos no sistema.

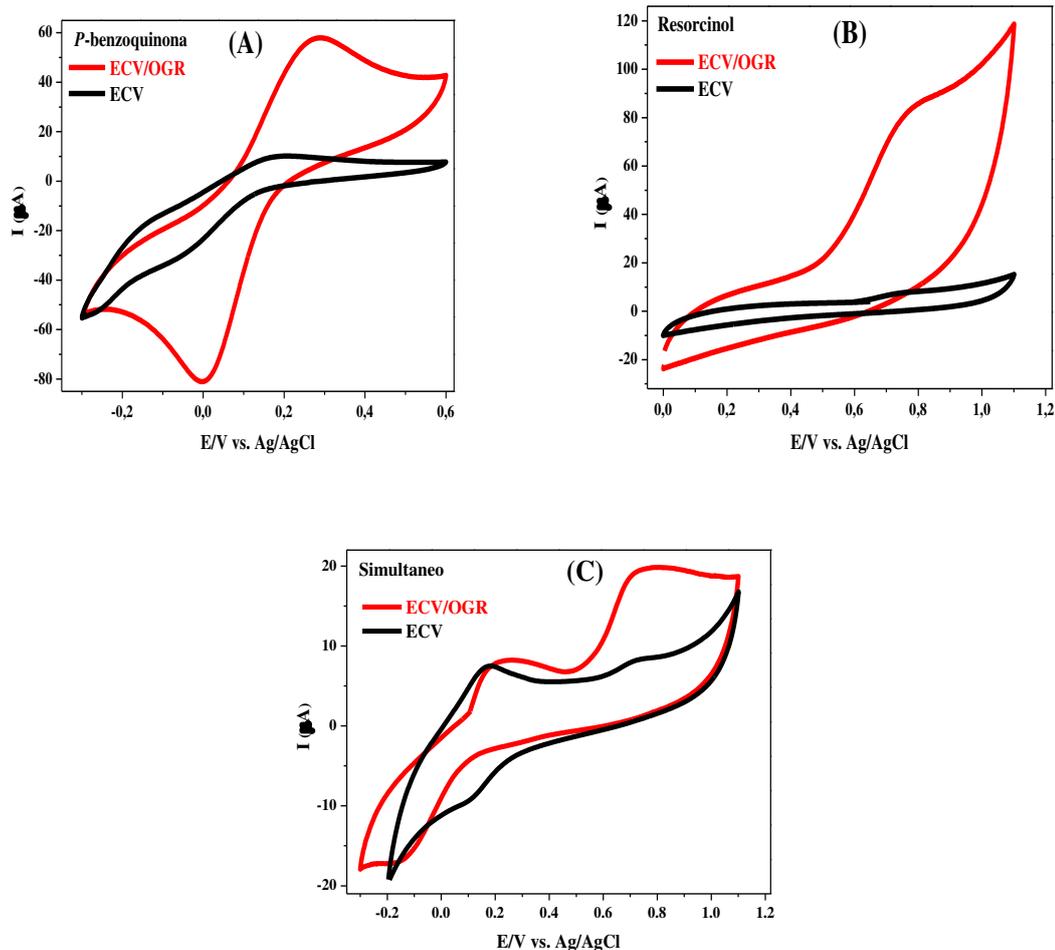


**Figura 8** - Curvas cronoamperométricas para o ECV e para o ECV/OGR obtidas em ES acetato, pH 6,0 (A) na presença de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de BQ, no potencial de 0,3 V, durante 1000 s; (B) na presença de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de RS, no potencial de 0,8 V, durante 1000 s.

As maiores densidades de corrente neste estudo foram obtidas para o eletrodo modificado, indicando que o ECV/OGR apresenta maior estabilidade em relação ao ECV, além de uma melhor atividade catalítica (PROFETI et al., 2005).

#### 4.2 Estudo voltamétrico da P-benzoquinona e do Resorcinol para o ECV/OGR

Foram investigados via voltametria cíclica os processos redox da BQ e do RS utilizando o eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido (ECV/OGR) para a p-benzoquinona e resorcinol. Os resultados se encontram na Figura 9.



**Figura 9** - Voltamogramas cíclicos realizados com os eletrodos ECV (vermelho) e ECV/OGR (preto). Condições: velocidade de varredura:  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; eletrólito suporte: tampão acetato  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 6,0; contendo  $0,3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de, (A) BQ; (B) RS; (C) BQ e RS simultaneamente.

Na Figura 9 (A), o pico em  $0,0 \text{ V}$  é atribuído à redução da BQ para Hidroquinona, enquanto que o pico em  $0,28 \text{ V}$  é atribuído a oxidação da Hidroquinona a BQ novamente. (WANG et al., 2010; NAIK & SWAMY, 2018; ENACHE & OLIVEIRA-BRETT, 2011) O pico observado em aproximadamente  $0,8 \text{ V}$  na Figura 9 (B), deve-se a oxidação do RS. Como visto, o RS não apresenta um pico reverso (redução) (NASR et al., 2005; SILVA et al., 2018). Quando é feita a análise simultânea dos compostos (Figura 9 (C)), observa-se um pequeno deslocamento dos picos, o RS se desloca de  $0,8 \text{ V}$  para  $0,75 \text{ V}$ , enquanto que a BQ se desloca de  $0,28 \text{ V}$  para  $0,21 \text{ V}$  (pico de oxidação), além de  $0,0 \text{ V}$  para  $0,16 \text{ V}$  (pico de redução). Como visto, podemos assumir que tais deslocamentos não são significativos ao ponto de impedir a

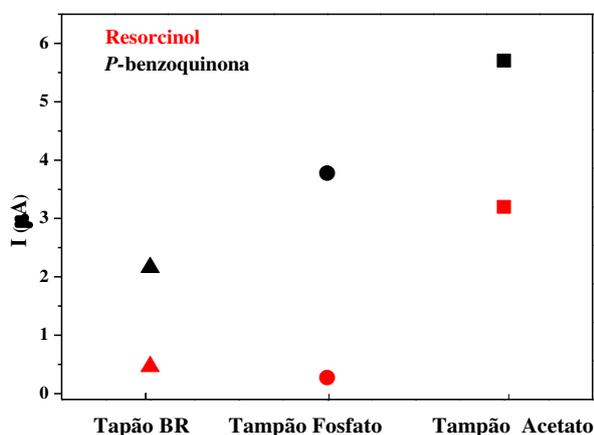
análise simultânea dos analitos em questão. Em outros termos, admite-se a possibilidade de análise simultânea de BQ e RS com o ECV/OGR.

### 4.3 Avaliação dos parâmetros experimentais e operacionais via onda quadrada

#### 4.3.1 Estudo do eletrólito de suporte (ES)

A grande importância do eletrólito de suporte (ES) em eletroquímica consiste no fato deste ser responsável por aumentar a condutividade da solução, de modo a equilibrar a carga na medida em que a transferência de elétrons ocorre nos eletrodos. Na prática é necessária uma elevada concentração de ES em relação à concentração do analito para eliminar a resistência da transferência de carga. Um bom eletrólito suporte possui algumas características peculiares: a) Elevada solubilidade no solvente escolhido; b) Estabilidade química e eletroquímica nas condições do experimento; c) Possibilidade de purificação (ELGRISHI et al., 2018).

A Figura 10 mostra o estudo dos eletrólitos, feito através de SWV, com  $1,2 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> de BQ e RS em tampão acetato, tampão BR e tampão fosfato.



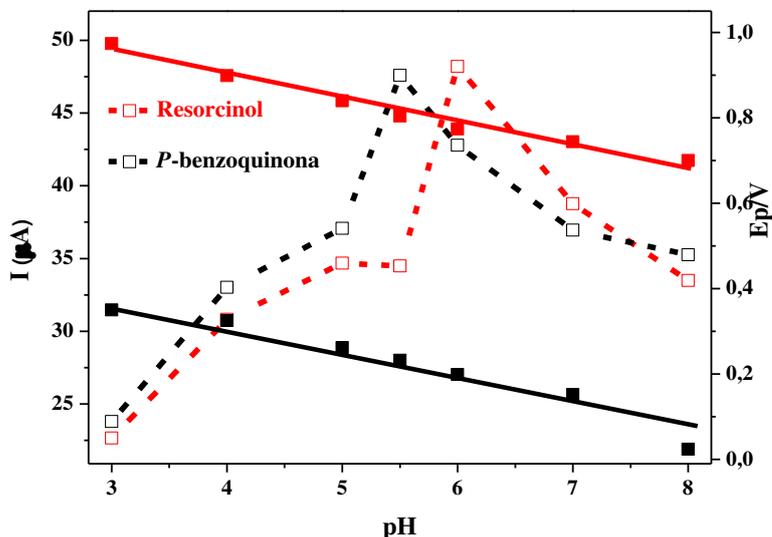
**Figura 10** - Resposta da corrente de pico para diferentes tampões (acetato, Britton-Robinson (BR) e fosfato), todos na concentração  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e pH 7,0, na presença de  $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  de BQ e RS, usando o eletrodo ECV/OGR.

O eletrólito de suporte é o responsável por manter constante e alta a condutividade da solução. Segundo o estudo apresentado, o ES que apresentou a maior corrente de pico para os

dois analitos foi o tampão acetato. Portanto, este tampão foi escolhido para os estudos posteriores.

#### 4.3.2 Influência do pH

A mudança ou variação da concentração hidrogeniônica do sistema pode deslocar os valores de potencial de pico e ainda alterar as magnitudes de corrente de pico, dependendo do tipo de sistema redox estudado. Na Figura 11 observa-se a influência do pH sobre a resposta voltamétrica para oxidação de BQ e RS, através da técnica de SWV em tampão acetato.



**Figura 11** – Estudo da variação do pH realizado em tampão acetado  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , contendo  $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  de BQ (preto) e RS (vermelho). (--) Resposta da corrente de pico da BQ e RS em função da variação do pH. (–) Resposta do potencial de pico em função da variação do pH.

Os resultados mostraram que o potencial de pico de BQ e RS deslocam para potenciais menos positivos com o aumento no valor de pH, conforme visto na Figura 11, tal comportamento é esperado para espécies eletroativas que obedecem a equação de Nernst (BARD & FAULKNER, 2001), uma vez que o aumento de pH implica na redução de íons  $\text{H}^+$ , portanto, reduzindo a corrente de pico.

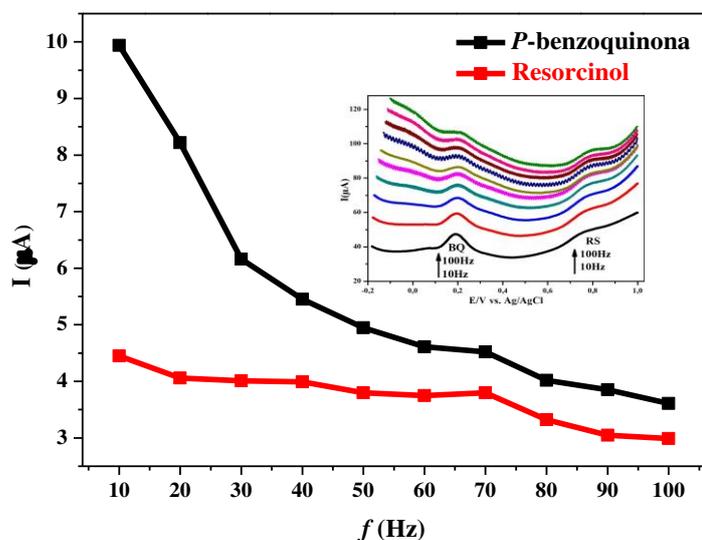
A equação da regressão linear obtida foi:  $E_p = 1,12 - 0,0543\text{pH}$  e  $E_p = 0,57 - 0,0632\text{pH}$ , para BQ e RS, respectivamente. A razão próton/elétron ( $\text{H}^+ / e^-$ ) calculada foi de 1,08 para a BQ e 0,94 para o RS, sendo ambas, portanto, próximas a 1, o que indica que prótons e elétrons participam igualmente na reação redox da BQ e do RS.

A intensidade da corrente obtida através dos voltamogramas, pela transferência de elétrons durante um processo de oxirredução, tem relação com a concentração das espécies eletroativas presentes na interface do eletrodo e também na célula eletroquímica. A BQ apresentou uma maior corrente de pico em pH 5,5 e a segunda maior corrente de pico em pH 6,0 (Figura 11), enquanto o RS apresentou a maior corrente de pico em pH 6,0. Portanto, o pH 6,0 foi o valor escolhido para as análises posteriores, haja vista que se trata de um estudo simultâneo dos dois compostos.

#### 4.3.3 Frequência de aplicação dos pulsos de potencial

A frequência de aplicação dos pulsos de potencial é uma das variáveis mais importantes na SWV, haja vista que, se a concentração é mantida constante, é a frequência que determina a intensidade dos sinais e, por conseguinte, a sensibilidade obtida nas análises.

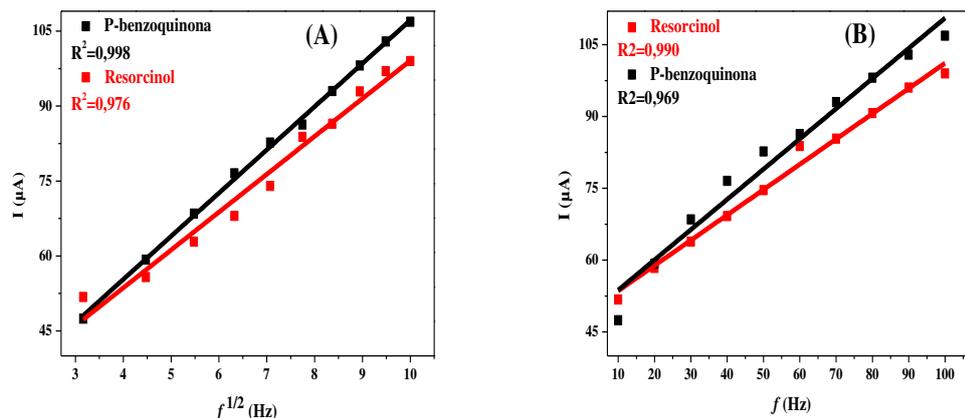
Em sistemas reversíveis, há uma relação linear entre a corrente de pico e a raiz quadrada da frequência, podendo surgir pequenos desvios da linearidade quando se trabalha com valores de frequência maiores que 1000 Hz. Isso ocorre devido à resistência da própria solução a uma velocidade de varredura tão elevada. Nos sistemas nos quais as reações são totalmente irreversíveis, há uma menor contribuição da corrente inversa, portanto, o valor da corrente resultante é praticamente o valor da corrente direta, o que resulta em uma corrente de pico até cinco vezes menor que a corrente de pico obtida em um sistema reversível (SOUZA et al., 2003). A Figura 12 traz o estudo da frequência de aplicação dos pulsos de potencial, com variação da frequência entre 10 e 100 Hz, com a amplitude e salto de potencial fixos em 50 e 2 mV, respectivamente



**Figura 12** – Estudo da influência da frequência. Condições: Eletrólito suporte: tampão acetato 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, pH 6,0; amplitude: 50 mV, salto de potencial: 2 mV, [BQ] = [RS]= 1,2x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Figura inserida: Modo de varredura voltamétrica: onda quadrada; Frequência: 10 a 100 Hz.

A análise da Figura 12 denota que com o aumento da frequência, ocorre um aumento na intensidade da corrente de pico, e após 30 Hz, os voltamogramas começam a apresentar ruídos. Deste modo, a frequência escolhida para estudos posteriores foi a de 10 Hz, por ser a que se obteve o melhor perfil voltamétrico, com maior tamanho de onda de pico (levando-se em consideração apenas o tamanho da onda de pico, feito através da linha de base) para os dois analitos, conforme ilustra a Figura 12, além de não apresentar ruídos.

Em sistemas reversíveis, a intensidade da corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da frequência. Neste caso a reversibilidade é justificada pela adsorção física de produtos e/ou reagentes na superfície do eletrodo. Já para sistemas irreversíveis, o processo adsorptivo das espécies é controlado e a corrente de pico apresenta uma relação linear com a frequência (SOUZA et al., 2003; CABRAL et al., 2003).



**Figura 13** - Estudo da corrente de pico em função: (A) da raiz quadrada da frequência; (B) da frequência para BQ (preto) e RS (vermelho) (Dados extraídos da Figura 12).

Na Figura 13 (A) observa-se uma relação linear entre a intensidade de corrente de pico com a raiz quadrada da frequência para a BQ com  $R^2=0,998$ , sugerindo que o mecanismo redox da BQ é reversível e que o processo predominante no transporte de massa na superfície do eletrodo ECV/OGR é adsorção física. O RS exibiu um comportamento redox diferente da BQ, apresentando uma linearidade entre a intensidade da corrente de pico e a variação da frequência, conforme Figura 13 (B), com  $R^2=0,990$ . Supõe-se, portanto, que a oxidação do resorcinol é um processo irreversível (SILVA et al., 2018).

A relação entre os potenciais de pico e a variação da frequência, é de suma importância, uma vez que, com estes dados é possível obter informações sobre o número de elétrons envolvidos no processo redox e, até mesmo, do coeficiente de transferência eletrônica. Para reações reversíveis, não simétricas, nas quais o coeficiente de transferência de carga ( $\alpha$ )  $\neq 0,5$ , o potencial de pico apresenta uma relação linear com o logaritmo da frequência, para adsorção do reagente na superfície do eletrodo, com uma inclinação dada pela Equação 2. Já para reações redox totalmente irreversíveis, também existe uma relação linear entre o potencial de pico e o logaritmo da frequência, porém com uma inclinação dada pela Equação 3 (SOUZA et al., 2003; BARD & FAULKNER, 2001; CABRAL et al., 2003). A Figura 14 ilustra o comportamento do potencial de pico da BQ (A) e do RS (B) em função do logaritmo da frequência.

$$\frac{\Delta E_p}{\Delta \log(f)} = \frac{-2,3 \cdot R \cdot T}{2nF} \quad \text{Equação (2)}$$

$$\frac{\Delta E_p}{\Delta \log(f)} = \frac{-2,3.R.T}{\alpha n F} \quad (3) \quad \text{Equação}$$

Onde:

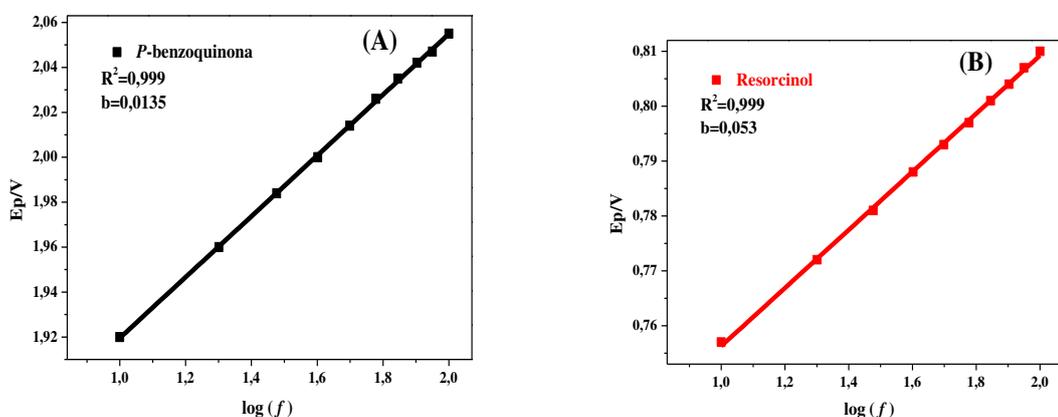
F – é a constante de Faraday ( $J.V^{-1}.mol^{-1}$ )

R – é a constante dos gases ( $J.K^{-1}.mol^{-1}$ )

T – é a temperatura (K)

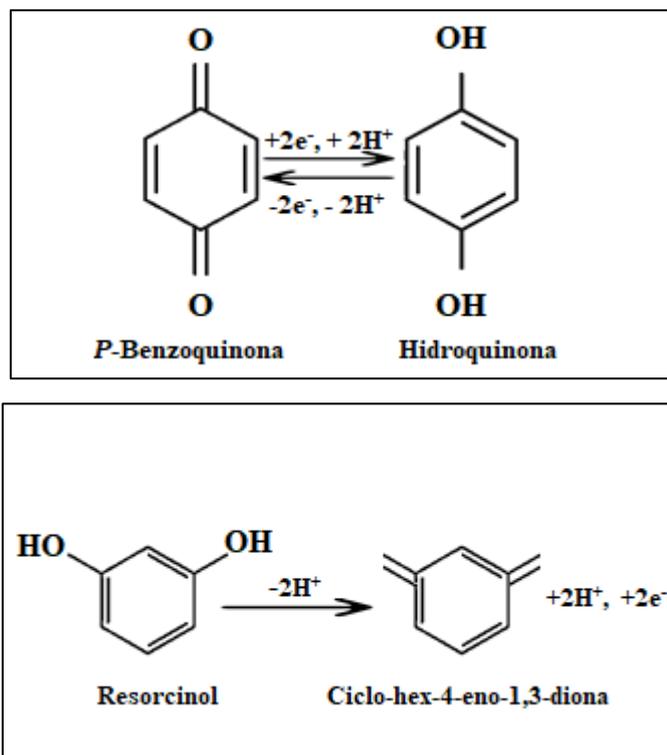
n – é o número de elétrons envolvido na reação eletródica;

$\alpha$  – é o coeficiente de transferência de carga = 0,5.



**Figura 14** - Estudo do potencial de pico em função do log da frequência para (A) BQ e (B) RS.

A partir da relação de  $E_p$  versus  $\log(f)$  e de posse dos coeficientes angulares das retas obtidas, é possível determinar o quantitativo de elétrons envolvidos durante o processo redox, sabe-se portanto, que para ambos os compostos a razão próton/elétron ( $H^+ / e^-$ ) = 1 (vide Figura 11). Dados experimentais revelaram que 2 elétrons participam deste processo redox para a BQ (conforme equação 2), assim como para o RS que também têm 2 elétrons envolvidos neste processo (conforme equação 3). Estes resultados estão de acordo com os mecanismos propostos na literatura, os quais são apresentados na Figura 15 (ENACHE & OLIVEIRA-BRETT, 2011; DU et al., 2011; SILVA et al., 2018; NAIK & SWAMY, 2018).



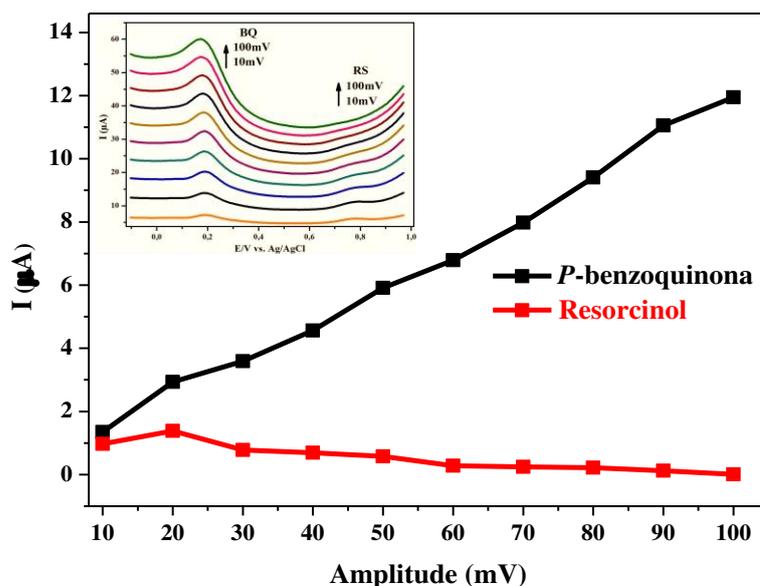
**Figura 15** - Reação de oxidação da *P*-benzoquinona e do Resorcinol

Termodinamicamente, o RS apresenta uma energia HOMO menor e valores de potenciais de ionização mais altos que a BQ, indicando que a oxidação do RS é menos efetiva do que a BQ. A reação de oxidação do resorcinol considera a geração de uma quinona, produto de considerável instabilidade tal que é formado um filme polimérico na superfície do eletrodo. Este filme é termodinamicamente estável de modo a inviabilizar o processo de redução do RS. Outro fator importante que justifica a reversibilidade do processo redox para a primeira reação consiste no fato da hidroquinona, produto da oxidação da BQ, possuir o anel aromático ativado devido a presença dos grupos -OH ativadores nas posições *orto* e *para*, permitindo a ativação de todos os carbonos adjacentes ao grupo cetônico facilitando a reversibilidade do processo redox (NASR et al., 2005). Contudo, para o ciclo-hex-4-eno-1,3-diona, produto da reação do RS, nem todos os carbonos são ativados. Portanto, não é observado pico de redução após o processo de oxidação do RS (NASR et al., 2005; SILVA et al., 2018).

#### 4.3.4 Efeito da amplitude sobre a resposta analítica

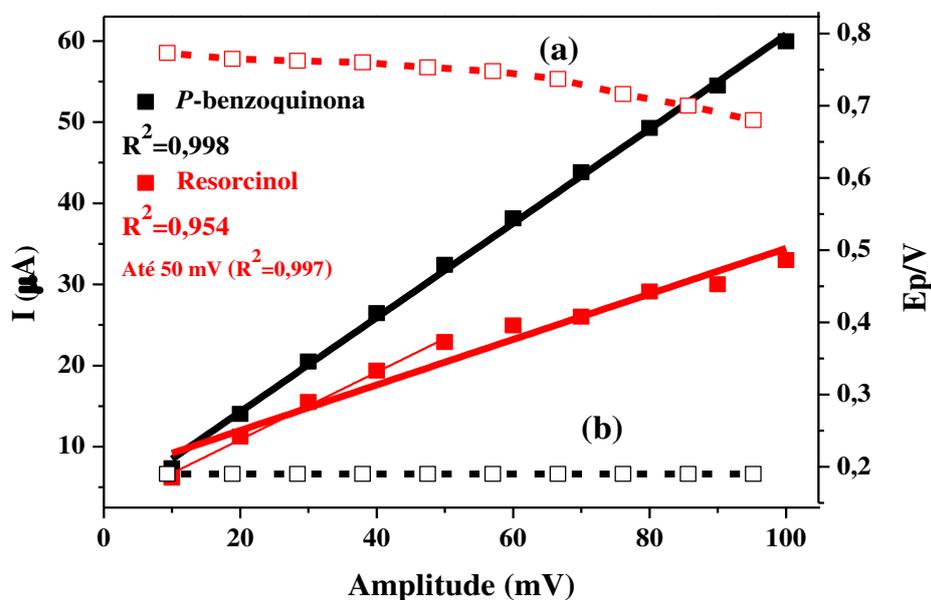
A variação da amplitude de pulsos de potencial serve para uma avaliação do tipo de processo redox envolvido, já que para sistemas totalmente irreversíveis o aumento da amplitude pode provocar mudanças significativas nas larguras de meia-altura dos voltamogramas. O aumento da amplitude também pode provocar aumento da corrente de pico e deslocar os valores de potenciais de pico. Entretanto, para processos reversíveis ou quase-reversíveis, o aumento da amplitude praticamente não desloca o potencial de pico. Assim, a análise do intervalo de linearidade da corrente de pico com a amplitude dos pulsos de potencial é muito importante para aplicações analíticas (SOUZA et al., 2003; PEDROSA et al., 2003; CABRAL et al., 2003).

A BQ apresentou o maior tamanho de onda de pico (levando-se em consideração apenas o tamanho da onda de pico, feito através da linha de base) na amplitude de 100 mV. Já o RS exibiu um comportamento contrário, tendo a sua maior onda de pico na amplitude de 20 mV e a menor em 100 mV. Este comportamento está de acordo com a literatura, pois para sistemas irreversíveis, a largura de meia-onda se mantém constante para amplitudes maiores que 20 mV (CABRAL et al., 2003; PEDROSA et al., 2003). Escolheu-se, portanto, a amplitude de 20 mV para o estudo simultâneo dos analitos. A Figura 16 exibe o estudo da amplitude, com salto de potencial e frequência fixos em 2 mV e 10 Hz, respectivamente e variação da amplitude entre 10 e 100 mV para BQ e RS.



**Figura 16** - Estudo da amplitude sobre a resposta dos analitos. Condições: Tampão: acetato 0,1 mol.L<sup>-1</sup>; pH: 6,0, [BQ] = [RS] = 1,2x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>; frequência: 10 Hz; salto de potencial: 2 mV; amplitude: 10 a100 mV; Figura inserida: voltamogramas no modo SWV para determinação simultaneamente de BQ e RS.

O estudo da relação entre a amplitude e o potencial, evidenciou que o aumento da amplitude provocou um deslocamento dos potenciais do RS para valores menos positivos, vide inserção (a) da Figura 17, enquanto que para a BQ, o potencial permaneceu praticamente constante (inserção (b) da Figura 17). Para sistemas irreversíveis, o aumento da amplitude desloca os valores de potenciais de pico. Porém, para sistemas reversíveis, o aumento da amplitude praticamente não desloca o potencial de pico (SOUZA et al., 2003; PEDROSA et al., 2003; CABRAL et al., 2003). Portanto, o estudo sugere que o processo redox do RS é um sistema irreversível, enquanto que o processo redox da BQ é um sistema reversível.

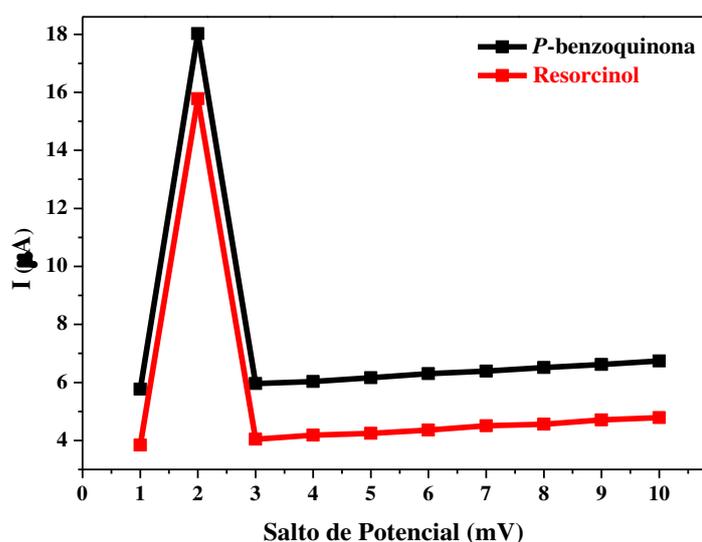


**Figura 17** – Estudo da amplitude realizado em tampão acetado 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, contendo 1,2x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> de BQ (preto) e RS (vermelho). (→) Corrente de pico em função da amplitude e (→) Potencial em função da amplitude.

O estudo da relação entre a corrente de pico em função da variação na amplitude (Figura 17), mostrou um aumento linear até amplitude de 100 mV, para a BQ. Para o RS esse aumento linear foi só até 50 mV, após este valor, o aumento da amplitude não apresenta mais linearidade. Este comportamento está de acordo com a teoria da SWV para sistemas totalmente irreversíveis com a espécie adsorvida na superfície do eletrodo (SOUZA et al., 2003; PEDROSA et al., 2003; CABRAL et al., 2003).

#### 4.3.5 Estudo do salto de potencial

O salto de potencial é um parâmetro importante na SWV, uma vez que o aumento do valor de incremento de varredura pode aumentar o sinal obtido e, com isso, melhorar a sensibilidade do método. Isto ocorre porque para a SWV a velocidade efetiva é o resultado do produto da frequência pelo incremento de varredura (PEDROSA et al., 2003; CABRAL et al., 2003). Na Figura 18 observa-se o estudo do salto de potencial para BQ e RS, com frequência e amplitude fixos em 10 Hz e 20 mV, respectivamente e salto de potencial variado entre 1 e 10 mV.

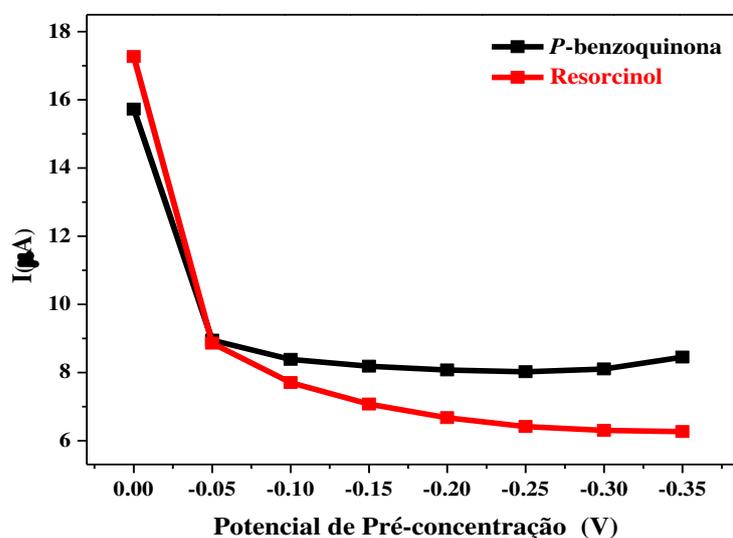


**Figura 18** - Corrente de pico em função do salto de potencial. Condições: Eletrólito suporte: tampão acetato 0,1 mol.L<sup>-1</sup>; pH: 6,0; amplitude: 20 mV; frequência: 10 Hz; amplitude: 20 mV; [BQ (preto)]=[RS (vermelho)]=1,2x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>; Salto de potencial: 1 a 10 mV.

O aumento do incremento de potencial, teoricamente, deveria aumentar a sensibilidade e conseqüentemente o sinal obtido, porém, o estudo do salto de potencial exposto demonstrou que a melhor corrente de pico e também o maior tamanho de onda de pico (levando-se em consideração apenas o tamanho da onda de pico, feito através da linha de base) para ambos os analitos foi em 2 mV. Assim sendo, este foi o escolhido para o estudo simultâneo dos compostos BQ e RS.

#### 4.3.6 Condições (tempo e potencial) de pré-concentração dos analitos

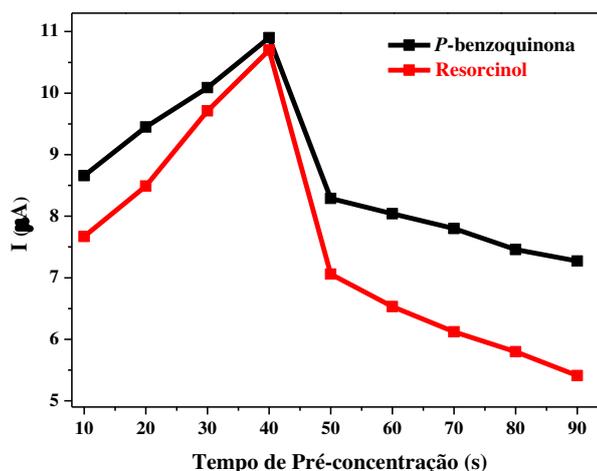
O estudo de pré-concentração tem o objetivo de aperfeiçoar ainda mais o sinal analítico através da pré-concentração dos analitos na superfície do eletrodo. A Figura 19 mostra os voltamogramas de SWV referentes ao estudo do potencial de deposição de pré-concentração para BQ e RS, com tempo de deposição fixo em 30 s e potencial de deposição variado em 0,5 V, num intervalo de -35 a 0 V.



**Figura 19** - Corrente de pico em função do potencial de pré-concentração dos analitos. Condições: Eletrólito suporte: tampão acetato 0,1 mol.L<sup>-1</sup>; pH: 6,0;  $t_{(deposição)}$ : 30s; amplitude: 20 mV; frequência: 10 Hz; [BQ (preto)]=[RS (vermelho)]= 1,2x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>; potencial de pré-concentração: -0,35 a 0 V. Figura inserida: voltamogramas no modo SWV para determinação simultânea de BQ e RS.

Observa-se que a intensidade da corrente de pico aumenta significativamente no potencial de 0,0 V tanto para BQ quanto para o RS. O potencial de deposição escolhido para estudos posteriores foi de 0,0 V, por apresentar uma maior onda de pico para ambos os analitos estudados.

Na Figura 20, observa-se o estudo do tempo de pré-concentração, com potencial de deposição de pré-concentração fixo em 0,0 V e tempo de pré-concentração variando entre 10 a 90 s.

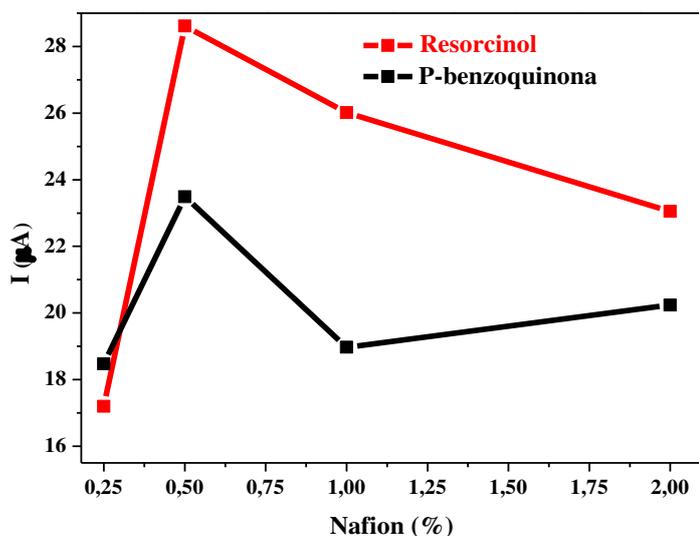


**Figura 20** - Corrente de pico em função do tempo de pré-concentração [ $t_{\text{deposição}}$ ]. Condições: Eletrólito suporte: tampão acetato  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ; pH: 6,0; amplitude: 20 mV; frequência: 10 Hz; potencial de pré-concentração: 0,0 V; [BQ (preto)] = [RS (vermelho)] =  $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; Tempo de pré-concentração: 10 a 90 s. Figura inserida: voltamogramas no modo SWV para determinação simultânea de BQ e RS.

A maior onda de pico (levando-se em consideração apenas o tamanho da onda de pico, feito através da linha de base) para os dois analitos foi no tempo de pré-concentração de 40 s. Portanto, o tempo de pré-concentração escolhido para estudos posteriores foi de 40 s.

#### 4.3.7 Estudo da porcentagem de Nafion® no preparo da nanopartícula de grafeno

O Nafion® é um dos ionômeros sulfonados mais utilizado. É um polímero de troca iônica perfluorosulfonado, higroscópico, sendo encontrado comercialmente na forma de filmes ou em solução hidroalcolica (5% m/m em álcoois de baixa massa molar com 10% de água) (PINHEIRO & RAIMUNDO, 2005). O Nafion® possui diversas propriedades, tais como estabilidade química, mecânica e térmica, seletividade de cátion bem como alta condutividade. Portanto, tem amplas aplicações em células combustíveis e em biosensores (SUN & OKADA, 2000). A Figura 21 ilustra a resposta de corrente para a BQ e o RS em função da variação da concentração de Nafion® (0,25%, 0,5%, 1% e 2%) adicionada no preparo da modificação na superfície do ECV/OGR.

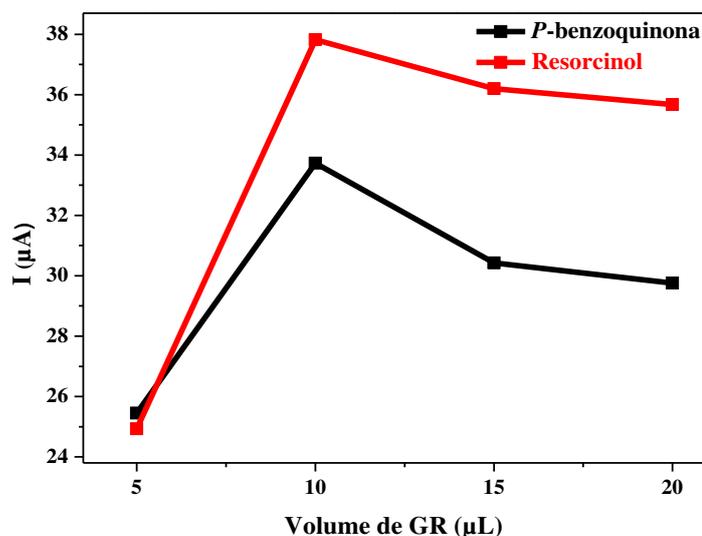


**Figura 21** - Corrente de pico em função da concentração de Nafion® no preparo da nanopartícula de grafeno. Condições: realizado em ES acetato 0,1 mol.L<sup>-1</sup>; pH 6,0; amplitude 20 mV; frequência 10 Hz;  $t_{(\text{deposição})}$  40 s; potencial de pré-concentração 0,0 V; contendo  $1,2 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> de BQ (preto) e RS (vermelho).

De acordo com o estudo ilustrado na Figura 21 é possível observar que a melhor resposta de corrente para ambos os analitos é obtida quando se utiliza a concentração de 0,5% de Nafion® no preparo da nanopartícula de grafeno.

#### 4.3.8 Estudo do volume da nanopartícula de grafeno na superfície do eletrodo

Após ser gotejado na superfície do ECV, o nanocompósito de óxido de grafeno reduzido sofre evaporação, o que pode ocasionar em uma distribuição não homogênea do nanocompósito na superfície do eletrodo, prejudicando a reprodutibilidade. Por isso, o estudo do volume da nanopartícula de grafeno gotejada na superfície do ECV é de suma relevância para uma boa reprodutibilidade do sensor. A Figura 22 mostra o estudo referente ao efeito da quantidade da nanopartícula de grafeno gotejada na superfície do eletrodo de carbono vítreo. Os resultados demonstraram que os tamanhos das ondas de pico aumentaram tanto para a BQ quanto para o RS quando o volume nanopartícula de grafeno foi de 10 µL. Portanto, de acordo com os resultados apresentados, a quantidade de 10 µL de nanopartícula de OGR foi a escolhida para ser gotejada na superfície do eletrodo de carbono vítreo para a obtenção da curva analítica. A Tabela 6 abrange todos os parâmetros otimizados para o sistema estudado.



**Figura 22** - Corrente de pico em função da quantidade (volume) do filme de grafeno ( $[GR]=3\text{g.L}^{-1}$ ) na superfície do eletrodo de carbono vítreo (ECV). Condições: Eletrólito suporte: tampão acetato  $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ ; pH 6,0; amplitude: 20 mV; frequência: 10 Hz;  $t_{\text{(deposição)}}$ ; 40 s; potencial de pré-concentração: 0,0 V;  $[BQ\text{ (preto)}]=[RS\text{ (vermelho)}]=1,2\times 10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$ . Figura inserida: voltamogramas no modo SWV para determinação simultânea de BQ e RS.

**Tabela 6** - Parâmetros avaliados e otimizados para a técnica de onda quadrada

Parâmetros	Intervalo estudado	Valor escolhido
Frequência (Hz)	10 – 100	10
Amplitude (mV)	10 – 100	20
Salto de Potencial (mV)	1 – 10	2
Potencial de Pré-tratamento (V)	-35 – 0,0	0,0
Tempo de Pré-tratamento (s)	10 – 90	40
Teor de Nafion® (%)	0,25 – 2	0,5
Volume do nanocompósito OGR (µL)	5 – 20	10

Fonte: a autora

#### 4.4 Validação do procedimento analítico e aplicação em amostras reais

Para a validação do procedimento analítico foram realizados estudos estatísticos e sobre a interferência de outras substâncias. O tratamento estatístico de dados tem como principal objetivo a validação do método, com vistas a confirmar o seu desempenho em uma determinada aplicação analítica.

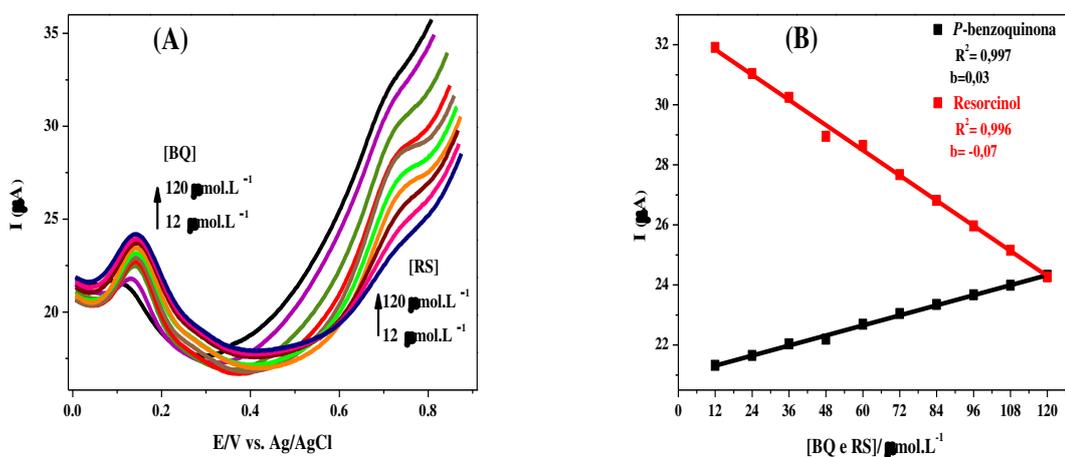
Os parâmetros considerados no presente estudo para avaliar a precisão, exatidão e sensibilidade do método foram os seguintes: repetibilidade, precisão intermediária, seletividade, limite de detecção, limite de quantificação, e faixa de linearidade. (ICH, 1995, INMETRO, 2010).

#### 4.4.1 Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

Os voltamogramas ilustrados na Figura 23 (A) exibem o comportamento da corrente de pico em função do potencial em diferentes concentrações para os analitos BQ e RS, simultaneamente. A diminuição da corrente de pico do RS pode ser justificada pela formação de polímero na superfície do eletrodo (NASR et al., 2005; SILVA et al., 2018). As curvas analíticas ilustradas na Figura 23 (B) demonstra uma relação linear entre a corrente de pico anódica e a variação da concentração dos dois analitos. A dependência linear das correntes de pico com a concentração dos analitos em solução mostrou que a curva analítica para a BQ e o RS sobre a superfície do ECV/OGR pode ser expressa pelas Equações matemáticas:

$$I_p = 20,98(\pm 0,03849) + 0,03(\pm 0,00052) \times [BQ](\mu\text{mol.L}^{-1}) \quad \text{Equação (4)}$$

$$I_p = 32,69(\pm 0,10306) - 0,07(\pm 0,00138) \times [RS](\mu\text{mol.L}^{-1}) \quad \text{Equação (5)}$$



**Figura 23** – Estudo da concentração com todos os parâmetros otimizados (ES: tampão acetato 0,1 mol.L<sup>-1</sup>; pH 6,0; amplitude: 20 mV; frequência: 10 Hz; t<sub>(deposição)</sub>: 40 s; potencial de pré-concentração: 0,0 V; salto de potencial: 2mV; ECV/OGR com 10uL do nanocompósito OGR na superfície). (A) Voltamogramas SWV para determinação simultânea de BQ e RS na faixa de 12 a 120 µmol.L<sup>-1</sup>; (B) Curva analítica (I<sub>p</sub> x [BQ e RS]).

Os parâmetros limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) foram obtidos de acordo com as Equações 6 e 7, respectivamente (CURRIE, 1999, GAN et al., 2013; INMETRO, 2010).

$$LD = \frac{3. \sigma}{s} \quad \text{Equação (6)}$$

$$LQ = \frac{10. \sigma}{s} \quad \text{Equação (7)}$$

Onde:

$\sigma$  – é o desvio padrão da média de medida dos brancos nos potenciais equivalentes àqueles dos picos dos analitos;

$s$  – é o coeficiente angular obtido na curva analítica.

Os valores encontrados referentes ao LD foram de 0,37  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  e 0,81  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  para BQ e RS, respectivamente. Enquanto que o limite de quantificação (LQ) encontrado para BQ foi de 1,23  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  e para RS foi de 2,71  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ . Estes valores foram determinados utilizando o desvio padrão do valor médio de 10 voltamogramas do branco, equivalendo a  $0,0037 \times 10^{-6}$  para a BQ e  $0,019 \times 10^{-6}$  para o RS. A Tabela 7 resume um comparativo do sensor estudado com outros sensores similares encontrados na literatura.

**Tabela 7** - Comparação do desempenho analítico do ECV/OGR com diferentes sensores eletroquímicos

Sensor	Analito	Técnica	LD ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	Ref
p-OGR	RS	DPV	2,62	-	(ZHANG, et al., 2015)
GR- Cht	RS	DPV	0,75	-	(YINA et al., 2011)
ECV/OGR	RS	SWV	0,81	2,71	Este trabalho
ECV/OGR	BQ	SWV	0,37	1,23	Este trabalho
GR-Cht	HQ	DPV	0,75	-	(YINA et al., 2011)
OG-PEDOT	HQ	DPV	1,60	-	(SI et al., 2012)
GR/CILE	HQ	DPV	1,80	-	(MA & ZHAO, 2012)

HQ= hidroquinona; ECV=eletrodo de carbono vítreo; GR= grafeno; p= poroso; VVL= Voltametria de varredura linear; SWV= Voltametria de onda quadrada; DPV= voltametria de pulso diferencial; CILE= eletrodo de carbono liquido iônico; GO-PEDOT poli (3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com óxido de grafeno.

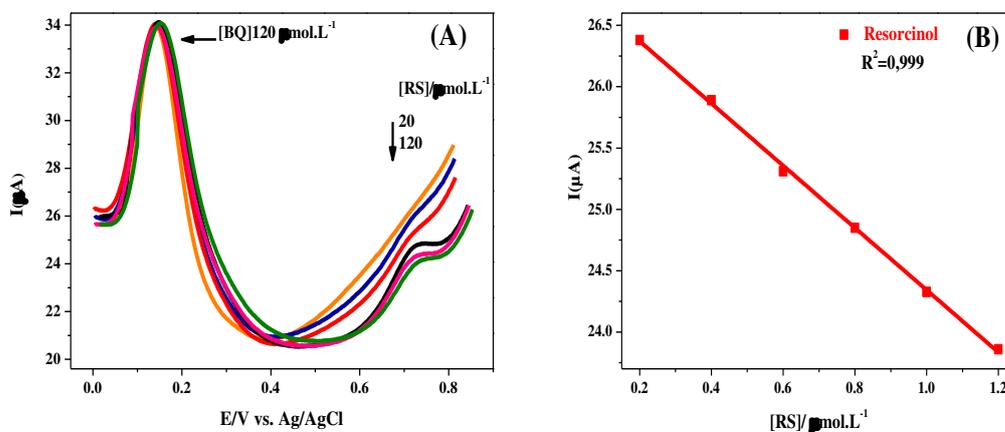
O ECV/OGR apresentou bons limites de quantificação e de detecção. Mesmo se tratando de um estudo simultâneo o ECV/OGR apresentou limites de detecção superior a outros eletrodos modificados com filmes baseados em grafeno para determinação de derivados de benzeno encontrados na literatura, enfatizando a relevância do sensor estudado.

#### 4.4.2 Interferência

A seletividade é avaliada por meio da análise do analito na presença de outras espécies que podem estar presentes na amostra e interferir na resposta dos analitos. Normalmente, as espécies interferentes podem incluir impurezas e componentes da matriz, entre outros. (ICH, 1995). Os interferentes podem aumentar ou reduzir o sinal, e a magnitude do efeito depende consideravelmente da concentração dos possíveis interferentes. A avaliação da seletividade envolve ensaios com padrões ou materiais de referência, amostras com e sem o analito, além da avaliação da capacidade de identificação do analito de interesse na presença de interferentes (INMETRO, 2010).

##### 4.4.2.1 Estudo de Interferência entre os analitos

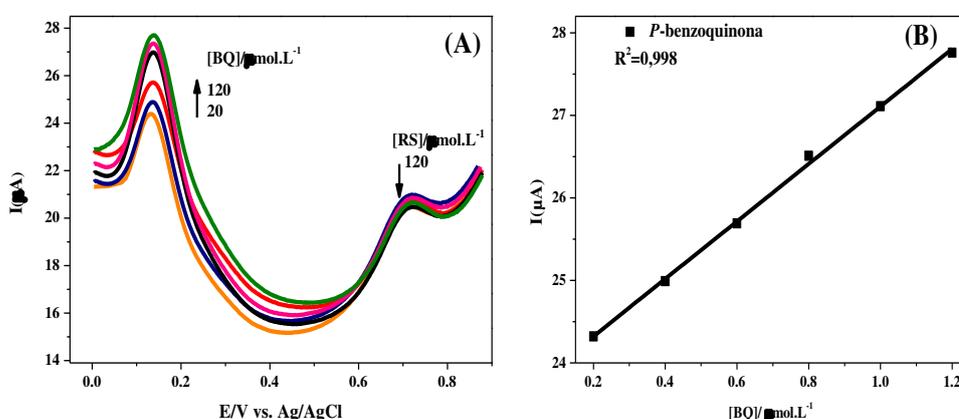
O primeiro estudo realizado foi o da interferência de um analito sobre o outro. Para avaliar a interferência do RS sobre a resposta da BQ, foram realizados estudos no sentido de quantificar simultaneamente esses analitos empregando seus processos de oxidação e redução.



**Figura 24** – Estudo de interferente com todos os parâmetros otimizados. (A) voltamogramas no modo SWV para determinação de RS na presença de  $[\text{BQ}] = 120 \mu\text{mol.L}^{-1}$  (interferente). (B) relação  $I_p \times [\text{RS}]$ . (Parâmetros: vide Fig. 23).

A Figura 24 (A) exibe os voltamogramas de SWV obtidos para o processo de oxidação de BQ e RS, com variação da concentração de RS na faixa de 20 a 120  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  na presença de 120  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  de BQ. A partir destes voltamogramas foi possível obter o gráfico que relaciona a corrente de pico anódica com a variação da concentração de RS (Figura 24 (B)), no qual pode-se observar uma relação linear entre estes dois parâmetros ( $R^2=0,998$ ), o que demonstra que a presença da BQ não afeta o processo de oxidação do RS e o aumento da concentração de RS não interfere na resposta do sensor para a BQ.

A Figura 25 (A) mostra o estudo de interferência da BQ sobre a resposta do RS, feita em SWV, com variação da concentração da BQ na faixa de 20 a 120  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ , na presença de 120  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  de RS. A partir destes voltamogramas foi possível obter o gráfico que relaciona a corrente de pico anódica com a variação da concentração de BQ (Figura 25 (B)), no qual pode-se observar uma relação linear entre estes dois parâmetros ( $R^2=0,999$ ), o que demonstra que a presença do RS não afeta o processo de oxidação da BQ e que o aumento da concentração da BQ não interfere na resposta do sensor para o RS. Pode-se inferir que o sensor estudado pode ser empregado para a análise simultânea do resorcinol e da *p*-benzoquinona.



**Figura 25** - Estudo de interferente com todos os parâmetros otimizados. (A) voltamogramas no modo SWV para determinação de BQ na presença de  $[\text{RS}] = 120 \mu\text{mol.L}^{-1}$  (interferente). (B) relação  $I_p \times [\text{BQ}]$ . (Parâmetros: vide Fig. 23).

Os resultados da Tabela 8 refere-se ao estudo de interferência da resposta de corrente de pico da BQ e do RS realizado na presença de outros compostos aromáticos BTEX-CC (solução mista contendo partes iguais de benzeno, tolueno, xileno e catecol), com variação

da concentração da solução de BTEX-CC na faixa de 20 a 120  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ , na presença de 120  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  de BQ e RS.

**Tabela 8-** Porcentagem de interferência (%) da variação da concentração da solução BTEX-CC com a corrente de pico ( $I_p$ ) da BQ e do RS.

Ip Analitos ( $\mu\text{A}$ )		[BTEX-CC] ( $\mu\text{mol}$ )	Interferência (%)	
BQ	RS		BQ	RS
8,99	3,84	0	0,00	0,00
8,99	3,84	20	0,00	0,00
9,01	3,71	40	0,22	3,40
9,32	3,58	60	3,67	6,77
9,66	3,31	80	7,45	13,80
9,43	3,12	100	4,89	18,75
9,52	3,09	120	5,89	19,53

Fonte: a autora

Observa-se que o RS apresentou um índice de interferência maior que a BQ. Isso justifica-se pelo fato de que o resorcinol e o catecol são isômeros posicionais. Portanto, até a concentração de 120  $\mu\text{mol}$  da solução de BTEX-CC, não há alteração significativa nas correntes de picos da BQ e do RS, evidenciando a boa seletividade do sensor para BQ e RS na presença de outros compostos que contêm anel aromático, inclusive, derivados de benzeno.

#### 4.4.3 Precisão

A precisão de um procedimento analítico expressa a proximidade da concordância (grau de dispersão) entre uma série de medidas obtidas a partir de amostragens múltiplas da mesma amostra homogênea sob as condições prescritas. A precisão pode ser considerada em três níveis: repetibilidade ou repetitividade, precisão intermediária e reprodutibilidade. A precisão de um procedimento analítico é geralmente expressa como a variância, desvio padrão ou coeficiente de variação de uma série de medições (RIBANI et al., 2004; ICH, 1995, INMETRO, 2010).

Repetibilidade ou repetitividade expressa a precisão sob as mesmas condições de operação durante um curto intervalo de tempo (ICH, 1995). Já a precisão intermediária

expressa variações dentro de laboratórios: temperaturas ambientais diferentes, analistas diferentes, equipamentos diferentes, etc (RIBANI et al., 2004; ICH, 1995; INMETRO, 2010). A Tabela 9 exibe os resultados do estudo de repetibilidade das medidas (dez varreduras seguidas em um curto intervalo de tempo) e repetibilidade no preparo do sensor ou precisão intermediária (preparando-se igualmente seis sensores em diferentes dias) para a BQ e para o RS.

**Tabela 9** - Avaliação da repetibilidade e da precisão intermediária do ECV/OGR.

<b>Repetibilidade</b>	<b>Média <math>I_{pc}</math> (<math>\mu A</math>)</b>	<b>DPR (%)</b>
BQ	22,95	0,10
RS	18,17	0,36
<b>Precisão intermediária</b>	<b>Média <math>I_{pc}</math> (<math>\mu A</math>)</b>	<b>DPR (%)</b>
BQ	22,77	0,12
RS	17,94	0,59

$N_1=10$ ;  $N_2=6$

Conforme pode ser observado na Tabela 9, não houve diferença significativa entre as correntes obtidas tanto para a BQ quanto para o RS. De acordo com os resultados apresentados, o sensor estudado apresentou DPR % menor que 5%, o que indica boa precisão. Nota-se, portanto, que o ECV/OGR apresenta boa repetibilidade de medidas e também boa repetibilidade do preparo do sensor, indicando que o ECV/OGR apresenta elevada precisão.

#### 4.4.4 Exatidão

A exatidão é medida através da tendência que pode ser expressa como a recuperação analítica. Além ensaios dos ensaios de recuperação, outros processos são também utilizados para avaliar a tendência de um método, entre eles os seguintes: uso de materiais de referência certificados (MRC) e participação em comparações interlaboratoriais (INMETRO, 2010). A recuperação é definida como a proporção da quantidade da substância de interesse, presente ou adicionada na porção analítica do material teste, que é extraída e passível de ser quantificada (RIBANI et al., 2004).

A exatidão é, portanto, expressa pela relação entre a concentração média, determinada experimentalmente, e a concentração teórica (ou adicionada), correspondente.

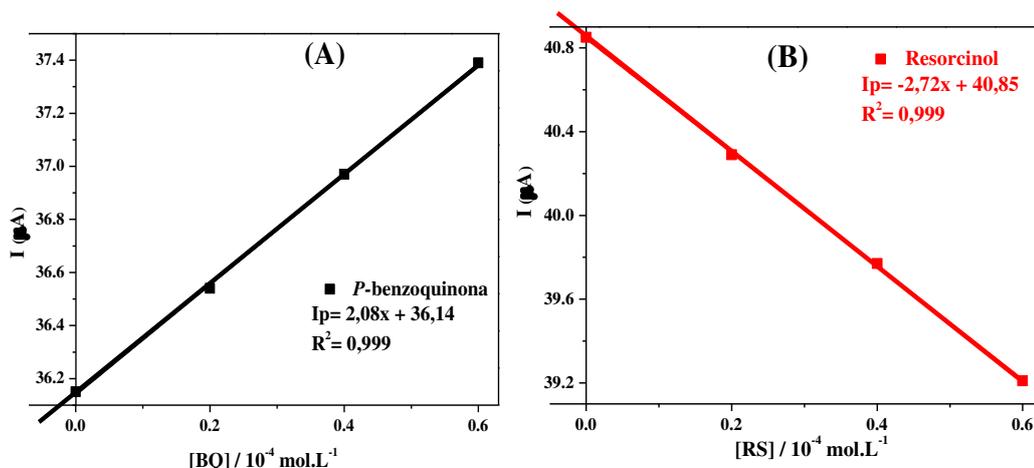
A recuperação foi calculada através da Equação 8 e consiste na relação percentual entre a concentração encontrada dividida pela concentração adicionada (INMETRO, 2010):

$$\% \text{ recuperada} = \frac{[\text{concentração média encontrada experimentalmente}]}{[\text{concentração adicionada}]} \quad \text{Equação (8)}$$

#### 4.4.4.1 Aplicação em amostras reais

As Figuras 26, 27 e 28 referem-se ao estudo de aplicação do procedimento analítico em amostras reais (água do poço, água da caixa separadora e amostras de solo) coletadas em posto de combustível. O estudo foi realizado através de enriquecimento das amostras, uma vez que ambos os analitos, BQ e RS, não foram encontrados, originalmente, nas amostras, antes do enriquecimento. Estas análises foram realizadas pelo procedimento voltamétrico em condições otimizadas.

A recuperação foi calculada pela equação 8, utilizando-se o método gráfico, no qual eixo  $x$  forneceu a concentração adicionada ao sistema, e a extrapolação neste eixo mostrou a concentração desconhecida. A Figura 26 (A) e (B) apresenta o estudo feito para as amostras de solo, com 6,0 mL de ES e 4,0 mL de sobrenadante retirado da amostra de solo, adicionando-se concentrações de BQ e RS na faixa de 20 a 60  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ . As taxas de recuperação para a aplicação em amostras de solo estão resumidas na tabela 10.



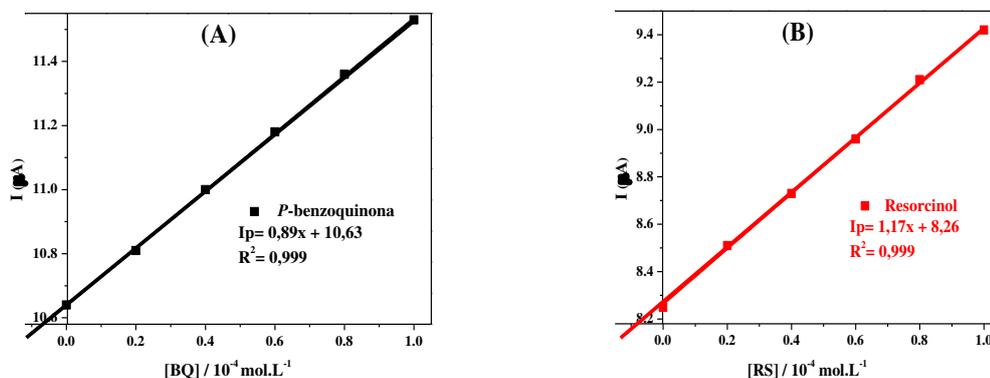
**Figura 26** – Fortificação em amostra real (solo) com todos os parâmetros otimizados, realizado com adições de concentrações de padrão de (A) BQ e (B) RS (ambos na faixa entre 20 a 60  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) em 6,0 mL de ES e 0,4 mL de sobrenadante da amostra de solo. (Parâmetros: vide Fig. 23).

**Tabela 10** – Dados referentes a determinação simultânea de BQ e RS em amostras de solo

Amostras de Solo	[ ] Adicionada ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )		[ ] Encontrada ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )		Recuperação (%)	
	BQ	RS	BQ	RS	BQ	RS
1	20,0	20,0	19,5	20,0	97,5	100,0
2	40,0	40,0	39,9	39,7	97,8	99,2
3	60,0	60,0	61,8	60,0	103,0	100,0
<b>Recuperação Média Amostra de Solo</b>					<b>99,4</b>	<b>99,7</b>

A taxa média de recuperação para BQ e RS nas amostras de solo foi de 99,4 e 99,7 %, respectivamente. Estes resultados indicam que é possível obter uma boa percentagem de recuperação tornando viável a aplicação da metodologia em amostras mais complexas.

Estudos de adição e recuperação também foram aplicados em amostras de água oriunda de poço de posto combustível (4,0 mL de água de poço e 6,0 mL de ES) e estão ilustrados na Figura 27 (A) e (B). A taxa média de recuperação para os analitos estudados nas amostras de água de poço oriunda de posto de combustível foi de 99,2% para BQ e 99,9 % para o RS. A Tabela 11 mostra as taxas de recuperação obtidas neste estudo.

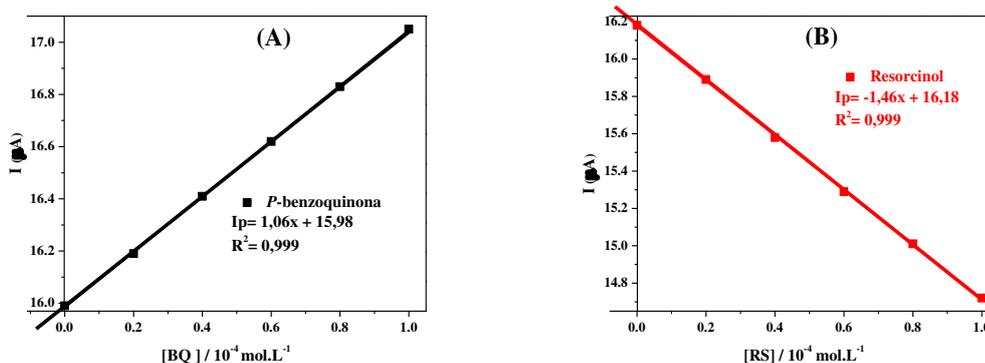


**Figura 27** - Fortificação em amostra real (água-poço) com todos os parâmetros otimizados, realizado com adições de concentrações de padrão de (A) BQ e (B) RS (ambos na faixa entre 20 a 100  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) em 6,0 mL de ES e 0,4 mL de amostra de água de poço oriunda de posto de combustível. (Parâmetros: vide Fig. 23).

**Tabela 11** – Dados para a determinação simultânea de BQ e RS em amostras de água de poço localizado em posto de combustível

Amostras de Água de Poço de Posto de Combustível	[ ] Adicionada ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )		[ ] Encontrada ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )		Recuperação (%)	
	BQ	RS	BQ	RS	BQ	RS
1	20,0	20,0	20,0	20,0	100,0	100,0
2	40,0	40,0	41,0	40,0	102,5	100,0
3	60,0	60,0	60,0	57,3	95,5	99,6
4	80,0	80,0	81,0	81,0	101,0	101,2
5	100,0	100,0	97,0	99,0	97,0	99,0
<b>Recuperação Média Amostra Água do Poço</b>					<b>99,2</b>	<b>99,9</b>

As taxas de adição (BQ e RS na faixa de 20 a 100  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) e recuperação para o estudo de aplicação em amostras reais realizado com água de caixa separadora coletada em posto de combustível (4,0 mL da água da caixa separadora filtrada e 6 mL de ES) encontram-se resumidas na tabela 12. A Figura 28 (A) e (B) esboça as equações obtidas para este estudo. É possível observar uma boa linearidade com  $R^2 = 0,999$  para ambos os analitos. A taxa média de recuperação para BQ e RS nas amostras de água da caixa separadora foi de 99,8 e 100 %, respectivamente.

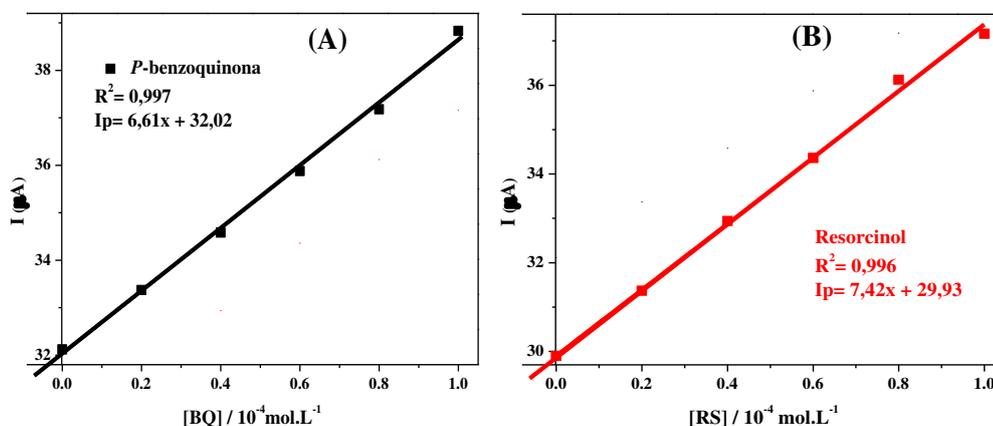


**Figura 28** – Fortificação em amostra real (água-caixa separadora) com todos os parâmetros otimizados, realizado com adições de concentrações de padrão de (A) BQ e (B) RS (ambos na faixa entre 20 a 100  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) em 6,0 mL de ES acetato e 0,4 mL de amostra de água da caixa separadora oriunda de posto de combustível. (Parâmetros: vide Fig. 23).

**Tabela 12** – Dados para a determinação simultânea de BQ e RS em amostras de água da caixa separadora

Amostras de Água da Caixa Separadora	[ ] Adicionada ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )		[ ] Encontrada ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )		Recuperação (%)	
	BQ	RS	BQ	RS	BQ	RS
1	20,0	20,0	19,7	19,5	98,5	97,5
2	40,0	40,0	40,5	41,0	101,2	102,5
3	60,0	60,0	59,8	60,0	99,6	100,0
4	80,0	80,0	80,0	80,0	100,0	100,0
5	100,0	100,0	100	100,0	100,0	100,0
<b>Recuperação Média Amostra da Caixa Separadora</b>					<b>99,8</b>	<b>100</b>

Estudos de adição e recuperação também foram aplicados em amostras de água do mar (sem tratamento prévio em pH 6,0) e estão ilustrados na Figura 29 (A) e (B). Nota-se que as correntes de pico do RS apresentam um comportamento diferente ao apresentado nos estudos anteriores, pressupõe-se que haja uma interação entre RS e algum componente da amostra, não interferindo nos picos de oxidação dos analitos, uma vez que ambos apresentam uma boa linearidade para BQ ( $R^2= 0,997$ ) e para RS ( $R^2= 0,996$ ).



**Figura 29** – Estudo de fortificação em amostra real (água do mar) com todos os parâmetros otimizados, realizado com adições de concentrações de padrão de (B) BQ e (C) RS (faixa entre 20 a 100  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) em 10 mL de água do mar em pH 6,0. (Parâmetros: vide Fig. 23).

A taxa média de recuperação para BQ e RS nas amostras de água do mar foi de 99,3% e 99,1%, respectivamente. A Tabela 13 mostra todas as taxas de recuperação obtidas neste estudo.

**Tabela 13** – Dados para a determinação simultânea de BQ e RS em amostras de água mar

Amostras de Água Mar	[ ] Adicionada ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )		[ ] Encontrada ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )		Recuperação (%)	
	BQ	RS	BQ	RS	BQ	RS
1	20,0	20,0	20,4	19,2	102,0	96,0
2	40,0	40,0	38,7	40,4	96,7	101,0
3	60,0	60,0	58,4	59,5	97,3	99,1
4	80,0	80,0	78,0	82,0	97,5	102,5
5	100,0	100,0	103,0	97,3	103,0	97,3
<b>Recuperação Média em amostras de Água do Mar</b>					<b>99,3</b>	<b>99,1</b>

Os resultados apresentados indicam uma boa exatidão, aqui representada pela percentagem de recuperação. Isto indica que é possível a aplicação da metodologia empregada neste estudo em amostras mais complexas. Sugere-se, portanto que o ECV/OGR pode ser utilizado para a determinação de BQ e RS, não sofrendo influência significativa das matrizes estudadas.

## 5. CONCLUSÃO

O sensor eletroquímico ECV/OGR apresentou resultados relevantes sobre os processos de oxidação da *p*-benzoquinona e do resorcinol. O estudo do comportamento eletroquímico, da resposta eletroanalítica e da viabilidade analítica do ECV/OGR, indicaram que o sensor proposto pode ser usado para a determinação simultânea dos dois analitos.

Sob condições otimizadas, o ECV/OGR apresentou área superficial mais de duas vezes superior ao eletrodo de carbono vítreo não modificado, o que justifica os maiores sinais de corrente para os analitos. As correntes de pico de oxidação da BQ e do RS exibiram um comportamento linear com o aumento da concentração de ambos, apresentando um baixo limite de detecção, sendo considerado apto para aplicação analítica. Atendendo a critérios como: simplicidade de manuseio, baixo custo, boa reprodutibilidade, repetibilidade e baixa influência de interferentes das matrizes estudadas, o sensor eletroquímico proposto apresenta-se como uma alternativa viável para a determinação simultânea da BQ e do RS em amostras reais de solo e águas subterrâneas. A suma importância deste trabalho consistiu em apresentar uma solução viável para a análise de BQ e RS de forma simultânea, haja vista que não há trabalhos reportados na literatura que apresentem o uso de óxido de grafeno reduzido para determinação simultânea destes analitos.

## REFERÊNCIAS

- AHMAD, Z. U.; LIAN, Q.; ZAPPI, M. E.; BUCHIREDDY, P. R.; GANG, D. D. Adsorptive removal of resorcinol on a novel ordered mesoporous carbon (OMC) employing COK-19 silica scaffold: Kinetics and equilibrium study. **J. of Environmental Sciences**, 75, 307-317, 2019.
- AJEEL, M. A.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. p-Benzoquinone Anodic Degradation by Carbon Black Diamond Composite Electrodes. **Electrochimica Acta**, 169, 46-51, 2015.
- ALAWAD, A.; ISTAMBOULIÉ, G.; CALAS-BLANCHARD, C.; NOGUER, T. A reagentless aptasensor based on intrinsic aptamer redox activity for the detection of tetracycline in water. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, 288, 141-146, 2019.
- ALHARBI, B. H.; PASHA, M. J.; ALHUDHODI, A. H.; ALDUWAIS, A. K. Assessment of soil contamination caused by underground fuel leakage from selected gas stations in Riyadh, Saudi Arabia. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, 27, 8, 674-691, 2018.
- ALLEN, N.; PERKINS, M.; BACQUART, T.; LI, J. Determining modified reaction parameters for the real-time measurement of BTEX in biogas and nitrogen using Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry (SIFT-MS). **Accreditation and Quality Assurance**, 24, 361-368, 2019.
- ANJU, K.; SUMITA, A.; GAYATHRI, S.; VASANTHI, R.; RAJENDRAN, K. Fluorescence Spectral Studies on the Interaction of Alanine and Valine with Resorcinol-Based Acridinedione Dyes in Aqueous Solution: A Comparative Study with Glycine. **ACS Omega**, 4, 12357-12365, 2019.
- ANJUM, H.; JOHARI, K.; GNANASUNDARAM, N.; GANESAPILLAI, M.; ARUNAGIRI, A.; REGUPATHI, I.; THANABALAN, M. A review on adsorptive removal of oil pollutants (BTEX) from wastewater using carbon nanotubes. **Journal of Molecular Liquids**, 277, 1005-1025, 2019.
- ARAGÓ, M.; ARIÑO, C.; DAGO, À.; DÍAZ-CRUZ, J. M.; Esteban, M. Simultaneous determination of hydroquinone, catechol and resorcinol by voltammetry using graphene screen-printed electrodes and partial least squares calibration. **Talanta**, 160, 138-143, 2016.
- ARAVINDAN, N.; SANGARANARAYANAN, M.V. Differential pulse voltammetry as an alternate technique for over oxidation of polymers: Application of electrochemically synthesized over oxidized poly (Alizarin Red S) modified disposable pencil graphite electrodes for simultaneous detection of hydroquinone and catechol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 789, 148-159, 2017.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons: New York, 2001.
- BASTIDA, F.; JEHLICH, N.; LIMA, K.; MORRIS, B.; RICHNOW, H.; HERNÁNDEZ, T.; BERGEN, M.; GARCÍA, C. The ecological and physiological responses of the microbial community from a semiarid soil to hydrocarbon contamination and its bioremediation using compost amendment. **Journal of Proteomics**, 135, 162-169, 2016.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria de Consolidação N° 5/2017**. Disponível em: [http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005\\_03\\_10\\_2017.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html). Acesso em: 01 jun. 2020.

BREZOLIN, A. N.; MARTINAZZO, J.; STEFFENS, J.; STEFFENS, C. Polyaniline–graphene oxide nanocomposite microelectromechanical sensor for stink bugs pheromone detection. **Sensors and Actuators: B. Chemical**, 305, 0925-4005, 2020.

CABRAL, M. F.; SOUZA, D. DE; ALVES, C. R.; MACHADO, S. A. S. Estudo do comportamento eletroquímico do herbicida ametrina utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada. **Eclética Química**, 28, 2, 41-47, 2003.

CAMOU, S.; TAMECHIKA, E.; HORIUCHI, T. Portable sensor for determining benzene concentration from airborne/liquid samples with high accuracy. **NTT Tech. Rev.**, 10, 10–12, 2012.

CAMPOS-CANDEL, A.; LLOBAT-ESTELLÉS, M.; MAURI-AUCEJO, A. Comparative evaluation of liquid chromatography versus gas chromatography using a  $\beta$ -cyclodextrin stationary phase for the determination of BTEX in occupational environments **Talanta**, 78, 1286-1292, 2009.

CAO, N.; ZHANG, Y. Study of Reduced Graphene Oxide Preparation by Hummers' Method and Related Characterization. **Journal of Nanomaterials**, 168125, 5, 2015.

CARSTEA, E. M.; BRIDGEMAN, J.; BAKER, A.; REYNOLDS, D. M Fluorescence spectroscopy for wastewater monitoring: A review. **Water Research**, 95, 205-219, 2016.

CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, 29, 4, 796-804, 2006.

CHANG, S.; STONE, J.; DEMES, K.; PISCITELLI, M. Consequences of oil spills: a review and framework for informing planning. **Ecology and Society**, 19, 2, 26, 2014.

CHAO, Y.; ZHANG, X.; LIU, L.; TIAN, L.; PEI, M.; CAO, W. Determination of hydroquinone by flow injection chemiluminescence and using magnetic surface molecularly imprinted particles. **Microchimica Acta**, 182, 943-948, 2015.

CHEN, L.; YU, H.; ZHONG, J.; WU, J.; SU, W. Graphene based hybrid/composite for electron field emission: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, 749, 60-84, 2018.

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

CHOU, J.-C.; LU, C.-C.; LIAO, Y.-H.; LAI, C.-H.; NIEN, Y.-H.; KUO, C.-H.; KO, C.-C. Fabrication and Electrochemical Impedance Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells With Titanium Dioxide Compact Layer and Graphene Oxide Dye Absorption Layer. **IEEE Transactions on Nanotechnology**, 18, 461-466, 2019.

CHRISTIAN, P.; REUBER, S.; MICHAELIS, A. Chronoamperometry as an electrochemical in situ approach to investigate the electrolyte wetting process of lithium-ion cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, 50, 295-309, 2020.

- CHUA, R. N.; HAU, Y. W.; TIEW, C. M.; HAU, W. L. Investigation of Attention Deficit/Hyperactivity Disorder Assessment Using Electro Interstitial Scan Based on Chronoamperometry Technique. **IEEE Access**, 7, 144679-144690, 2019.
- CLARK, L. C. Jr, WOLF R.; GRANGER D., TAYLOR, Z. Continuous recording of blood oxygen tensions by polarography. **Journal of Applied Physiology**, 6, 3, 189-193, 1953.
- CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 420/2009**. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/solo/wp-content/uploads/sites/18/2014/12/CONAMA-420-09.pdf>. Acesso em: 18 de agosto de 2019.
- COOKS, R. G.; YAN, X. Mass Spectrometry for Synthesis and Analysis. **Annual review of analytical chemistry**, 11, 1-28, 2018.
- CREMER, M. Z. **Biologie**. 47. 562, 1906.
- CURRIE, L. A. International recommendations offered on analytical detection and quantification concepts and nomenclature. **Analytica Chimica Acta**, 391, 2, 103,1999.
- DABHADE, A.; JAYARAMAN, S.; PARAMASIVAN, B. Colorimetric paper bioassay by horseradish peroxidase for the detection of catechol and resorcinol in aqueous samples. **Preparative Biochemistry & Biotechnology**, 1532-2297, 2020.
- DIAB, N.; MORALES, D. M.; ANDRONESCU, C.; MASOUD, M.; SCHUHMANN, W. A sensitive and selective graphene/cobalt tetrasulfonated phthalocyanine sensor for detection of dopamine. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, 285, 17-23, 2019.
- DISCENZA, D.J.; VERDERAME, M.; LEVINE, M. Detection of Benzene and Alkylated Benzene Derivatives in Fuel Contaminated Environments. **Clean – Soil, Air, Water**, 44, 9999, 1–7, 2016.
- DOLE, M. The early history of the development of the glass electrode for pH measurements. **J. of Chemical Education**, 57, 134, 1980.
- DOMÉNECH-CARBO, A. Electrochemical dating: a review. **Journal of Solid State Electrochemistry**, 21, 1987-1998, 2017.
- DU, H.; YE, J.; ZHANG, J.; HUANG, X.; YU, C. A voltammetric sensor based on graphene-modified electrode for simultaneous determination of catechol and hydroquinone. **J. of Electroanalytical Chemistry**, 650, 209–213, 2011.
- DUAN, W.; MENG, F.; CUI, H.; LIN, Y.; WANG, G.; WU, J. Ecotoxicity of phenol and cresols to aquatic organisms: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 157, 441-456, 2018.
- DUKE, N. C. Oil spill impacts on mangroves: Recommendations for operational planning and action based on a global review. **Marine Pollution Bulletin**, 109, 700–715, 2016.
- DUNG, N. Q.; DUONG, T. T. T.; LAM, T. D.; DUNG, D. D.; HUY, N. N.; VAN THANH, D. A simple route for electrochemical glucose sensing using background current subtraction of cyclic voltammetry technique. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 848, 113323, 2019.
- DUPUIS, A.; UCÁN-MARÍN, F. **A literature review on the aquatic toxicology of petroleum oil: An overview of oil properties and effects to aquatic biota**. Canadian Science Advisory Secretariat, 2015, 57p.

- EDRIS, N. M. M. A.; ABDULLAH, J.; KAMARUZAMAN, S.; SULAIMAN, Y. Voltammetric determination of hydroquinone, catechol, and resorcinol by using a glassy carbon electrode modified with electrochemically reduced graphene oxide-poly (Eriochrome black T) and gold nanoparticles. **Microchim Acta**, 186, 261, 2019.
- ELGRISHI, N.; ROUNTREE, K. J.; MCCARTHY, B. D.; ROUNTREE, E. S.; EISENHART, T. T.; DEMPSEY, J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal Chemistry Education**, 95, 197–206, 2018.
- EL-HADY, M. N. A.; GOMAA, E. A.; ZAKY, R. R.; GOMAA, A. I. Synthesis, characterization, computational simulation, cyclic voltammetry and biological studies on Cu(II), Hg(II) and Mn(II) complexes of 3-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-3-oxopropionitrile. **Journal of Molecular Liquids**, 305, 112794, 2020.
- EL-SHAL, M. A.; HENDAWY, H. A. M. H.; ELDIN, G. M. G.; EL-SHERIF, Z. A. Application of nano graphene-modified electrode as an electrochemical sensor for determination of tapentadol in the presence of paracetamol. **Journal of the Iranian Chemical Society**, 16, 1123-1130, 2019.
- EL-SUKKARY, M. M. A.; SYED, N. A.; AIAD, I.; EL-AZAB, W. I. M. Synthesis and Characterization of some Alkyl Polyglycosides Surfactants. **J. of Surfactants and Detergents**, 11, 2, 129-137, 2008.
- ENACHE, T. A.; OLIVEIRA-BRETT, A. M. Phenol and para-substituted phenols electrochemical oxidation pathways. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 655, 9-16, 2011.
- FALZONE, L.; MARCONI, A.; LORETO, C.; FRANCO, S.; SPANDIDOS, D. A.; LIBRA, M. Occupational exposure to carcinogens: Benzene, pesticides and fibers (Review). **Molecular Medicine Reports**, 14, 4467-4474, 2016.
- FATIBELLO-FILHO, O.; LUPETTI, K. O.; VIEIRA, I. C. Chronoamperometric determination of paracetamol using an avocado tissue (*Persea americana*) biosensor. **Talanta**, 55, 685–692, 2001.
- FERNANDES, D. M.; GHICA, M. E.; CAVALEIRO, A. M.V.; BRETT, C. M.A. Electrochemical impedance study of self-assembled layer-by-layer iron–silicotungstate/poly(ethylenimine) modified electrodes. **Electrochimica Acta**, 56, 7940-7945, 2011.
- FETOH, A.; MOHAMMED, M. A.; YOUSSEF, M. M.; ABU EL-REASH, G. M. Synthesis, characterization, cyclic voltammetry and biological studies of Zn(II), Cd(II), Hg(II) and UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> complexes of thiosemicarbazone salt. **Applied Organometallic Chemistry**, 33, 1 -9, 2019.
- FRANÇA, J. F.; OLIVEIRA, R. A.; GERENUTTI, M.; JOZALA, A. F.; GROTTTO, D. High performance liquid chromatography applied in hormone contaminations detection: A scoping review in ecotoxicology. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, 41, 377-383, 2018.
- GAN, T.; SUN, J.; HUANG, K.; SONG, L.; LI, Y. A graphene oxide–mesoporous MnO<sub>2</sub> nanocomposite modified glassy carbon electrode as a novel and efficient voltammetric sensor for simultaneous determination of hydroquinone and catechol. **Sensors and Actuators**, B177, 412-418, 2013.

- GARCÍA-CARMONA, L.; GONZÁLEZ, M. C.; Escarpa, A. On-line coupling of millimeter size motors and chronoamperometry for real time bio-sensing of branched-chain amino acids in maple syrup urine disease clinical samples. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, 281, 239-244, 2019.
- GAYATHRI, S. B.; KAMARAJ, P.; ARTHANAREESWARI, M. Multi-Walled Carbon Nanotubes based Purine Electrodes for Electrochemical Detection of Benzene and its Derivatives using Differential Pulse Voltammetry. **International Journal of Multidisciplinary and Current Research**, 2, 211-217, 2014.
- GUO, K.; SHARMA, A.; TOH, R.; EULATE, E. A.; GENGENBACH, T. R.; CETÓ, X.; VOELCKER, N. H.; PRIETO-SIMÓN, B. Porous Silicon Nanostructures as Effective Faradaic Electrochemical Sensing Platforms. **Advanced Functional Materials**, 29, 1809206, 2019.
- GUY, O. J.; WALKER, K.-ANN D. Graphene Functionalization for Biosensor Application. **Silicon Carbide Biotechnology**, 2<sup>a</sup> Ed. p 85-141, 2016.
- HADEI, M.; HOPKE, P. K.; RAFIEE, M.; RASTKARI, N.; YARAHMADI, M.; KERMANI, M.; SHAHSAVANI, A. Indoor and outdoor concentrations of BTEX and formaldehyde in Tehran, Iran: effects of building characteristics and health risk assessment. **Environmental Science and Pollution Research**, 25, 27423-27437, 2018.
- HASSAN, K. M.; HATHOOT, A. A.; OURA, M. F. A.; AZZEM, M. A. Simultaneous and selective electrochemical determination of hydroquinone, catechol and resorcinol at poly(1,5-diaminonaphthalene)/glassy carbon-modified electrode in different media. **RSC Advances**, 8, 6346-6355, 2018.
- HE, JIAHONG; RI QIU; WENPO LI; SHAOHUA XING; ZHONGRONG SONG; QIANG LI; SHENGTAO ZHANG. A voltammetric sensor based on eosin Y film modified glassy carbon electrode for simultaneous determination of hydroquinone and catechol. **The Royal Society of Chemistry**, 6, 6494-6503, 2014.
- HEYROVSKÝ, J. The development of polarographic analysis. **Analyst**, 81, 961, p.189, 1956.
- HIERLEMANN, A. **CMOS-based Chemical Sensors**. IN: Advanced Micro and Nanosystems. v. 2. CMOS – MEMS, p. 335-390, 2008.
- HUANG, H.-Y.; LIN, C.-L.; JIANG, S.- H.; SINGCO, B.; CHENG, Y.-J. Capillary electrochromatography-mass spectrometry determination of melamine and related triazine by-products using poly(divinyl benzene-alkene-vinylbenzyl trimethylammonium chloride) monolithic stationary phases. **Analytica Chimica Acta**, 719, 96, 2012.
- HUANG, L.; CAO, Y.; DIAO, D. Electrochemical activation of graphene sheets embedded carbon films for high sensitivity simultaneous determination of hydroquinone, catechol and resorcinol. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 305, 127495, 2020.
- HUANG, V. M.; WU, S.; ORAZEM, M. E.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B.; VIVIER, V. Local electrochemical impedance spectroscopy: A review and some recent developments. **Electrochimica Acta**, 56, 8048–8057, 2011.
- HULANICKI, A.; GLAB, S.; INGMAN, F. Chemical sensors: definitions and classification (IUPAC Recommendations 1991). **Pure and Applied Chemistry**, 63, 9, 1247-1250, 1991.

HUMMERS JR, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80, 6, 1339-1339, 1958.

HUNG, C.-M., HUANG, C.P., CHEN, S.-K., CHEN, C.-W., DONG, C.-D., Electrochemical analysis of naproxen in water using poly(l-serine)-modified glassy carbon electrode, *Chemosphere*, 254, 126686, 2020.

IAL. Instituto Adolfo Lutz. **Manual para Orientação Análise de Água no Instituto Adolfo Lutz**. 2ª revisão, São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2016. 29p. Disponível em: [https://wp.ufpel.edu.br/ccz/files/2016/05/Manual-de-Coleta-e-amostras-de-agua\\_CVS.pdf](https://wp.ufpel.edu.br/ccz/files/2016/05/Manual-de-Coleta-e-amostras-de-agua_CVS.pdf). Acesso em: 02 ago. 2020.

IARC. International Agency for Research on Cancer. **para-Quinone**. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Man, Some Fumigants, the Herbicides 2,4-D and 2,4,5-T, Chlorinated Dibenzodioxins and Miscellaneous Industrial Chemicals, v. 15. Lyon, France: IARC, p. 255-264, 1977.

IARC. International Agency for Research on Cancer. **1,4-Benzoquinone (p-Quinone)**. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Re-evaluation of Some Organic Chemicals, Hydrazine and Hydrogen Peroxide, 2,4-D and 2,4,5-T, Chlorinated Dibenzodioxins and Miscellaneous Industrial Chemicals, v. 71. Lyon, France: IARC, p. 1245-1250, 1999.

IARC. International Agency for Research on Cancer. **Outdoor air pollution**. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Man, Outdoor air pollution v. 109. Lyon, France: IARC, 454p, 2015.

IARC. International Agency for Research on Cancer. **Benzene**. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Benzene, v. 120. Lyon, France: IARC, p. 09-299, 2018.

ICH. International Conference on Harmonisation. **Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology**, Q 2 (R1) (CPMP/ICH/381/95), 1995.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos**, DOQ-CGCRE-008, 2010.

JUNIOR, G. G. F.; FLORÊNCIO, T. M.; MENDONÇA, R. J.; SALAZAR-BANDA, G. R.; OLIVEIRA, R. T. S. Simultaneous Voltammetric Determination of Benzene, Toluene and Xylenes (BTX) in Water Using a Cathodically Pre-treated Boron-doped Diamond Electrode. *Electroanalysis*, 31, 554-559, 2018.

JÚNIOR, P. C. G.; SANTOS, V. B.; LOPES, A. S.; SOUZA, J. P. I.; PINA, J. R. S.; JUNIOR, G. C. A. C.; MARINHO, P. S. B. Determination of theobromine and caffeine in fermented and unfermented Amazonian cocoa (*Theobromacacao* L.) beans using square wave voltammetry after chromatographic separation. *Food Control*, 108, 106887, 2020.

KHAN, A. A. P. Electrocatalytic Behavior and Determination of Amitriptyline Drug with MWCNT@Cellulose Composite Modified Glassy Carbon Electrode. *Materials*, 13, 1708, 2020.

KHAN, S.; NEWPORT, D.; LE CALVÉ, S. Gas Detection Using Portable Deep-UV Absorption Spectrophotometry: A Review. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 19, 2019.

- KLAMPFL, C. W. Review coupling of capillary electrochromatography to mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, 1044, 131-144, 2004.
- KORKUT, S.; UZUNCAR, S.; KILIC, M. S.; HAZER, B. Electrochemical, continuous-flow determination of p-benzoquinone on a gold nanoparticles poly(propylene-co-imidazole) modified gold electrode. **Instrumentation Science & Technology**, 44, 614–628, 2016.
- KOROTCENKOV, G., BRINZARI, V.; CHO, B. K. Conductometric gas sensors based on metal oxides modified with gold nanoparticles: a review. **Microchimica Acta**, 183, 1033-1054, 2016.
- KUMAR, D. R.; BAYNOSA, M. L.; DHAKAL, G.; SHIM, J.-J. Sphere-like Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/NiS<sub>2</sub>/MoO<sub>x</sub> composite modified glassy carbon electrode for the electrocatalytic determination of d-penicillamine. **J. of Molecular Liquids**, 301, 112447, 2020.
- KURANCHIE, F. A.; ANGNUNAVURI, P. N.; ATTIOGBE, F.; NERQUAYE-TETTEH, E. N. Occupational exposure of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) to pump attendants in Ghana: Implications for policy guidance. **Cogent Environmental Science**, 5, 1, 1603418, 2019.
- LI, G.; ZHU, W.; ZHU, L.; CHAI, X. Effect of pyrolytic temperature on the adsorptive removal of p-benzoquinone, tetracycline, and polyvinyl alcohol by the biochars from sugarcane bagasse. **Korean Journal of Chemical Engineering**, 33, 2215–2221, 2016.
- LI, H.; MENG, F.; DUAN, W.; LIN, Y.; ZHENG, Y. Biodegradation of phenol in saline or hypersaline environments by bacteria: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 184, 109658, 2019.
- LI, P.; CAI, Q.; LIN, W.; CHEN, B.; ZHANG, B. Offshore oil spill response practices and emerging challenges. **Marine Pollution Bulletin**, 110, 1, 6–27, 2016.
- LISBOA, T. P.; FARIA, L. V.; MATOS, M. A. C.; MATOS, R. C.; SOUSA, R. A. Simultaneous determination of cadmium, lead, and copper in the constituent parts of the illegal cigarettes by Square Wave Anodic Stripping Voltammetry. **Microchemical Journal**, 150, 104183, 2019.
- LIU, A.; HONG, N.; ZHU, P.; GUAN, Y. Understanding benzene series (BTEX) pollutant load characteristics in the urban environment. **Science of The Total Environment**, 619-620, 938–945, 2018.
- MA, L.; ZHAO, G.-C. Simultaneous Determination of Hydroquinone, Catechol and Resorcinol at Graphene Doped Carbon Ionic Liquid Electrode. **International Journal of Electrochemistry**, 2012, 8, 2012.
- MACHADO, M. E. Comprehensive two-dimensional gas chromatography for the analysis of nitrogen-containing compounds in fossil fuels: A review. **Talanta**, 198, 263-276, 2019.
- MANASA, G.; BHAKTA, A. K.; MEKHALIF, Z.; MASCARENHAS, R. J. Voltammetric Study and Rapid Quantification of Resorcinol in Hair Dye and Biological Samples Using Ultrasensitive Maghemite/MWCNT Modified Carbon Paste Electrode. **Electroanalysis**, 31, 1363-1372, 2019.
- MATSUMOTO, A.; LIU, X.; HIGUCHI, K.; IKEDA, Y.; ARAKAWA, H. Development of a towed fluorescence spectroscopy system for the detection of deposited polycyclic aromatic hydrocarbons. **Continental Shelf Research**, 199, 104099, 2020.

- MBIYA, W.; CHIPINDA, I.; SIMOYI, R. H.; & SIEGEL, P. D. Reactivity measurement in estimation of benzoquinone and benzoquinone derivatives' allergenicity. **Toxicology**, 339, 34-39, 2016.
- MELO, L.; JULIÃO, M.; MILHOME, M.; NASCIMENTO, R.; SOUZA, D.; LIMA-NETO, P.; CORREIA, A. Square Wave Adsorptive Stripping Voltammetry Determination of Chlorpyrifos in Irrigation Agricultural Water. **Journal of Analytical Chemistry**, 73, 695-704, 2018.
- MITRA, S.; ROY, P. BTEX: A Serious Ground-water Contaminant. **Research Journal of Environmental Sciences**, 5, 394-398, 2011.
- MOLAEI, M. J. A review on nanostructured carbon quantum dots and their applications in biotechnology, sensors, and chemiluminescence. **Talanta**, 196, 456-478, 2019.
- MOLSON, J. W.; BARKER J. F.; FRIND, E. O; SCHIRMER, M. Modeling the impact of ethanol on the persistence of benzene in gasoline-contaminated groundwater. **Water Resources Research**, 38, 1, 1003, 2002.
- MUNTESHARIA, O.; ZHOU, Y.; MEI, B.-A.; PILON, L. Theoretical validation of the step potential electrochemical spectroscopy (SPECS) and multiple potential step chronoamperometry (MUSCA) methods for pseudocapacitive electrodes. **Electrochimica Acta**, 321, 134648, 2019.
- NAIK, T.S. S. K.; SWAMY, B.E. K. Pre-treated glassy carbon electrode sensor for catechol: A voltammetric study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 826, 23-281, 2018.
- NASR, B.; ABDELLATIF, G.; CAÑIZARES, P.; SÁEZ, C.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. Electrochemical oxidation of hydroquinone, resorcinol, and catechol on boron-doped diamond anodes. **Environmental Science & Technology**, 39, 7234-7239, 2005.
- NEVES, R. A. L.; ARAUJO, F. M.; PACHECO, F. S.; AZEVEDO, G. C.; MATOS, M. A. C.; MATOS, R. C. Electrochemical Determination of Sunscreens Agents in Cosmetic Using Square Wave Voltammetry. **Electroanalysis**, 31, 496-503, 2019.
- NIKOKAVOURA, A.; TRAPALIS, C. Graphene and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based photocatalysts for NO<sub>x</sub> removal: A review. **Applied Surface Science**, 430, 18-52, 2018.
- NORIKO, C. K.; RIE Y.; YOSHITAKA S.; KENJI N. **Inorganic Chemistry**. 3 ed., 51, 1640-1647, 2012.
- NTP. National Toxicology Program. **Toxicology and Carcinogenesis Studies of Resorcinol (CAS No. 108-46-3) in F344/N rats and B6C3F1 Mice (Gavage Studies)**, NTP Technical Report Series, N. 403. NTP, Research Triangle Park, NC,1992.
- OLIVEIRA, C. M.; BARROS, A. S.; FERREIRA, A. C.S; SILVA, A. M.S. Study of quinones reactions with wine nucleophiles by cyclic voltammetry. **Food Chemistry**, 211, 1-7, 2016.
- OPEC. Organization of the Petroleum Exporting Countries. **The OPEC annual statistical bulletin**. Vienna: OPEC, 2013, 108p.
- PAIXÃO, T. R. L. C.; REDDY, S.M. **Materials for Chemical Sensing**. Suíça: Springer, 2017.

- PARAMASIVAM, S.; RAJU, C. V.; HEMALATHA, S.; MATHIYARASU J.; KUMAR, S. S. Electrochemical Detection of Alloxan on Reduced Graphene oxide Modified Glassy Carbon Electrode. **Electroanalysis**, 32, 1-8, 2020.
- PATINO, Y.; PILEHVAR, S.; DIAZ, E.; ORDOÑEZ, S.; DE WAEL, K. Electrochemical reduction of nalidixic acid at glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, 323, 621-631, 2017.
- PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.; VYVYAN, J.R. **Introdução à Espectroscopia**. 4 ed., Cengage Learning, p. 15-49. 2010.
- PECQUEUR, S.; LONCARIC, I.; ZLATIC, V.; VUILLAUME, D.; CRLJEN, Z. The non-ideal organic electrochemical transistors impedance. **Organic Electronics**, 71, 14, 2019.
- PEDROSA, V. A.; CODOGNOTO, L.; AVAC, L. A. Determinação voltamétrica de 4-clorofenol sobre o eletrodo de diamante dopado com boro utilizando a voltametria de onda quadrada. **Química Nova**, 26, 6, 844-849, 2003.
- PINHEIRO, S. C. L.; RAIMUNDO, I. M. Jr. Uso de membranas de nafion para a construção de sensores ópticos para medidas de pH. **Química Nova**, 28, 5, 932-936, 2005.
- PIZARRO, J.; SEGURA, R.; TAPIA, D.; NAVARRO, F.; FUENZALIDA, F.; AGUIRRE, M. J. Inexpensive and green electrochemical sensor for the determination of Cd(II) and Pb(II) by square wave anodic stripping voltammetry in bivalve mollusks. **Food Chem.**, 321, 115 -122, 2020.
- PORRAS, S. P.; HARTONEN, M.; YLINEN, K.; TORNAEUS, J.; TUOMI, T.; SANTONEN, T. Environmental and occupational exposure to resorcinol in Finland. **Toxicology Letters**, 298, 125-133, 2018.
- PROFETI, L.P.R.; PROFETI, D.; OLIVI, P. Electrocatalytical activity of Pt, SnO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub> mixed electrodes for the electrooxidation of formic acid and formaldehyde. **Ecl. Quím.** 30, 1, 75-83, 2005.
- QIU, X.; HUA, Q.; ZHENG, L.; DAI, Z. Study of the discharge/charge process of lithiumsulfur batteries by electrochemical impedance spectroscopy. **RSC Advances**, 10, 5283-5293, 2020.
- RABIEE, N.; SAFARKHANI, M.; RABIEE, M. Rapid Electrochemical Ultra-Sensitive Evaluation and Determination of Daptomycin Based on Continuous Cyclic Voltammetry. **Current Pharmaceutical Analysis**, 16, 181-185, 2020.
- RAMOS, J. C.; BOHÓRQUEZ, V. M.; REAL, M. V.; CASTRO, C. M.; CERNICKÁ, D.; ORLAND, A. F.; FERNANDEZ, M. C. 3PC-011 Hplc method development and validation to determinate resorcinol for quality control in pharmaceutical formulations. **European Journal of Hospital Pharmacy**, 25, A28, 2018.
- REN, H.; ZHANG, Y.; LIU, L. Li, Y.; Wang, D.; Zhang, R.; Zhang, W; Li, Y.; Ye, B.-C. Synthesis of hollow Mo<sub>2</sub>C/carbon spheres, and their application to simultaneous electrochemical detection of hydroquinone, catechol, and resorcinol. **Microchimica Acta**, 186, 306, 2019.
- REZAKAZEMI, M.; RAMEZANI, N.; RAJI, F.; YOUNAS, M. Juglone extraction from walnut (*Juglans regia L.*) green husk by supercritical CO<sub>2</sub>: Process optimization using Taguchi method. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 8, 103776, 2020.

- RIBANI, M., BOTTOLI, C. B., COLLINS, C. H., JARDIM, I. C., & MELO, L. F. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, 27, 5, 771-780, 2004.
- RODSUD, S.; LIMBUT, W. A Simple Electrochemical Sensor Based on Graphene Nanoplatelets Modified Glassy Carbon Electrode (GrNPs/GCE) for Highly Sensitive Detection of Yohimbine (YOH). **Journal of The Electrochemical Society**, 166, 10, B771-B779, 2019.
- ROTETA, M.; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, R.; MEJUTO, M.; RUCANDIO, I. Preparation of graphene thin films for radioactive samples. **Applied Radiation and Isotopes**, 109, 217-221, 2016.
- RUBIO, M. A.; BUSTAMANTE, P.; VASQUEZ, P.Y. Atmospheric phenolic derivatives as tracers in an urban area. **Journal Chil. Chem. Soc.**, 64, 2, 4407-4411, 2019.
- SAKTHIVEL, B.; NAMMALVAR, G. Selective ammonia sensor based on copper oxide/reduced graphene oxide nanocomposite. **Journal of Alloys and Compounds**, 788, 422-428, 2019.
- SANDHU, I. S.; CHITKARA, M.; RANA, S.; DHILLON, G.; TANEJA, A.; KUMAR, S. Photocatalytic performances of stand-alone graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) nanostructures. **Optical and Quantum Electronics**, 52, 7, 2020.
- SARIGÜL, T.; İNAM, R. Study and determination of the herbicide cyclosulfamuron by square wave stripping Voltammetry. **Electrochimica Acta**, 54, 5376-5380, 2009.
- SCHICKINGER, M.; SIEGERT, M.; MORGENSTERN, Y.; ZISCHKA, F.; STIERSTORFER, K.; KORNATH, A. Protonation of p-Benzoquinone in Superacidic Solutions. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, 644, 1564, 2018.
- SCHINDLER, S.; BECHTOLD, T. Mechanistic insights into the electrochemical oxidation of dopamine by cyclic Voltammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 836, 94-101, 2019.
- SCHULTE, A.; CHOW, R. H. A Simple Method for Insulating Carbon-Fiber Microelectrodes Using Anodic Electrophoretic Deposition of Paint. **Analytical Chemistry**, 68, 17, 3054-3058, 1996.
- SHU, N.; CHENG, Q.; ARNÉR, E. S. J.; DAVIES, M. J. Inhibition and crosslinking of the selenoprotein thioredoxin reductase-1 by p-benzoquinone. **Redox Biology**, 28, 101335, 2020.
- SI, W.; LEI, W.; ZHANG, Y.; XIA, M.; WANG, F.; HAO, Q. Electrodeposition of graphene oxide doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) film and its electrochemical sensing of catechol and hydroquinone. **Electrochimica Acta**, 85, 295-301, 2012.
- SILVA, R. L. B.; BARRA, C. M.; MONTEIRO, T. C. N.; BRILHANTE, O. M. Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis consequências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, 18, 1599-1607, 2002.
- SILVA, A. R. L.; SANTOS, A. J.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Electrochemical measurements and theoretical studies for understanding the behavior of catechol, resorcinol and hydroquinone on the boron doped diamond surface. **The Royal Society of Chemistry**, 8, 3483-3492, 2018.

- SILVA, D. D.; SANTOS, W. F.; PEZZIN, S. H. Nanocompósitos de matriz epoxídica com reforços produzidos a partir do grafite natural. **Matéria Online**, 18, 2, 1216-1272, 2013.
- ŠIMKOVIČ, K.; DERCO, J. Microbial degradation of BTEX compounds in groundwater after ozonation process. **Monatshefte Für Chemie - Chemical Monthly**, 150, 869-1875 2019.
- SOUSA, E. T.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. Fontes, formação, reatividade e determinação de quinonas na atmosfera. **Química Nova**, 39, 4, 486-495, 2016.
- SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de Onda Quadrada. Primeira Parte: Aspectos Teóricos. **Química Nova**, 26, 1, 88-95, 2003.
- SOUZA, J. C.; SILVA, BIANCA F.; MORALES, D. A.; UMBUZEIRO, G. A.; ZANONI, M. V. B. Assessment of the autoxidation mechanism of p-toluenediamine by air and hydrogen peroxide and determination of mutagenic environmental contaminant in beauty salon effluent. **Science of the Total Environment**, 685, 911-922, 2019.
- SRINIVASAN, S.; NESAKUMAR, N.; RAYAPPAN, J. B. B.; KULANDAISWAMY, A. J. Electrochemical Detection of Imidacloprid Using Cu-rGO Composite Nanofibers Modified Glassy Carbon Electrode. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, 104, 449 - 454, 2020.
- SUN, J.; LIU, X.; ZHANG, F.; ZHOU, J.; WU, J.; ALSAEDI, A.; LI, J. Insight into the mechanism of adsorption of phenol and resorcinol on activated carbons with different oxidation degrees. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 563, 22-30, 2018.
- SUN, L.-X.; OKADA, T. Simultaneous determination of the concentration of methanol and relative humidity based on a single Nafion(Ag)-coated quartz crystal microbalance. **Analytica Chimica Acta**, 421, 83-92, 2000.
- SURESH, S.; SRIVASTAVA, V. C.; MISHRA, I. M. Adsorption of catechol, resorcinol, hydroquinone, and their derivatives: a review. **Int. J. of Energy and Environmental Engineering**, 3, 1-19, 2012.
- SURKATTI, R.; EL-NAAS, M. H. Competitive interference during the biodegradation of cresols. **Int. J. Environ. Sci. Technol.** 15, 301-308, 2017.
- TOKAR, E.; PALAMARCHUK, M.; TUTOV, M.; AZAROVA, Y.; EGORIN, A. Synthesis and sorption properties of porous resorcinol-formaldehyde resins prepared by polymerization of the emulsion dispersion phase. **Journal of Materials Science**, 54, 14330-14342, 2019.
- TRAN et, M. Q.; NGUYEN, T. B.; SAWADOGO, W. R.; ERMOLENKO, L.; SONG, S.; RETAILLEAU, P.; DIEDERICH, M.; AL-MOURABIT, A. Unaromatized Tetrahydrobenzimidazole Synthesis from p-Benzoquinone and N-Arylamidines and their Cytotoxic Potential. **European Journal of Organic Chemistry**, 42, 5878, 2018.
- TURKAY, O.; BARIŞCI, S.; ÖZTÜRK, H.; ÖZTÜRK, B.; ŞEKER, M. G. Toxicological Profile of 1,4-Benzoquinone and Its Degradation By-Products during Electro-Fenton, Electrocoagulation, and Electrosynthesized Fe(VI) Oxidation. **Journal Environmental Engineering**, 144, 04018124, 2018.
- TURKAY, O.; BARIŞCI, S.; ÖZTÜRK, H.; ÖZTÜRK, B.; ŞEKER, M. G. Toxicological Profile of 1,4-Benzoquinone and Its Degradation By-Products during Electro-Fenton,

Electrocoagulation, and Electrosynthesized Fe(VI) Oxidation. **Journal of Environmental Engineering**, 144, 04018124, 2018.

VALE-JÚNIOR, E.; SANTOS, A. J.; SILVA, D. R.; FAJARDO, A. S.; MARTÍNEZ - HUITLE, C. A. Electrochemical Technologies for Detecting and Degrading Benzoquinone Using Diamond Films. **Chem. Electrochem.**, 6, 1-9, 2019.

VARONA-TORRES, E.; CARLTON, D. D.; HILDENBRAND, Z. L.; SCHUG, K. A. Matrix-effect-free determination of BTEX in variable soil compositions using room temperature ionic liquid co-solvents in static headspace gas chromatography mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, 1021, 41-50, 2018.

VELMURUGAN, M.; KARIKALAN, N.; CHEN, S.-M.; CHENG, Y.-H.; KARUPPIAH, C. Electrochemical preparation of activated graphene oxide for the simultaneous determination of hydroquinone and catechol. **Journal of Colloid and Interface Science**, 500, 54–62, 2017.

VIEIRA SEGUNDO, J. E. D.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 11, 2, 54–57, 2016.

WANG, H.; LIU, Y.; WANG, J. Electrochemical impedance biosensor array based on DNazyme-functionalized single-walled carbon nanotubes using Gaussian process regression for Cu(II) and Hg(II) determination. **Mikrochimica Acta**, 187, 4, 2020.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**, 2 ed., Wiley-VCH: New Jersey, 2000.

WANG, Y.; ROGERS, E. I.; BELDING, S. R.; COMPTON R. G. The electrochemical reduction of 1,4-benzoquinone in 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)-imide, [C2mim][NTf2]: a voltammetric study of the comproportionation between benzoquinone and benzoquinone dianion. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 648, 134-142, 2010.

WEBLER, T.; LORD, F. Planning for the human dimensions of oil spills and spill response. **Environmental Management**, 45, 723–738, 2010.

WU, Y.; DENG, P.; TIAN, Y.; DING, Z.; LI, G.; LIU, J.; ZUBERI, Z.; HE, Q. Rapid recognition and determination of tryptophan by carbon nanotubes and molecularly imprinted polymer-modified glassy carbon electrode. **Bioelectrochemistry**, 131, 107393, 2020.

XIE, J.; MAN, W.-L.; WONG, C.-Y.; CHANG, X.; CHE, C.-M.; LAU, T.-C. Four-Electron Oxidation of Phenols to p-Benzoquinone Imines by a (Salen)ruthenium(VI) Nitrido Complex. **J. of the American Chemical Society**, 138, 18, 5817-5820, 2016.

YANG, F.; LIU, Q. K.; WU, D.; LI, A. Y.; Y.; DONG, B. P-Benzoquinone adsorption-separation, sensing and its photoinduced transformation within a robust Cd(II)-MOF in a SC-SC fashion, **Chem. Commun.**, 51, 7443-7446, 2015.

YANG, S.; YANG, M.; LIU, Q.; WANG, X.; FA, H.; WANG, Y.; HOU, C. An Ultrasensitive Electrochemical Sensor Based on Multiwalled Carbon Nanotube@Reduced Graphene Oxide Nanoribbon Composite for Simultaneous Determination of Hydroquinone, Catechol and Resorcinol. **Journal of The Electrochemical Society**, 166, 6, B547–B553, 2019.

- YINA, H.; ZHANG, Q.; ZHOU, Y.; MA, Q.; LIU, T.; ZHU, L.; AI, S. Electrochemical behavior of catechol, resorcinol and hydroquinone at graphene–chitosan composite film modified glassy carbon electrode and their simultaneous determination in water samples. **Electrochimica Acta**, 56, 2748–2753, 2011.
- YUAN, M.-M.; ZOU, J.; HUANG, Z.-N.; PENG, D.-M.; YU, J.-G. PtNPs-GNPs-MWCNTs- $\beta$ -CD nanocomposite modified glassy carbon electrode for sensitive electrochemical detection of folic acid. **Analytical and bioanalytical chemistry**, 412, 2551 - 2564, 2020.
- ZHANG, B.; MATCHINSKI, E. J.; CHEN, B.; YE, X.; JING, L.; LEE, K. Marine Oil Spills-Oil Pollution, Sources and Effects. **World Seas: An Environmental Evaluation**, cap 21, 391–406, 2019.
- ZHANG, C.; PING, J.; YING, Y. Evaluation of trans-resveratrol level in grape wine using laser-induced porous graphene-based electrochemical sensor. **Science of the Total Environment**, 714, 136687, 2020.
- ZHANG, H.; BO, X.; GUO, L. Electrochemical preparation of porous graphene and its electrochemical application in the simultaneous determination of hydroquinone, catechol, and resorcinol. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 220, 919-916, 2015.
- ZHANG, M.; YE, J.; FANG, P., ZHANG, Z.; WANG, C.; WU, G. Facile electrochemical preparation of NaOH nanorods on glassy carbon electrode for ultrasensitive and simultaneous sensing of hydroquinone, catechol and resorcinol. **Electrochimica Acta**, 317, 618-627, 2019.
- ZHANG, Y.; LI, X.; LI, D.; WEI, Q. A laccase based biosensor on AuNPs-MoS<sub>2</sub> modified glassy carbon electrode for catechol detection. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 186, 110683, 2020.
- ZHU, Y.; WU, J.; HAN, L.; WANG, X.; LI, W.; GUO, H.; WEI, H. Nanozyme Sensor Arrays Based on Heteroatom-Doped Graphene for Detecting Pesticides. **Analytical chemistry**, 92, 7444-7452, 2020.
- ZILLMAN, D. J; HINCAPIÉ, G. C; SAVARI, M. R.; MIZORI, F. G.; COLE, T. E. Reductive alkylation of p-benzoquinone using mixed organoboranes. **Tetrahedron Letters**, 51, 3033-3036, 2010.