



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



**MÉTODO ELETROANALÍTICO ALTERNATIVO PARA ANÁLISE DE
HPA's (ACENAFTENO E NAFTALENO) EM ÁGUA SUBTERRÂNEA
DE POSTO DE COMBUSTÍVEL**

ANA PAULA MOTA FERREIRA

São Luís - MA

2021

ANA PAULA MOTA FERREIRA

**MÉTODO ELETROANALÍTICO ALTERNATIVO PARA ANÁLISE DE HPA's
(ACENAFTENO E NAFTALENO) EM ÁGUA SUBTERRÂNEA DE POSTO DE
COMBUSTÍVEL**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Biodiversidade e Biotecnologia da Rede Bionorte, na Universidade Federal do Maranhão, como requisito para a obtenção do Título de Doutora em Biotecnologia.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Aldaléa Lopes B. Marques.

Co-orientadora: Prof^a.Dr^a. Luiza M. Ferreira Dantas

São Luís – MA

Agosto/2021

Ana Paula Mota Ferreira

**MÉTODO ELETROANALÍTICO ALTERNATIVO PARA ANÁLISE DE
HPA's (ACENAFTENO E NAFTALENO) EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS
DE POSTOS DE COMBUSTÍVEIS**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Biodiversidade e Biotecnologia da Rede Bionorte, na Universidade Federal do Maranhão, como requisito para a obtenção do Título de Doutora em Biotecnologia.

Aprovada em: 27 /08 / 2021

Banca examinadora:

Prof.^a. Dr.^a. Aldaléa Lopes Bandes Marques.
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Junior
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Marcelo Moizinho Oliveira
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão

Prof. Dr. Rogério de Mesquita Teles
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Mota Ferreira, Ana Paula.

Método eletroanalítico alternativo para análise de HPA's acenafteno e naftaleno em água subterrânea de postode combustível / Ana Paula Mota Ferreira. - 2021.

105 f.

Coorientador(a): Luiza Maria Ferreira Dantas.Orientador(a):
Aldaléa Lopes Brandes Marques.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Rede -Rede de Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal/ccbs, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021.

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por ser essencial em minha vida, autor de meu destino, meu guia, socorro presente nas horas de angústia. Dedico também a meus pais, que com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida. É com muito amor e gratidão que eu dedico este trabalho a minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por nunca me abandonar, e ser luz na minha vida quando eu estava na escuridão.

Agradeço a Nossa Senhora de Fátima, por ser sempre a mãe tão zelosa.

Agradeço à minha família, meus pais e minha irmã, que sempre estiveram ao meu lado me apoiando ao longo de toda a minha trajetória.

Agradeço especialmente a meu esposo e minha filha, pela compreensão e paciência demonstrada durante o período de desenvolvimento dessa tese.

Sou grata pela confiança depositada na minha proposta de projeto pela minha Prof^a. Dr^a. Aldaléa Lopes, orientadora do meu trabalho. Obrigada por me manter motivada durante todo o processo, que apesar da intensa rotina de sua vida acadêmica aceitou me orientar.

Agradeço à minha coorientadora, Prof^a. Dr^a. Luiza Dantas, as suas valiosas indicações fizeram toda a diferença.

Agradeço ainda aos meus amigos do LPQA: Erico, Raquel, Cristina, Brenda, Jailson, Cindy, Eleilde, Iolanda, Helmara, Luciana, Helcai, Yago, Pamela, José e Ismael por todo o companheirismo e momentos de amizade.

Agradeço ainda, de forma especial, a Helilma, por todo apoio durante a nossa jornada no Programa de Pós-Graduação do Bionorte.

Agradeço aos meus amigos da Pós-Graduação do Bionorte: Bruno, Mauro, Albeane, Pamela e Fernanda pelos momentos descontraídos e de aprendizado.

Agradeço também aos meus amigos da Igreja Santo Antônio de Pádua, pois sempre estiveram em oração por mim.

Agradeço também aos meus amigos de docência: André Mathias, Wilman Italiano, Nelson Almada, por toda a amizade e companheirismo.

A todos meus professores da Pós-Graduação da Rede Bionorte, por todos os conhecimentos transmitidos e por muito ter contribuído para minha formação profissional.

Por último, quero agradecer também à Universidade Federal do Maranhão e todo o seu corpo docente.

Muito obrigada.

Nada te perturbe, nada te assuste, tudo passa.
Deus nunca muda. A paciência tudo alcança.
Quem a Deus tem, nada lhe falta. Só Deus
basta!

Santa Tereza d'Avila

FERREIRA, Ana Paula Mota. **Método eletroanalítico alternativo para análise de HPA's (acenafteno e naftaleno) em águas subterrâneas de postos de combustíveis.** 2021. 117 f. Tese de Doutorado em Biotecnologia - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021.

RESUMO

As águas subterrâneas são uma importante fonte de água potável e dispensam tratamento prévio, pois os processos de filtração e depuração do subsolo promovem a purificação da água. Embora mais protegidas, as águas subterrâneas não estão a salvo da poluição e entre uma das principais fontes poluidoras temos às indústrias petrolíferas, que são responsáveis por graves acidentes envolvendo derivados de petróleo. Uma grande preocupação atual são os postos de combustíveis. Nos postos de revenda ou distribuidoras, todos os combustíveis são armazenados em tanques subterrâneos e a não substituição desses tanques de armazenamento é um dos principais motivos que levam a contaminação da água subterrânea. Devido ao aumento de áreas impactadas por hidrocarbonetos decorrentes do derramamento de combustíveis no solo, surge a necessidade de quantificar esses contaminantes em amostras de água subterrânea, tendo em vista a importância que a mesma possui como reserva de água potável. Este trabalho propõe um método para a determinação dos hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) Acenafteno (ACE) e Naftaleno (NAF) em meio aquoso com um eletrodo de carbono vítreo modificado por ftalocianina de cobalto (ECV/CoPc), utilizando as técnicas Voltametria de Onda Quadrada (VOQ) e Voltametria de Pulso Diferencial (VPD). Parâmetros experimentais foram otimizados para determinação de ACE e NAF em águas subterrâneas coletadas em poços de postos de combustíveis, de São Luís-MA. Após estudo para obtenção das condições ótimas para as técnicas de VOQ e VPD, o ACE e o NAF foram determinados em uma solução tampão Britton-Robinson (BR) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 2,0 como eletrólito de suporte. A oxidação do ACE e do NAF ocorreram em 1,0 e 1,3V (vs Ag/AgCl), respectivamente. Bons resultados foram obtidos para o ACE em termos de limite de detecção ($2,85 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$), precisão (CV de 3%) e exatidão (recuperação de 99,9%), enquanto para o NAF o limite de detecção ($3,01 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$), o CV foi de 4,8% (precisão) e a recuperação foi de 100,5% (exatidão). Esses resultados indicam que o procedimento proposto se caracteriza como uma boa alternativa para a análise de ACE e NAF em água subterrânea de posto de combustível.

Palavras-chave: HPA's; Águas subterrâneas; Posto de combustível; Voltametria

FERREIRA, Ana Paula Mota. **Método eletroanalítico alternativo para análise de HPA's (acenafteno e naftaleno) em águas subterrâneas de postos de combustíveis.** 2021. 117 f. Tese de Doutorado em Biotecnologia - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021.

ABSTRACT

Groundwater is an important source of drinking water and does not require pre-treatment, as the filtration and purification processes of the subsoil promote water purification. Although more protected, groundwater is not safe from pollution, and among the major polluting sources we have the oil industries, which are responsible for serious accidents involving oil products. A major current concern is gas stations. At resale or distributor stations, all fuels are stored in underground tanks and not replacing these storage tanks is one of the main reasons that lead to groundwater contamination. Due to the increase in areas impacted by hydrocarbons resulting from the spillage of fuels in the soil, there is a need to quantify these contaminants in groundwater samples, given the importance it has as a drinking water reserve. This work proposes a method for the determination of the Acenaphthene (ACE) and Naphthalene (NAF) polyaromatic hydrocarbons (HPAs) in aqueous medium with a cobalt phthalocyanine modified glassy carbon electrode (ECV / CoPc), using Square Wave Voltammetry techniques (VOQ) and Differential Pulse Voltammetry (VPD). Experimental parameters were optimized for the purpose of determination of ACE and NAF in groundwater collected in gas stations wells, São Luís-MA. After study to obtain the optimum conditions for the VOQ and VPD techniques, the ACE and NAF were determined in a 0.2 mol L⁻¹ Britton-Robinson (BR) buffer solution at pH 2.0 as a support electrolyte. ACE and NAF oxidation occurred at 1.0 and 1.3V (vs Ag/AgCl), respectively. Good results were obtained for ACE in terms of detection limit (2,85 x 10⁻⁹ mol L⁻¹), precision (3% of CV) and accuracy (99.9% of recovery), while for NAF the detection limit was 3,01 x 10⁻⁹ mol L⁻¹, CV was 4.8% (accuracy) and recovery was 100.5% (accuracy). These results indicate that the proposed procedure is a good alternative for the analysis of ACE and NAF in groundwater of gas stations.

Keywords: PHA's; Groundwater; Fuel station; Voltammetry

LISTA DE ABREVIATURAS

- Ag/AgCl** - Eletrodo de Prata saturado com
Pt - Platina
ACE - Acenafteno
NAF - Naftaleno
HPA - Hidrocarboneto Policíclico Aromático
Ep - Potencial de Pico
Ip - Corrente de Pico
BR - Britton Robinson
CoPc - Ftalocianina de Cobalto
ECV - Eletrodo de Carbono Vítreo
EGM - Eletrodo Gotejante de Mercúrio
μA - Microampére
LD - Limite de Detecção
LQ - Limite de Quantificação
VC - Voltametria Cíclica
VPD - Voltametria de Pulso Diferencial
DP - Diferencial de Pulso
VOQ - Voltametria de Onda Quadrada
pH - Potencial Hidrogeniônico
ANP - Agência Nacional de Petróleo
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
CV Coeficiente de Variação
F - Constante de Faraday (96485 C mol^{-1}) *c*
H₂SO₄ - Ácido sulfúrico
USEPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura Molecular do Acenafteno.....	21
Figura 2 - Estrutura Molecular do Naftaleno.....	22
Figura 3 - Estrutura e Nomenclatura dos 16 HPA's Prioritários.....	25
Figura 4- Estrutura da ftalocianina na forma ácida (H ₂ Pc)	31
Figura 5 - Estrutura de uma metaloftalocianina (MPc), onde M representa um metal	31
Figura 6- Mapa de localização da área de estudo.....	32
Figura 7-Potenciostato/galvanostato PGSTAT 302 da Metrohm-Autollab, utilizado para as medidas eletroquímicas.	33
Figura 8-Célula Eletroquímica com entrada para três eletrodos	34
Figura 9 - Esquema da modificação do eletrodo de trabalho.	35
Figura 10 - (A) Voltamogramas Cíclicos do ECV (A) e ECV/CoPc (B) na presença de ferricianeto de potássio $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. As figuras internas referem-se à dependência linear da corrente em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.....	39
Figura 11(A) Voltamogramas Cíclicos do ECV saturado em N ₂ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Tampão BR sem CoPc (-) e com CoPc (-); $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$. (B) Voltamogramas cíclicos do eletrodo ECV/CoPc, saturado em N ₂ em Tampão Britton Robinson $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em diferentes velocidades ($0,015; 0,02; 0,025; 0,03; 0,035; 0,04; 0,045; 0,05; 0,055; 0,06 \text{ V.s}^{-1}$).....	40
Figura 12 - (A) Diagrama Nyquist para o eletrodo ECV/CoPc em Tampão BR, $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2, ECV. (B) Diagrama Nyquist em Tampão BR, $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,	42
Figura 16 - Gráfico da dependência da corrente de pico com a concentração de CoPc em $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de ACE e $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de NAF em tampão BR $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,0), ECV/CoPc, $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$	43
Figura 17 - Gráfico da dependência da corrente de pico com a porcentagem de Nafion em $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de ACE () e $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de NAF () em tampão BR $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,0), ECV/CoPc, $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$	44
Figura 13 - (A) Voltamogramas cíclicos: (A) (ECV/CoPc) na ausência do analito branco em tampão BR (pH 2,0) (B) $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de acenafteno em tampão BR (pH 2,0) ECV (C) $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de acenafteno em tampão BR (pH 2,0) ECV/CoPc, $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$. (B) Voltamogramas cíclicos: (A) branco em tampão BR (pH 2,0), (B) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de naftaleno em tampão BR (pH 2,0) ECV (C) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de naftaleno em tampão BR (pH 2,0) ECV/CoPc, $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$	46
Figura 18 - Gráfico da dependência da corrente de pico com o eletrólito suporte em $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de ACE e $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de NAF (pH 2,0), ECV/CoPc, $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$	47
Figura 19 - Gráfico da relação entre a variação de pH vs. Epa e pH vs. Ipa em meio de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão Britton Robinson contendo de $9,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de ACE (A) e $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para NAF (B).....	49
Figura 14:(A) Gráfico da dependência de corrente de pico do ACE com o a velocidade de varredura. (B) Gráfico da dependência de potencial de pico do ACE com a velocidade de varredura (C) Gráfico da dependência de potencial de pico do ACE com o logaritmo da velocidade de varredura.....	50
Figura 15:(A) Gráfico da dependência de corrente de pico do NAF com o a velocidade de varredura. (B) Gráfico da dependência de potencial de pico do NAF com a velocidade de varredura (C) Gráfico da dependência de potencial de pico do NAF com o logaritmo da velocidade de varredura.....	52

Figura 22 - Voltamogramas de Pulso Diferencial em diferentes Amplitudes em tampão BR (0,2 mol L ⁻¹), pH 2 na presença de 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ de ACE (A) e 4,76 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ NAF (B), em tampão BR (0,2 mol L ⁻¹), pH 2, na velocidade: 0,05 V s ⁻¹ , tempo de pulso = 200 ms	56
Figura 23 - Gráfico da dependência da amplitude sobre a resposta analítica do sensor para ACE e NAF. Medidas conduzidas em tampão BR 0,2 mol L ⁻¹ (pH 2,0). Velocidade de varredura: 0,025 V s ⁻¹	58
Figura 24 - Gráfico da dependência de tempo de pulso com a corrente do ACE e NAF, com uma velocidade de varredura do potencial de 0,025 V s ⁻¹ e uma amplitude de pulso de 0,7 V em tampão BR, 0,2 mol L ⁻¹ , pH 2,0.	59
Figura 25 - Voltamogramas de Pulso Diferencial empregando-se o ECV/CoPc em diferentes concentrações de ACE (4,97x10 ⁻⁶ e 3,84 x 10 ⁻⁵) em Tampão BR 0,2 mol L ⁻¹ , pH 2, v = 0,025 V s ⁻¹ . (B) Curva Analítica de ACE.	60
Figura 26 - Voltamogramas de Pulso Diferencial empregando-se o ECV/CoPc em diferentes concentrações de NAF (4,97 x 10 ⁻⁶ até 4,30x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em Tampão BR 0,2 mol L ⁻¹ , pH 2, v = 0,050 V s ⁻¹ . (B) Curva Analítica de NAF.....	61
Figura 27 - Voltamogramas de onda quadrada para ACE e NAF em diferentes amplitudes em tampão BR (0,2 mol L ⁻¹), pH 2 na presença de 9,85 x10 ⁻⁷ mol L ⁻¹ ACE (A) 4,75 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ NAF (B), velocidade: 0,025 V s ⁻¹ , tempo de pulso = 200 ms. Variação da Amplitude (10 a 10 a 90 mV).....	62
Figura 28 - Voltamogramas de onda quadrada em diferentes frequências (8, 10 e 12Hz) em tampão BR (0,2 mol L ⁻¹), pH 2 na presença de 9,85x10 ⁻⁷ mol L ⁻¹ ACE (A) e 4,75 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ NAF (B), velocidade: 0,025 V s ⁻¹	64
Figura 29 - Gráfico dependência da corrente de pico com a amplitude em diferentes frequências (8, 10 e 12Hz) em tampão BR (0,2 mol L ⁻¹), pH 2 na presença de 9,85x10 ⁻⁷ mol L ⁻¹ ACE e 4,75x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ de NAF, velocidade: 0,025 V s ⁻¹	66
Figura 30 - Voltamogramas de onda quadrada em diferentes incrementos (20, 40, 60, 80 e 100 mV) em tampão BR (0,2 mol L ⁻¹), pH 2 na presença de 1,55 x10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ ACE (A) e 4,75x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ de NAF (B), velocidade: 0,05 V s ⁻¹	67
Figura 31 - Gráfico da dependência de corrente de pico com os incrementos (20, 40, 60, 80 e 100 mV) em tampão BR (0,2 mol L ⁻¹), pH 2 na presença de 1,55 x10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ ACE (A) e 4,75x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ de NAF (B), velocidade: 0,05 V s ⁻¹	68
Figura 32 - Voltamogramas de Onda Quadrada empregando-se o ECV/CoPc em diferentes concentrações de ACE (4,97x10 ⁻⁶ e 3,84 x 10 ⁻⁵) em Tampão BR 0,2 mol L ⁻¹ , pH 2, v = 0,025 V s ⁻¹ . (B) Curva Analítica de ACE.	69
Figura 33 - Voltamogramas de Onda Quadrada empregando-se o ECV/CoPc em diferentes concentrações de NAF (4,91 x 10 ⁻⁶ até 4,30x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em Tampão BR 0,2 mol L ⁻¹ , pH 2, v = 0,050 v s ⁻¹ . (B) Curva Analíticas de NAF.	70
Figura 34 - (A) Voltamogramas de Pulso Diferencial em diferentes Amplitudes em tampão BR (0,2 mol L ⁻¹), pH 2 na presença de 5x10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ ACE e NAF, velocidade: 0,025 V s ⁻¹ , tempo de pulso = 200 ms. (B) Gráfico de dependência de corrente de pico com a variação da amplitude.	78
Figura 35 - (A) Voltamogramas de Pulso Diferencial em diferentes Tempos de Pulso em tampão BR (0,2 mol L ⁻¹), pH 2 na presença de 5x10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ ACE e NAF, velocidade: 0,025 V s ⁻¹ , tempo de pulso = 200 ms. (B)Gráfico da variação do tempo de pulso com a corrente.....	79
Figura 36 - (A) Voltamogramas de Pulso Diferencial empregando-se o ECV/CoPc em diferentes concentrações de ACE e NAF (4,97 x 10 ⁻⁸ ; 9,9 x 10 ⁻⁸ ; 1,96 x 10 ⁻⁷ ; 2,91 x 10 ⁻⁷ ; 3,84 x 10 ⁻⁷ ; 4,76 x 10 ⁻⁷ ; 5,66 x 10 ⁻⁷ ; mol L ⁻¹) em Tampão BR 0,2 mol L ⁻¹ , pH 2, v = 0,025 V s ⁻¹ . (B) Curvas Analíticas de ACE e NAF	80
Figura 37 - Gráfico da curva de adição padrão obtido por VPD empregando-se o ECV/CoPc em diferentes concentrações de ACE (1) amostra real; (2) 0,249 μmol L ⁻¹ , 0,496 μmol L ⁻¹ ; 0,99 μmol L ⁻¹ em Tampão BR 0,2 mol L ⁻¹ , pH 2, saturado com N ₂ , v = 0,050 V s ⁻¹ , amplitude de pulso de 70mV.....	81

Figura 38 - Gráfico da curva de adição padrão obtido por VPD empregando-se o ECV/CoPc em diferentes concentrações de NAF, Tampão BR 0,2 mol L⁻¹, pH 2, saturado com N₂, = 0,050 V s⁻¹, amplitude de pulso de 70 mV. NAF (1) amostra real; (2) 0,249 μmol L⁻¹; (3) 00,497 μmol L⁻¹ e (3) 0,744 μmol L⁻¹ de NAF 81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas de alguns HPA's.....	22
Tabela 2 - Características mutagênicas e carcinogênicas dos HPA's	26
Tabela 3- Parâmetros utilizados para a obtenção das medidas voltamétricas por voltametria cíclica.....	37
Tabela 4 - Parâmetros utilizados para a obtenção das medidas voltamétricas por voltametria pulso diferencial	37
Tabela 5 - Parâmetros utilizados para a obtenção das medidas voltamétricas por voltametria de onda quadrada.....	38
Tabela 7: Resultado do Estudo de Interferentes	71
Tabela 8 - Parâmetros utilizados para a obtenção das medidas voltamétricas por VPD e VOQ	74
Tabela 9 - Estudo da repetibilidade do eletrodo ECV/CoPc para uma solução tampão BR 0,2molL ⁻¹ , pH 2,0, contendo 2,00 x 10 ⁻⁶ de acenafteno e naftaleno.....	75
Tabela 10 - Estudo da reprodutibilidade do eletrodo ECV/CoPc para uma solução tampão BR 0,2molL ⁻¹ , pH 2,0, contendo 1,5 x 10 ⁻⁶ de acenafteno e naftaleno.....	76
Tabela 11 - Teste de recuperação aplicado por método de adição padrão em amostra de água subterrânea para o ACE.....	76
Tabela 12 - Teste de recuperação aplicado por método de adição padrão em amostra de água subterrânea para o NAF.....	76
Tabela 13 - Resultados de ACE e NAF comparados ao da literatura.....	83
Tabela 14 -Valores orientadores para hidrocarbonetos em água subterrânea (CONAMA 420/2009).....	84

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Equação de Randles – Sevcik.....	38
Equação 2 - Equação de Laviron.....	53
Equação 3 - Equação de Laviron.....	54
Equação 4 - Limite de Detecção.....	73
Equação 5 - Limite de Quantificação.....	73
Equação 6 - Coeficiente de Variação.....	75

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE ABREVIATURAS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE EQUAÇÕES	ixiii
1.INTRODUÇÃO	16
1.1OBJETIVO GERAL	18
1.2OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAS)	19
2.2 ACENAFTENO E NAFTALENO	20
2.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS HPA's.....	22
2.4 TOXICIDADE DOS HPA's	24
2.5POSTOS REVENDEDORES DE COMBUSTÍVEIS COMO FONTES DE CONTAMINAÇÃO	26
2.6 MÉTODOS DE ANÁLISE DE HPA's	27
2.7ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS	29
2.7.1ELETRODO QUIMICAMENTE MODIFICADO COM FTALOCIANINA DE COBALTO	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	31
3.2 INSTRUMENTAÇÃO	32
3.2.1 CÉLULA ELETROQUÍMICA E ELETRODOS	33
3.3 PRÉ-TRATAMENTO E MODIFICAÇÃO DAS SUPERFÍCIES DO ELETRODO DE CV	34
3.4 REAGENTES E SOLUÇÕES	35
3.4.1 Preparo de Soluções	36
3.5 PROCEDIMENTOS DE MEDIDA	36
3.5.1 Teste de eletroatividade	37
3.5.2 Variação da concentração hidrogeniônica	37
3.5.3 Escolha da melhor técnica para a oxidação dos HPA's	37

3.5.3.1 Parâmetros operacionais das técnicas Voltamétricas	37
3.6 AVALIAÇÃO DA ÁREA ELETROQUIMICAMENTE ATIVA.....	38
3.6.1 Caracterização eletroquímica do ECV/CoPc.....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO ELETRODO QUIMICAMENTE MODIFICADO COM COPC	40
4.1.1 Propriedades Redox do eletrodo	40
4.1.2 Caracterização do eletrodo por ESPECTROSCOPIA DE impedância eletroquímica (EIE).....	42
4.2.2 Estudo da % de Nafion na resposta da oxidação do ACE e NAF	44
4.3 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS ANALITOS ACE E NAF NO ECV/COPC EM SOLUÇÃO AQUOSA (MEIO ÁCIDO).....	45
4.4 REATIVIDADE E MECANISMOS DAS REAÇÕES DE ACE E NAF COM O ECV/COPC	47
4.5 OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS PARA ANÁLISE DE ACE E NAF	56
4.5.1 Voltametria de Pulso Diferencial	56
4.5.1.1 Variações da amplitude de pulso	56
4.5.1.2 Tempo de Pulso	59
4.5.1.3 Curva Analítica para ACE e NAF por VPD	59
4.5.2 Voltametria De Onda Quadrada	62
4.5.2.1 Amplitude de pulso.....	62
4.5.2.2 Frequência	64
4.5.2.3 Incremento de potencial.....	66
4.5.2.4 Curva Analítica para ACE e NAF por VOQ	68
4.6 ESTUDO DE INTERFERENTES POR VPD.....	71
2,94%	72
4.7. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS ANALÍTICOS	72
4.7.1 Limites de Detecção e de Quantificação	73
4.7.2 Precisão.....	75
4.7.3 Exatidão.....	76
4.8 DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE ACE E NAF	77
4.8.1 Estudo da Amplitude	77
4.8.2 Estudo do Tempo de Pulso	78
4.8.3 Construção da Curva Analítica na Determinação Simultânea dos analitos	80
4.9 APLICAÇÃO EM AMOSTRA REAL	81
4.10 COMPARAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO COM OS REPORTADOS NA LITERATURA PARA A DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DE HPA's (ACE E NAF) EM SOLUÇÕES AQUOSAS	83

5. CONCLUSÃO.....	84
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

1. INTRODUÇÃO

Devido as transformações mundiais por conta da poluição dos ecossistemas, surge a necessidade da preservação do meio ambiente. A partir de ecossistemas alterados pela poluição e degradação torna-se primordial a preservação de mananciais de água potável.

As águas subterrâneas são uma importante fonte de água potável e dispensam tratamento prévio, pois os processos de filtração e depuração do subsolo promovem a purificação da água durante a sua percolação no meio. A exploração dos aquíferos pode ser feita dentro das áreas urbanas e dispensa a construção de grandes instalações. Além do mais, inúmeros aquíferos se encontram mais protegidos dos agentes contaminantes do que os mananciais de águas superficiais (ZOBY, 2008).

Embora mais protegidas, as águas subterrâneas não estão a salvo da poluição e seu aproveitamento envolve um planejamento técnico criterioso, com base no conhecimento de cada ambiente onde se localizam e de suas condições de circulação.

A perda contínua de qualidade das águas superficiais, devido aos intensos processos de degradação ambiental ocorridos nos últimos anos tem elevado os custos de tratamento para a potabilização deste recurso, fazendo com que as águas subterrâneas sejam vistas como potenciais fontes de abastecimento de água de boa qualidade e de baixo custo (GEBARA, et al, 2013). A água subterrânea evoluiu da sua condição tradicional de bem livre para um recurso de reconhecido valor social e econômico internacional” (JOHN, 2013).

Apesar da extrema importância das águas subterrâneas, observa-se um descaso, o que tem levado à sua contaminação por diferentes fontes poluidoras. As principais fontes potenciais de contaminação das águas subterrâneas são: os lixões; aterros mal operados; acidentes com substâncias tóxicas; atividades inadequadas de armazenamento, manuseio e descarte de matérias primas, produtos, efluentes e resíduos em atividades industriais, como indústrias químicas, petroquímicas podem provocar problemas de salinização ou aumentar a lixiviação de contaminantes para a água subterrânea (FOSTER, et al, 2002).

Devido ao aumento de áreas impactadas por hidrocarbonetos surge a necessidade de quantificar esses contaminantes em amostras de água subterrânea, tendo em vista a importância que a mesma possui como reserva de água potável.

A contaminação de aquíferos por hidrocarbonetos pode inviabilizar a utilização futura desses recursos naturais. O número elevado de postos de distribuição de combustíveis em todo o território nacional e a idade atingida por grande parte deles justificam a preocupação quanto ao impacto negativo que as águas subterrâneas possam vir a sofrer (DAVID e PEARCE, 2019).

Os hidrocarbonetos poliaromáticos são substâncias perigosas, em razão da sua toxicidade, pois possuem estrutura química complexa e que possuem a capacidade de se biocumalarem e aumentarem sua concentração na cadeia alimentar (VERHART,2017).

Entre os diversos hidrocarbonetos poliaromáticos, no Brasil a Portaria de Consolidação nº 05 do MS de 28 de outubro de 2017, define o padrão de potabilidade de água para consumo humano, preconiza somente o benzo (a) pireno, com valor máximo permitido de 0,7 mg L⁻¹ como uma substância de análise semestral obrigatória.

As principais fontes de HPA's são divididas em dois grupos: origem natural e os gerados por fontes antropogênicas (LOPES; ANDRADE, 1996; IPCS, 1998; MASTRADEA, 2005; PAVEI, 2007).

De acordo com GEBARA et al. (2013) as fontes naturais mais relevantes são: queimadas de florestas; atividades vulcânicas e decomposição de material biológico, enquanto as fontes antropogênicas mais comuns são as provenientes da combustão do carvão , gás natural ,derivados de petróleo e madeira (para geração de energia e aquecimento) , combustão de derivados de petróleo (para movimentação de embarcações, veículos terrestres e aviões) , atividades industriais (que utilizam derivados de combustíveis fósseis como matéria prima) e queimadas intencionais (de áreas de cobertura vegetal).

Entre as fontes antropogênicas, uma grande preocupação atual é a contaminação causada pelos postos de combustíveis. Nos postos de revenda ou distribuidoras, todos os combustíveis são armazenados em tanques subterrâneos e a não substituição desses tanques de armazenamento é um dos principais motivos que levam a contaminação da água subterrânea (DO REGO, 2007).

Os tanques subterrâneos de armazenamento de óleo diesel são geralmente instalados próximos aos tanques de etanol. Em caso de derramamento ou vazamento, grandes proporções de óleo diesel poderão entrar em contato com o álcool e as possíveis interações entre os constituintes do diesel e do etanol podem afetar o comportamento destes na superfície. Apesar de não ser considerado tóxico à saúde e ao ambiente, a adição de etanol pode aumentar a solubilidade dos hidrocarbonetos e a mobilidade dos hidrocarbonetos monoaromáticos e poliaromáticos em água, além de dificultar a biodegradação natural dos contaminantes (DE OLIVEIRA,1998).

Não há um mapeamento de todas as áreas contaminadas do Brasil, bem como o conhecimento de outros contaminantes. Os postos distribuidores de combustíveis se constituem atualmente uma das maiores preocupações, pois se encontram bastante dispersos e a quantidade de combustível estocada em cada um deles, pode se derramar no solo, e isso pode ser suficiente

para inviabilizar o consumo de milhões de metros cúbicos de água subterrânea (WANG, et. Al, 2013), portanto, é de grande importância o monitoramento de HPA's em água subterrânea.

Neste contexto, é extremamente importante o desenvolvimento de metodologias analíticas para o monitoramento de HPA's na água subterrânea. Dentre as várias técnicas analíticas desenvolvidas para o monitoramento desses analitos, se destaca a cromatografia (ANJOS,2012). Contudo, os métodos cromatográficos são dispendiosos, envolvem diversas etapas para preparação das amostras, equipamentos sofisticados, além do custo. De forma alternativa, os métodos eletroanalíticas, tais como a voltametria, vêm ganhando destaque na análise de diversos compostos orgânicos, além do baixo consumo de reagentes e equipamentos mais simples.

Esse trabalho, desenvolveu uma metodologia alternativa para a determinação de hidrocarbonetos poliaromáticos (ACE e NAF), utilizando um eletrodo de carbono vítreo quimicamente modificado com ftalocianina de cobalto usando a técnica de voltametria de pulso diferencial.

1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um sensor eletroquímico para a determinação de acenafteno e naftaleno em amostras de água subterrânea coletadas em Postos de Revenda de combustíveis de São Luís - MA.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Estudar o comportamento eletroquímico do ACE e NAF no eletrodo de carbono vítreo quimicamente modificado com Ftalocianina de Cobalto (ECV/CoPc);
- ✓ Caracterizar o eletrodo utilizando impedância eletroquímica;
- ✓ Otimizar os parâmetros experimentais da solução e da técnica, referentes à resposta eletroanalítica do sistema em estudo, tais como, concentração do modificador do eletrodo, eletrólito suporte, pH da solução e parâmetros operacionais do equipamento;
- ✓ Validar, estatisticamente, os resultados obtidos quanto à precisão, exatidão, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ);
- ✓ Determinar, simultaneamente, os analitos em água subterrânea, assim como avaliar interferentes e aplicar o procedimento otimizado para a quantificação dos analitos em estudo em amostra real de água subterrânea.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAS)

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, estando entre eles os monoaromáticos (BTEX: Benzeno, Tolueno, Xileno e Etilbenzeno) e os poliaromáticos (HPA's) (SOLOMONS,2005). Os BTEX são hidrocarbonetos, presentes no petróleo mais estudados até o momento, não somente por estarem presentes no diesel, mas por serem constituintes da gasolina e do diesel que apresentam maior distribuição na água subterrânea quando ocorrem vazamentos, contudo, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são também amplamente distribuídos no solo e na água subterrânea. Em virtude de suas propriedades físico-químicas e da grande distribuição destes compostos no meio ambiente, o risco da contaminação de seres humanos por estas substâncias é alto (ANJOS,2012).

A formação pirolítica de HPA's é bastante complexa e variável, dependendo das condições reacionais. O esquema mecanístico aceito para esta reação envolve a polimerização via radicais livres, em várias etapas, até a formação de núcleos aromáticos condensados. (CARUSO e ALABURDA, 2008)

A formação destes compostos depende de fatores como tipo da biomassa presente, quantidade de oxigênio disponível, pressão e, principalmente, de calor, pois a concentração de HPA's aumenta linearmente na faixa de temperatura de 400 a 1000°C que apresentam em sua estrutura molecular, basicamente, carbono e hidrogênio formando dois ou mais anéis aromáticos (PAZ, et. al.,2017).

As principais fontes antropogênicas dos HPA's são de origem da combustão do petróleo, do carvão e do gás natural para fins industriais e domésticos. Devido a fusão dos anéis adjacentes tendem a ter uma estrutura planar rígida, possuem solubilidade baixa em água e lipofilicidade acentuada, podem sofrer degradação fotoquímica e biológica (AGARCIA, 2014). Os HPA's são poluentes orgânicos de importância ambiental e de interesse toxicológico, pois muitos apresentam propriedades pré-carcinogênicas e/ou mutagênicas para homens e animais (CARUSO,2008).

As propriedades físico-químicas dos HPA's são definidas pelo sistema de duplas conjugadas presentes nas estruturas desta classe de compostos. À temperatura ambiente, todos são sólidos e normalmente possuem altas temperaturas de fusão e ebulição, baixas pressão de vapor. Alguns HPA's são semivoláteis, porém, muitos deles podem ser transportados por longas distâncias e serem adsorvidos em material particulado (CARUSO,2008 e SOUSA 2012).

Eles possuem características lipofílica, e por isso tendem a se acumular em tecidos lipídicos de plantas e animais; com relação às plantas, estes compostos concentram-se mais na superfície (peles e folhas) do que nos tecidos internos (LOPES,1996). Devido a habilidade em filtração de água e por não apresentarem capacidade de biotransformá-los, determinados animais marinhos, como ostras e mexilhões, acabam acumulando os HPA's em seus organismos. Os HPA's são quimicamente inertes, porém, quando reagem, participam de reações de substituição eletrolítica e de adição. No caso das reações de adição, os compostos formados tendem a sofrer reações de eliminação, regenerando a aromaticidade. (CARUSO,2008)

Os combustíveis derivados do petróleo são pouco solúveis em água e quando ocorre um vazamento de combustível, este estará presente inicialmente no subsolo como líquido de fase não aquosa, e posteriormente em contato com a água subterrânea se dissolvendo parcialmente. Os HPA's monoaromáticos, possuem maior solubilidade em água e, portanto, são os contaminantes que primeiro atingirão o lençol freático e os poliaromáticos por serem hidrofóbicos, tendem a se dissolver no material particulado em suspensão, tendendo a se sedimentar em águas subterrâneas (LOPES,1996; CORSEUIL,1997).

Atualmente, várias técnicas são usadas para a determinação dos HPA's, tais como a espectroscopia de fluorescência (WAGENER,2014), Cromatografia Gasosa, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (IAO,2013), contudo, as técnicas eletroquímicas (PAPPIN,1987; MAILU,2010;GERMAN,2012) também têm se mostrado promissoras, como métodos de detecção de HPA's, pois as mesmas são métodos mais simples, em termos de instrumentação e materiais utilizados, quando comparados, por exemplo, com os métodos cromatográficos. Este trabalho desenvolveu uma metodologia alternativa para a detecção dos HPA's acenafteno e naftaleno por técnicas voltamétricas usando o sensor eletroquímico ECV/CoPc.

Embora no meio ambiente existam uma quantidade grande de HPA's, mas apenas 16 são classificados como poluentes prioritários pela USEPA e ela recomenda a determinação e quantificação dos 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, sendo prioritários e devem ser rotineiramente monitorados (SUN et al., 1998, AZEVEDO et al., 2004).

2.2 ACENAFTENO E NAFTALENO

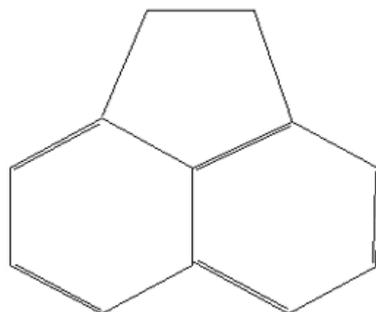
Os HPA's são formados pela combinação de dois ou mais anéis aromáticos e devido a isso eles não se degradam e podem causar grandes impactos ambientais e por isso são classificados como poluentes orgânicos (GACHANJA e MARITIM, 2019, LIU et al.,2019). De maneira geral, estas substâncias, assim como os seus derivados nitrogenados e oxigenados, têm

uma ampla distribuição e são encontrados como constituintes de misturas complexas, distribuídos em diversas partes ambientais (ABDEL-SHAFY, et.al.,2015). São substâncias químicas que são amplamente distribuídas na natureza que se apresentam desde contaminando alimentos até compostos alterados pelo homem.

O acenafteno (Figura 1) é um hidrocarboneto aromático cristalino, encontrado no alcatrão ($C_{12}H_{10}$), de largo uso industrial como intermediário na fabricação de corantes, plásticos, inseticidas etc. Seu ponto de fusão é de $95^{\circ}C$ e seu ponto de ebulição é de 279° Celsius.

Na indústria química é utilizado como intermediário na produção de alguns corantes. A substância é muito tóxica para organismos aquáticos. A substância pode causar efeitos prolongados no ambiente aquático. É altamente recomendável evitar que o produto químico entre no meio ambiente. Os dados disponíveis sobre os efeitos desta substância na saúde humana são insuficientes, por isso deve-se possuir muito cuidado.

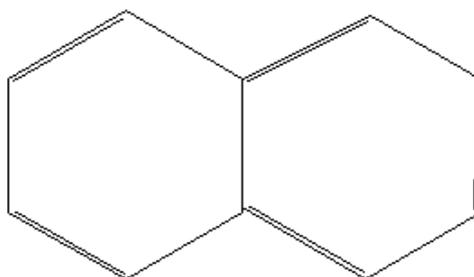
Figura 1 - Estrutura Molecular do Acenafteno



Fonte: Próprio Autor

O naftaleno, vulgarmente conhecido como naftalina, é um hidrocarboneto aromático (possui propriedades semelhantes às do benzeno) cuja molécula é constituída por dois anéis benzênicos condensados. A sua fórmula molecular é $C_{10}H_8$ (Figura 2). É um sólido cristalino em forma de lâminas, de cor branca, com odor característico. Possui um ponto de fusão de $80,2^{\circ}C$ e um ponto de ebulição de $218^{\circ}C$. O naftaleno encontra-se no petróleo em pequenas quantidades, razão pela qual se obtém por destilação do alcatrão da hulha, no qual se encontra numa proporção de aproximadamente 7%.

As reações típicas do naftaleno são as reações de substituição eletrofílica, nas quais o hidrogénio é deslocado, sob a forma de íons hidrogénio, e preservado o sistema anelar do naftaleno.

Figura 2 - Estrutura Molecular do Naftaleno

Fonte: Próprio Autor

Em termos de sua análise, os métodos geralmente utilizam a cromatografia. Em um trabalho recente, por exemplo, um novo método foi proposto com uso de microextração em fase sólida (SPME) e detecção cromatográfica. O NAF foi adsorvido e pré-concentrado antes da análise em amostras de solo e água, por cromatografia em fase gasosa (GC) (Yang,2018).

Um outro estudo recente (SHANG,2019) mostra o uso dos dados de fluorescência de quatro vias acoplada ao método de calibração de terceira ordem com base na análise fatorial paralela de quatro vias (PARAFAC de quatro vias) para determinar o vários HPA's, entre eles o acenafteno em amostras de chá. O PARAFAC de quatro vias forneceu resultados analíticos satisfatórios para a determinação do ACE no chá cuja recuperação média foi de $96,0 \pm 9,8\%$.

2.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS HPA's

Algumas propriedades físico-químicas de grande importância para se entender o comportamento ambiental e biológico de representantes do grupo dos HPA's são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas de alguns HPA's.

Substância	Peso molecular (g/mol)	Pressão de vapor(Pa, 25° C)	Log Kow (25° C)	Solubilidade em água (mg/L)	tempo de meia vida no solo *
Naftaleno	128	11,8	3,37	31	<125 d
Acenafteno	154,21	0,3	3,92	3,8	43 – 60 d
Fluoreno	166	0,71	4,18	1,9	3d
Fenantreno	178	0,113	4,57	1,1	2d
Antraceno	178	0,0778	4,54	0,045	50 d – 1,3 a
Pireno	202	0,0119	5,18	0,132	210 d – 5,2 a
Benzo[a]pireno	252	$2,13 \times 10^{-5}$	6,04	0,0038	269 d – 8,2 a
Benzo[ghi]perileno	276	$2,25 \times 10^{-5}$	6,5	0,00026	<9,5 a

Fonte: Adaptado de Lundstedt (2007), Bojes e Pope (2007)

Como pode ser observado na Tabela 1, os HPA's apresentam baixa solubilidade em água, e em geral a solubilidade vai diminuindo com o aumento dos números de anéis. Naturalmente, exceções à regra, pois alguns fatores como simetria, planaridade e a presença de substituintes podem influenciar a solubilidade dos HPA's em solventes orgânicos. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos planares são menos solúveis e biologicamente menos tóxicos (DABESTANI e IVANOV, 1999).

Para Harvey (1991) os HPA's alternantes, planares e simétrico requerem, relativamente, uma alta energia de solubilização por causa da sua capacidade para se entrelaçar. Sendo assim, eles tendem a ser menos solúveis e quanto menor a simetria, os compostos tendem a ser mais solúveis em solventes orgânicos. A presença de radicais metila e substituição polar também podem aumentar a solubilidade de HPA's em certos solventes (HARVEY, 1991).

Outra característica físico-química importante dos HPA's são sua volatilidade. Essa propriedade tende a diminuir com o aumento do peso molecular e, por isso os HPA's de pesos moleculares mais baixos, são mais voláteis e apresentam maiores pressões de vapor que os mais pesados e como consequência, eles podem ser encontrados tanto na fase gasosa quanto adsorvidos em material particulado (APARG, 1995)

No solo, os HPA's estão geralmente adsorvidos no material constituinte e ficam retidos nas camadas superiores. Em virtude de suas propriedades físico-químicas e da grande distribuição ambiental, o risco de contaminação humana por estas substâncias é significativo.

Efetivamente, devido ao seu caráter lipofílico, os HPA's e seus derivados podem ser absorvidos pela pele, por ingestão ou por inalação, sendo rapidamente distribuídos por todo o organismo. A quantidade absorvida por inalação varia de acordo com o grau de contaminação atmosférico, que está diretamente relacionado com a urbanização, ao tráfego de veículos automotores (principalmente motores diesel) e com o tipo e a industrialização da área. Em ambientes fechados, a fumaça de cigarro e as fontes de aquecimento podem contribuir para o aumento dos níveis ambientais de HPA's. As meias vidas dos compostos de maior peso molecular são relativamente elevadas e indicam que sua degradação é lenta (BOUCHEZ, et.al 1996 e ATSDR, 1995).

O coeficiente octanol-água é muitas vezes expresso como o $\log K_{ow}$. O Naftaleno apresenta " $\log K_{ow}$ " de 3,37, ou seja, o naftaleno é mais solúvel. Isso também está de acordo com a influência da estrutura química na solubilidade. O $\log K_{ow}$ está diretamente correlacionado com o carácter hidrofóbico do analito e, portanto, com a sua tendência para ser extraído por um solvente orgânico apolar. Dos analitos incluídos neste trabalho, o menos hidrofóbico é, portanto, o naftaleno seguido do acenafteno (LIDE, 1992; ATSDR, 1995).

A Pressão de vapor define o ponto em que os HPA's irão evaporar para a forma gasosa ou se condensar. Quanto maior a pressão de vapor (a temperaturas normais) mais volátil é o composto. O Naftaleno ($PV=11.866$ Pa), portanto é o mais volátil e o que evapora mais rapidamente dentre os HPA's a temperaturas normais (MACKAY e CALLCOTT, 1998).

2.4 TOXICIDADE DOS HPA's

Os estudos iniciais acerca das toxicidades dos HPA's surgem em 1931, quando fizeram o isolamento do benzo (a) pireno a partir do carvão e de sua síntese no mesmo ano. Contudo, os primeiros dados referentes aos seus riscos ocupacionais foram observados desde 1922 pela demonstração de que extratos orgânicos de fuligem eram carcinogênicos em animais, sendo comprovado através de estudos epidemiológicos (CARUSO,2008; RÉ-POPPI,2005).

A NBR 10.004, especifica os resíduos sólidos quanto a sua possibilidade de perigo ao meio ambiente e a saúde pública. Os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública estão classificados em: classe I – resíduos perigosos; classe II – resíduos não perigosos, sendo essa dividida em classe IIA – resíduos não inertes e classe IIB – resíduos inertes. Esta classificação é essencial para o gerenciamento adequado dos resíduos, pois dessa forma possibilita a determinação do seu correto manuseio, transporte, armazenamento e tratamento ou destinação final (NETTO et al; 2000 ABNT, 2004)

Os HPA's encontram-se classificados como resíduo perigoso, pois é considerado como um material (substância ou mistura de substâncias) com capacidade em potencial de causar danos a organismos seres vivos e também ao meio ambiente; ou ainda, podem se tornar perigosos ao entrar em contato com outros materiais (TAMILA, 2013)

Os HPA's apresentam efeitos sistêmicos que podem ser: anemias agudas, náuseas, vômitos, convulsões, distúrbios de consciência, letargias e dermatites (CAVALIERI, 2012). Além disso, são amplamente reconhecidos os efeitos carcinogênicos, onde existe uma propensão dos HPA's de atuarem como carcinógenos nos locais onde são via de acesso ao organismo (IARC, 2010).

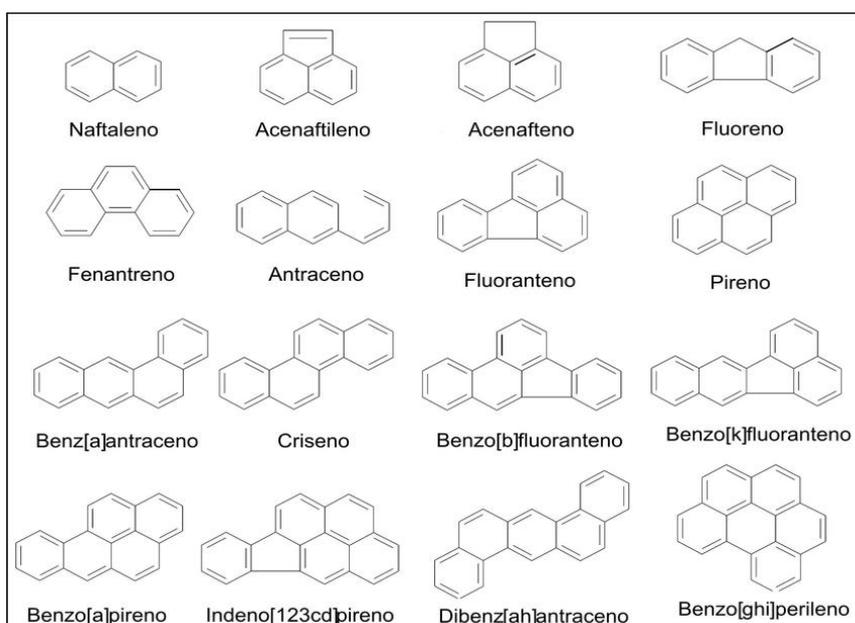
Pesquisas que estão sendo realizadas demonstram que alguns HPA's podem provocar câncer se inalados, ingeridos e mesmo após contato com a pele. Imunossupressão, hipertrofia hepática e alterações no crescimento de outros tecidos também foram relatados em cobaias de laboratório. Os HPA's são considerados compostos tóxicos, mesmo em pequenas concentrações, sendo que os compostos de menor massa molecular formados por dois ou três anéis (como naftaleno, fenantreno e antraceno) possuem elevada toxicidade aguda, mas baixo ou nenhum potencial carcinogênico, enquanto os compostos de maior massa molecular

contendo quatro, cinco ou seis anéis (como benzo(a)pireno) possuem baixa toxicidade aguda, mas um maior potencial carcinogênico (MEIRE,2007; GHANAVATI, 2018).

O poder de ação dos HPA's é estimulado durante o seu processo metabólico, visando à formação de compostos hidrossolúveis para facilitar a sua excreção. O mecanismo de eliminação envolve a formação de epóxidos, seguidos de compostos polihidroxilados, os quais são mais solúveis em água, viabilizando a sua eliminação pela via urinária. Um destes intermediários pode reagir com a guanina do DNA e formar um aduto dando origem a processos de tumoração (CARUSO,2008).

Devido à preocupação constante com os efeitos adversos que estes compostos podem provocar nos seres humanos, a Agência de Proteção Ambiental Americana (BETTIN,2005) identificou atualmente mais de 500 HPA's e classificou 16 HPA's, Figura 3, como sendo poluentes prioritários. São eles: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, criseno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)antraceno, indeno(1,2,3-cd)pireno, benzo(g,h,i)perileno e dibenzo(a,h)antraceno. Muitos são capazes de reagir após transformações metabólicas, com o DNA tornando-se carcinogênicos e potenciais mutagênicos. Sendo o benzo(a)pireno considerado o melhor marcador para medir o nível de risco e a exposição às misturas de HPA's (LUNDSTEDT et al., 2007; HAYAKAWA, 2016).

Figura 3 - Estrutura e Nomenclatura dos 16 HPA's Prioritários



Fonte: ANJOS,2012

A toxicidade dos HPA's possui relação com a estrutura do composto, pois alguns possuem uma região côncava, conhecida como a região da baía, formada pelas ramificações na sequência dos anéis benzênicos. Hidrocarbonetos que apresentam essa estrutura são considerados carcinogênicos mais potentes, pois essa organização dos átomos confere a essas substâncias orgânicas uma alta reatividade (PLATT, et. al 2008; LAGERQVIST, et. al 2011)

A Tabela 2 apresenta as características mutagênicas e carcinogênicas de alguns HPA's de acordo com a literatura BERNADO, 2016; WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1998

Tabela 2 - Características mutagênicas e carcinogênicas dos HPA's

HPA's	Mutagenicidade	Carcinogenicidade
Acenafteno	?	?
Naftaleno	-	+
Fluoreno	-	-
Antraceno	-	-
Criseno	+	+
Benzo[e]pireno	+	+
Fluoranteno	+	+
Dibenzo[a,h]antraceno	+	+
Benzo[a]pireno	+	+
Dibenzo[a,h]antraceno	+	+

+ positivo, - negativo, ? questionável

Fonte: BERNADO, 2016

2.5 POSTOS REVENDADORES DE COMBUSTÍVEIS COMO FONTES DE CONTAMINAÇÃO

Com o aumento das áreas impactadas por HPA's e um custo alto de recuperação de áreas contaminadas, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu em 2000, como crimes ambientais vazamento de combustíveis. Independentemente da atividade industrial, os centros urbanos são os locais com maior potencial de contaminação dos HPA's, por conta dos postos de combustíveis.

No Brasil, em meados de 1970, verificou-se um aumento nas instalações de postos de combustíveis. Nesta época os tanques de armazenamento de combustível eram construídos em chapa de aço simples, com uma vida útil de aproximadamente 20 a 25 anos. Após este período,

muitos dos tanques não foram substituídos o que contribuiu para a ocorrência de vazamentos e contaminação ambiental (DE LIMA,2017).

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

2.6 MÉTODOS DE ANÁLISE DE HPA's

A cromatografia é a técnica mais utilizada para análise dos HPA's. Na literatura são encontrados diversos trabalhos utilizando essa técnica (WU, 2017; ZACHARA, GAŁKOWSKA, JUSZCZAK, 2017; FOAN e SIMON, 2017).

Wu et al. em 2017 desenvolveram um método para a determinação de HPA's em musgos utilizando a cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massa obtendo limites de detecção de 0,1 a 2,0 ng/mL.

Zachara, Gałkowska e Juszcak, (2017) determinaram o teor de 4 HPA's (benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno e criseno em amostras de carnes defumadas, peixe e óleos vegetais usando cromatografia líquida de alta performance (HPLC) com detector de fluorescência.

Foan e Simon em 2012 fizeram uma otimização da extração líquida pressurizada usando uma abordagem quimiométrica multivariada para a determinação de HPA's em musgos, plantas utilizadas como biomonitorios de poluição do ar, utilizando HPLC com detector de fluorescência.

Escrivá e colaboradores em 2007 estudaram a determinação de HPAs em material particulado atmosférico utilizando HPLC/UV, HPLC/Fluorescência, GC-FID e GC-MS. O comprimento de onda utilizado no UV foi 250 nm enquanto no detector de fluorescência foram, respectivamente 290 e 385 nm para excitação e emissão. Os limites de detecção do método para HPLC/Fluorescência se mostraram muito menores que no HPLC/UV, sendo que em fluorescência ficou entre 0,01 e 2 ng e em UV entre 2 e 23 ng

Sioda e Frankowska, em 2007, realizaram um estudo voltamétricos dos HPA's acenafteno e naftaleno com o eletrodo de carbono vítreo, usando como eletrodo de referência

prata/cloreto de prata e usando uma mistura acetona-água. Os picos de oxidação foram encontrados em torno de 1,3 e 1,8 V respectivamente.

O HPA 7,12-dimetilbenzo(a)antraceno vem sendo amplamente estudado devido ao seu poder carcinogênico. Em 2010, Yardim et al. estudaram esse HPA, eletroquimicamente, inicialmente, um eletrodo de grafite foi usado para o estudo em meio não aquoso, com a técnica voltametria, onde foi observada uma resposta voltamétrica bem definida em tampão acetato, pH 4,8. O composto apresentou um potencial de +1,15 V, e um baixo limite de detecção ($49,7 \text{ ng L}^{-1}$) quando o procedimento foi aplicado em urina humana. Em seguida esse mesmo HPA foi determinado com um eletrodo de grafite modificado com de DNA de esperma de peixe. Os resultados mostraram que o biossensor foi capaz de interagir com o HPA, sendo monitorado pela diminuição do sinal da adenina. Além das vantagens do uso do biossensor por ter apresentado boa sensibilidade, o procedimento mostrou-se rápido e simples, podendo ser utilizado para o biomonitoramento desse HPA.

German e Amalis, em 2012, desenvolveram um método voltamétrico para determinação de naftaleno, fluoreno e antraceno utilizando uma mistura de água e solvente orgânico, com um eletrodo de carbono vítreo. Os potenciais de oxidação do naftaleno, fluoreno e antraceno encontrados foram 1,54, 1,61 e 1,21V, respectivamente. Os limites de detecção encontrados, usando o eletrodo de carbono vítreo, para naftaleno, fluoreno e antraceno foram 12, 6,4 e $1,2 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Yardim et. al em 2011 desenvolveram um método voltamétrico, em tampão BR, pH 2, para a determinação de benzo(a)pireno em amostras de água utilizando o eletrodo de EDDB o que resultou em uma faixa de concentração de 16-200 nM e um limite de detecção de 2,86 nM.

Tovide e colaboradores desenvolveram um sensor em 2014 de nanocompósito de polianilina / óxido de tungstênio (PANI / WO_3 / GR) preparado por eletropolimerização de uma mistura de monômero de anilina e óxido de tungstênio em eletrodo de carbono vítreo modificado com grafeno. O eletrodo nanocompósito PANI / WO_3 / GR / GCE foi testado como um sensor para fenantreno encontrando um limite de detecção de $1,2 \times 10^{-13}$.

Sehatnia et al (2014) desenvolveram um sensor eletroquímico baseado na supramolécula 25,27-(3-tiopropoxi)-*p*-terc-butyl-4-cálixareno. Os calixarenos foram imobilizados em nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 . Em seguida, interagiram o sensor com os pontos quânticos de CdSe, tornando-o sensível para a determinação dos HPA's antraceno e naftaleno em VOQ. A diminuição do sinal dos pontos quânticos foi proporcional ao aumento da concentração dos HPAs, apresentando uma faixa de concentração de $2,1 \times 10^{-7}$ a $1,4 \times 10^{-6}$ e $1,5 \times 10^{-6}$ a $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e limites de detecção de $20,1 \text{ ng mL}^{-1}$ e $105,5 \text{ ng mL}^{-1}$ para o antraceno e naftaleno, respectivamente.

2.7 ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS

Eletrodos quimicamente modificados (EQM's) continua sendo uma área de interesse e que apresenta expansão, principalmente no aspecto do desenvolvimento de novos materiais e de métodos de modificação de superfície de eletrodos, como é o caso da utilização de cerâmicas, filmes de metal-hexacianoferrato e macromoléculas (SERRA, 2003; DE MATTOS, 2001; COELHO, 2018).

Um EQM consiste de um eletrodo base (substrato) e uma camada do modificador químico. Este substrato deve apresentar características que dependem tanto do tipo de modificador (mediador redox) quanto do método de imobilização selecionado. Entre os materiais convencionais podem ser citados a platina, ouro, carbono vítreo, mercúrio na forma de filme, fibras de carbono, grafite pirolítico e pasta de carbono. A variedade de materiais e a possibilidade de combiná-los proporciona um grande campo de atuação destes dispositivos (NAHUZ, 2000; COELHO, 2018).

O uso de camadas de agentes modificadores sobre a superfície do eletrodo tem sido a forma mais comum de modificar a superfície de um eletrodo. De forma geral, os métodos mais importantes utilizados para a introdução de um agente modificador sobre o eletrodo base consistem em adsorção irreversível direta (incorporação simples e rápida de compostos sobre eletrodos base), ligação covalente a sítios específicos da superfície do eletrodo, recobrimento com filmes poliméricos, dentre outros (STRADIOTTO, 2003; ZAGAL, 1992).

Os EQM's podem apresentar atividades eletrocatalíticas, proporcionando oxidação ou redução de uma molécula reagente que possui uma cinética de transferência de elétrons lenta na superfície do eletrodo, onde a modificação química de um determinado eletrodo pode acelerar a troca de elétrons entre o eletrodo e a espécie envolvida ou, até mesmo, antecipar o início da reação, reduzindo o sobrepotencial de ativação.

O ato de imobilizar uma determinada substância na superfície de um eletrodo representa um artifício simples e eficaz para o desenvolvimento de procedimentos e técnicas eletroanalíticas mais eficientes, permitindo obter maior sensibilidade, seletividade, reprodutibilidade, e maior estabilidade ao sistema quando comparado aos eletrodos base. Dentre as espécies químicas utilizadas como agentes modificadores de superfícies eletródicas, os macrociclos de metais de transição, particularmente, as metalofteralocianina e metaloporfirinas têm se destacado devido às suas potencialidades de aplicação em eletroanálise e eletrocatalise (ALEXIOU, 2001).

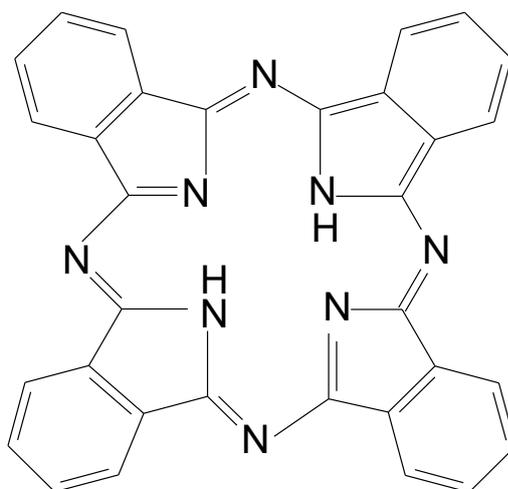
2.7.1 ELETRODO QUIMICAMENTE MODIFICADO COM FTALOCIANINA DE COBALTO

Nesse trabalho utilizou-se uma ftalocianina de cobalto como agente modificador do eletrodo de carbono vítreo, não se tendo encontrado trabalhos usando este eletrodo para a detecção de naftaleno e acenafeno, principalmente, em amostras de água subterrânea coletadas em poço de posto de combustível, utilizando as técnicas de voltamétricas.

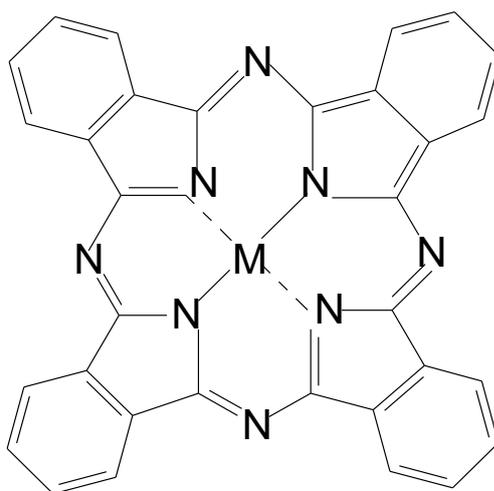
A ftalocianina de cobalto (CoPc) vem sendo bastante utilizada ao longo dos anos, pois esses compostos demonstram que se adsorvem muito fortemente sobre a superfície de carbono em níveis de monocamada. Esses eletrodos modificados exibem atividade eletrocatalítica para diversas reações eletroquímicas de interesse prático.

Em termos de caracterização físico-química as CoPc sofrem processos redox rápidos com pequenos gastos de energias, podendo atuar como mediadores de elétrons em diversas reações. O comportamento eletrocatalítico da CoPc está associado a processos redox relacionados ao centro metálico, os quais envolvem os pares, Co (II)/Co (III) e Co (II)/Co (I) (LOURENÇO et al., 2016; ÖZGÜL et al., 2015). O complexo de CoPc possui uma química bastante complexa, cuja mudança nos potenciais dos processos redox ocorre devido à adição de grupos substituintes ligados ao anel, os quais contribuem para o aumento de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, dessa forma a primeira reação de redução ocorre no centro metálico, sendo a redução do anel da PC muito mais difícil (L'HER E PONDAVEN, 2003)

Todd e seus colaboradores propuseram um estudo com as estruturas das ftalocianinas (Pc), onde identificaram a ftalocianina como um sistema de anel com quatro unidades isoladas unidas por átomos de nitrogênio e com dois átomos centrais de hidrogênio, a ftalocianina na sua forma ácida (H₂Pc), (Fig.4). Os dois átomos de hidrogênio centrais da estrutura podem ser substituídos por uma variedade de metais e metaloides para a formação das metaloftalocianina (Figura 4). Tais complexos são altamente coloridos e usualmente insolúveis em solventes comuns, porém possuem uma leve solubilidade em solventes aromáticos com elevado ponto de ebulição.

Figura 4- Estrutura da ftalocianina na forma ácida (H_2Pc)

Fonte: Próprio Autor

Figura 5 - Estrutura de uma metaloftalocianina (MPc), onde M representa um metal

Fonte: Próprio Autor

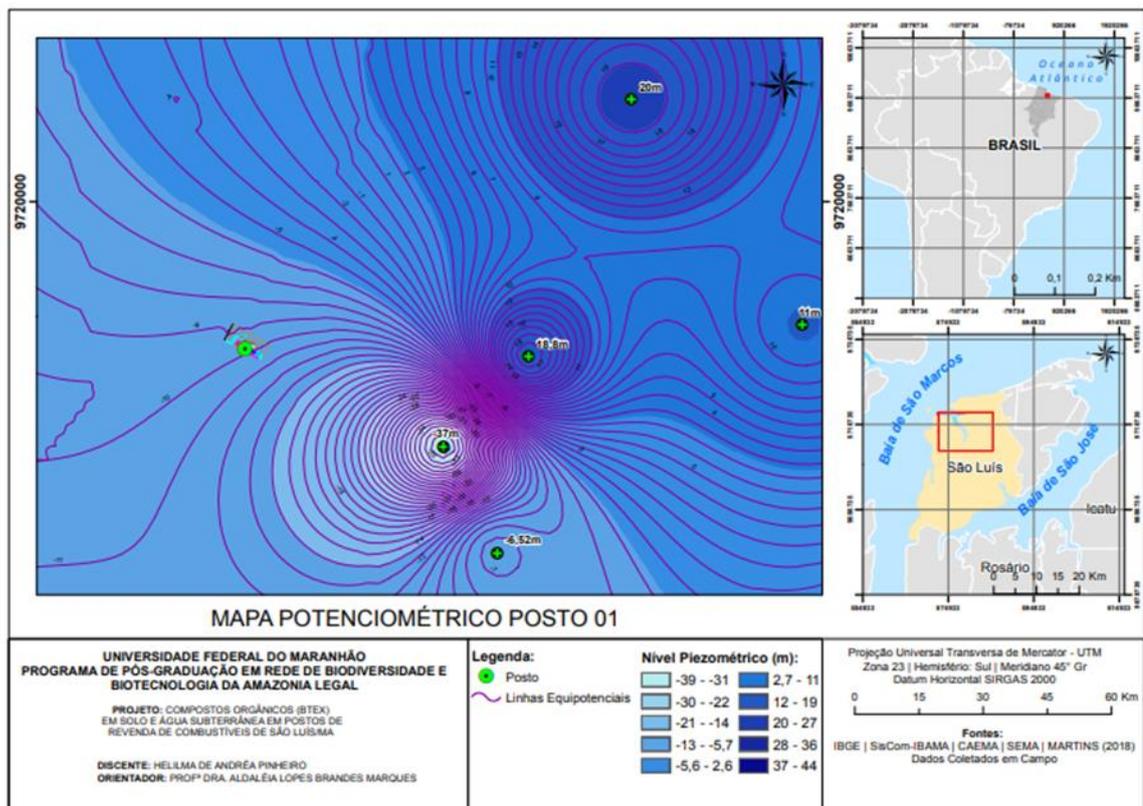
3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O posto revendedor de combustível localizado na região central de São Luís foi indicado pela SEMA para as coletas de modo que a identidade do mesmo não fosse revelada no presente trabalho, conforme a Figura 6. A amostra foi retirada do poço localizado no posto, coletada da torneira que abastece o posto, todas as amostras foram coletadas em triplicata. Para a coleta de

água foram utilizados vidros âmbar. Estes frascos foram previamente lavados com detergente comum em água corrente e posteriormente em banho de imersão de Extran (neutro a 5%) por aproximadamente 24 horas. Após o banho os frascos foram enxaguados em água ultrapura e secos em estufa por aproximadamente 100°C ao longo de 24 horas. As amostras foram armazenadas em banho de gelo e transportadas até o laboratório na Universidade Federal do Maranhão para a realização dos experimentos.

Figura 6- Mapa de localização da área de estudo



Fonte: Próprio autor

3.2 INSTRUMENTAÇÃO

Os experimentos voltamétricos foram realizados no potenciostato modelo μ autolab-2 da Ecochemie acoplado a um computador dotado de uma interface GPES (Figura 7) e utilizando as técnicas de voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial e voltametria de onda quadrada.

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

Figura 7-Potenciostato/galvanostato PGSTAT 302 da Metrohm-Autolab, utilizado para as medidas eletroquímicas.



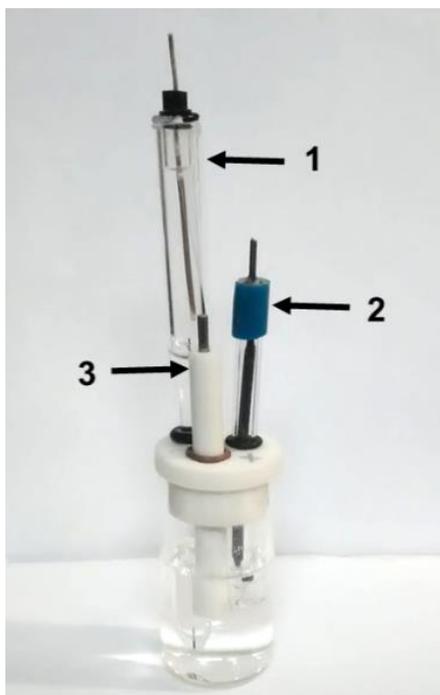
Fonte: Próprio Autor

Para ajustes da concentração hidrogeniônica foi utilizado um pH metro modelo Analyser de modelo pH 300 contendo um eletrodo acoplado de vidro, diariamente calibrado com tampões comerciais de pH 4, 7 e 10 (Merck). Um sistema de banho ultrassom foi utilizado para possíveis partículas de carbeto de silício provenientes do processo de polimento que ficam impregnadas na superfície do eletrodo.

3.2.1 CÉLULA ELETROQUÍMICA E ELETRODOS

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica (Figura 8) confeccionada em vidro Pyrex com capacidade de 10 mL, contendo os eletrodos: o eletrodo de referência Ag/AgCl contendo KCl $3,0 \text{ molL}^{-1}$, eletrodo auxiliar de platina (Pt) e o eletrodo de trabalho de carbono vítreo (ECV- Figura 8), com área de $0,123 \text{ cm}^2$

Figura 8-Célula Eletroquímica com entrada para três eletrodos



(1) Eletrodo de referência (Ag|AgCl|KCl_{sat})

(2) Eletrodo auxiliar (Pt)

(3) Eletrodo de trabalho (ECV/CoPc)

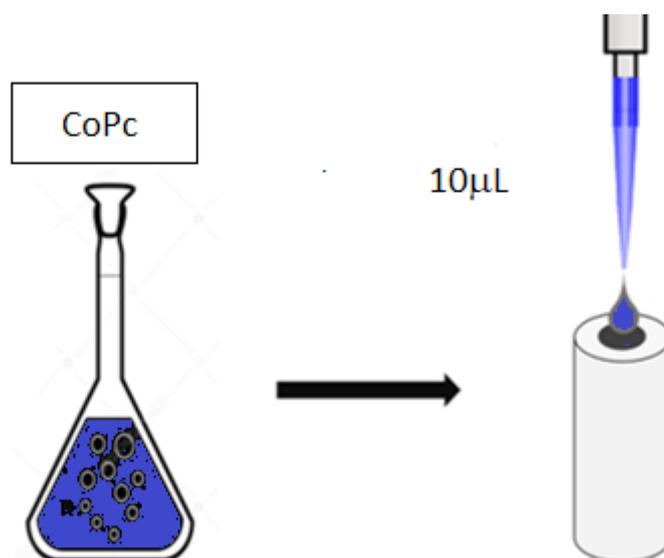
Fonte: Próprio Autor

3.3 PRÉ-TRATAMENTO E MODIFICAÇÃO DAS SUPERFÍCIES DO ELETRODO DE CV

Para a obtenção de uma superfície ativa e reprodutível, o ECV foi submetido a um polimento manual em suspensão de alumina com granulação 0,3 μm . Em seguida, o eletrodo foi lavado com água purificada, e, posteriormente, levado para um sistema de banho ultrassom por três minutos, para a remoção de impurezas da superfície do eletrodo.

Após a remoção das partículas no banho de ultrassom o método para a modificação do ECV foi o de adsorção irreversível. Primeiramente foi feita uma solução metanólica de CoPc na concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, contendo 5% de nafion. Em seguida, foi pingado no eletrodo uma quantidade de 10 μL (Figura 9) em sua superfície, esperou-se sua secagem em um dessecador a vácuo e logo após mergulhado na solução eletrolítica.

Figura 9 - Esquema da modificação do eletrodo de trabalho.



Fonte: Próprio autor

3.4 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico e preparados com água purificada num sistema Milli-Q da Millipore. Durante os experimentos, toda vidraria utilizada passou por um procedimento de limpeza para assegurar a ausência de quaisquer resíduos orgânicos ou metálicos que pudessem interferir nas análises. Para isto, antes de cada experimento a vidraria foi submetida a uma limpeza com permanganato de potássio por cerca de trinta minutos, e, depois com solução piranha (H_2SO_4 : H_2O_2 , v: v) por cerca de dez minutos e posteriormente lavado com água destilada, antes de cada experimento.

Antes de cada análise, as soluções eletrolíticas foram desaeradas por borbulhamento com N_2 do tipo 5.0 – Gases especiais da White Martins S. A. (São Luís-MA) por aproximadamente 10 minutos, para a eliminação da interferência causada pelo oxigênio nas curvas corrente-potencial. As soluções dos HPA's foram preparadas diariamente antes de cada experimento.

3.4.1 PREPARO DE SOLUÇÕES

Solução de CoPc adquiridos pela Sigma-Aldrich: a solução foi preparada pela dissolução de 0,0028 g em 4500uL de metanol e 500uL de nafion, obtendo-se a concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$.

Solução de Acenafteno a concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, adquiridos pela Sigma-Aldrich, de pureza 98% (a solução foi preparada em um mix de 25% de acetonitrila e 75% de água)

Solução de Naftaleno a concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, adquiridos pela Sigma-Aldrich, de pureza 98% (a solução foi preparada em um mix de 25% de acetonitrila e 75% de água)

Solução Britton Robinson adquiridos pela Merck: a solução foi preparada pela mistura 50 mL de uma solução H_3BO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ com 50mL de CH_3COOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e 50mL de H_3PO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ seguido pela adição de NaOH 1 mol L^{-1} de modo a obter o valor do pH desejado (medido no pH metro).

Solução Alcalina de Permanganato de Potássio adquiridos pela Merck: foram dissolvidos 3,0 g de KOH (Merck) em 1 (um) litro de água e adicionou-se 1,5 g de KMnO_4 (Merck).

Solução “Piranha” (H_2SO_4 : H_2O_2 3:1 v/v) adquiridos pela Merck: num balão volumétrico de 1.000 mL de capacidade, 200,0 mL de H_2SO_4 (Merck) concentrado foram adicionados cuidadosamente a 150,0 mL de H_2O_2 (Merck) num banho de gelo e em seguida, o volume foi completado para 1000 mL com água.

3.5 PROCEDIMENTOS DE MEDIDA

Durante o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação eletroquímica de qualquer espécie, deve-se avaliar as condições experimentais (eletroatividade, concentração hidrogeniônica do meio e parâmetros voltamétricos), com o objetivo de se obter a melhor resposta analítica, tanto em termos de intensidade de corrente quanto em perfil voltamétrico. Assim, inicialmente foram realizadas algumas etapas foram seguidas para o desenvolvimento do trabalho.

3.5.1 TESTE DE ELETROATIVIDADE

A eletroatividade dos hidrocarbonetos acenafteno e naftaleno foi testada utilizando ECV não modificado e modificado com CoPc em solução de tampão BR $0,2 \text{ molL}^{-1}$, com a técnica de voltametria cíclica.

3.5.2 VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA

A concentração hidrogeniônica do eletrólito foi variada a partir de uma mistura de solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ contendo ácido acético, ácido fosfórico e ácido bórico, seguido pela adição de NaOH 1 mol L^{-1} de modo a obter o valor do pH desejado (medido no pHmetro).

3.5.3 ESCOLHA DA MELHOR TÉCNICA PARA A OXIDAÇÃO DOS HPA'S

Visando ampliar a sensibilidade do método, a oxidação do acenafteno e naftaleno sobre eletrodo de ECV/CoPc foi investigada pelas técnicas voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial e voltametria de onda quadrada, usando os parâmetros operacionais de cada técnica.

3.5.3.1 PARÂMETROS OPERACIONAIS DAS TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS

Os voltamogramas, em cada técnica, foram obtidos de acordo com os parâmetros da Tabela 3, 4 e 5, utilizando-se como eletrólito suporte, solução tampão BR (pH 2,0).

Tabela 3- Parâmetros utilizados para a obtenção das medidas voltamétricas por voltametria cíclica

PARÂMETROS	ESPECIFICAÇÃO DE VALOR
Potencial Inicial	0,8 V
Potencial Final	1,5V
Velocidade de Varredura	$0,05 \text{ V s}^{-1}$

Tabela 4 - Parâmetros utilizados para a obtenção das medidas voltamétricas por voltametria pulso diferencial

PARÂMETROS	ESPECIFICAÇÃO DE VALOR
Amplitude	0,7 V
Frequência	10 Hz
Velocidade de Varredura	$0,025 \text{ V s}^{-1}$

Tabela 5 - Parâmetros utilizados para a obtenção das medidas voltamétricas por voltametria de onda quadrada.

PARÂMETROS	ESPECIFICAÇÃO DE VALOR
Amplitude	0,7 V
Frequência	10 Hz
Incremento	0,1 V s ⁻¹

3.6 AVALIAÇÃO DA ÁREA ELETROQUIMICAMENTE ATIVA

3.6.1 Caracterização eletroquímica do ECV/CoPc

As áreas ativas do eletrodo ECV não modificado e modificado (ECV/CoPC) foram avaliadas através de experimento de voltametria cíclica utilizando o sistema redox ferricianeto/ferrocianeto ($K_3[Fe(CN)_6]$) conforme mostrado na Figura 10. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em solução 5 mmolL^{-1} de $K_3[Fe(CN)_6]$ para os dois eletrodos. O cálculo da área ativa de cada eletrodo foi determinado pela equação abaixo, de Randles – Sevcik (MAHANTHESHA,2013; GANESH, 2015).

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

Equação 1 - equação de Randles – Sevcik

Onde:

I_p = Corrente de pico (A)

n = número de elétrons envolvidos na reação

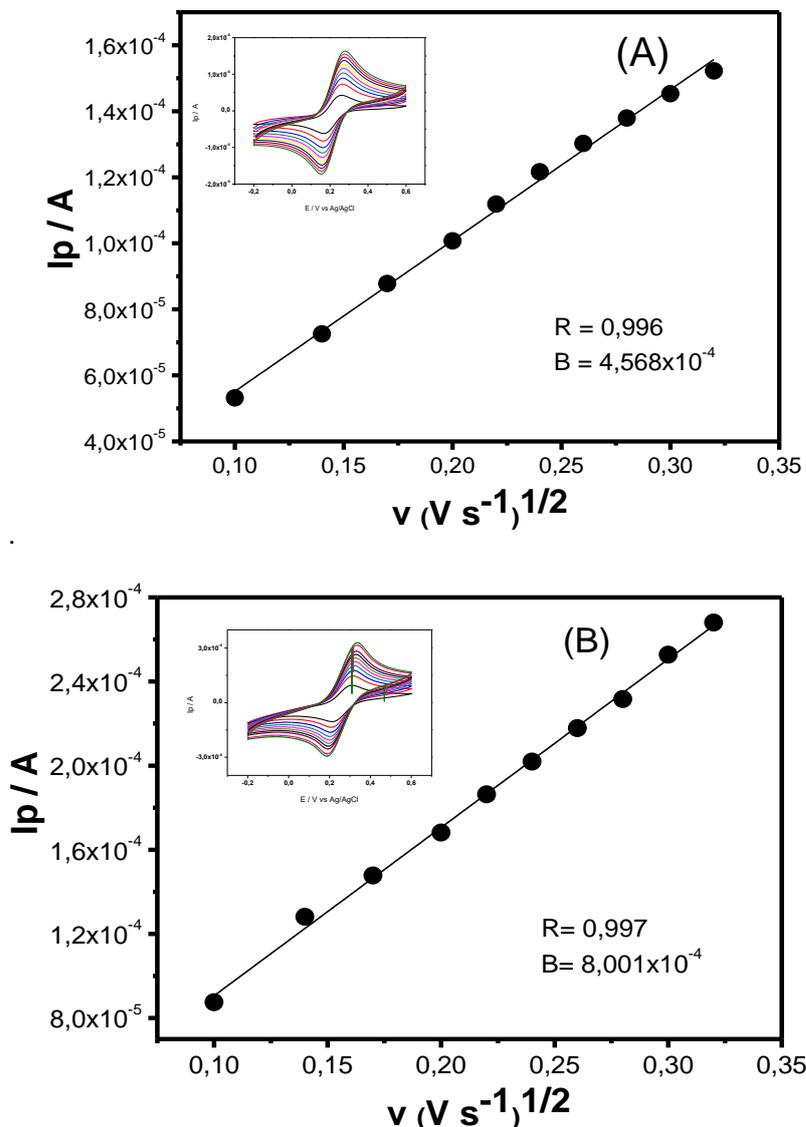
A = área ativa do eletrodo (cm^2)

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

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

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

Figura 10 - (A) Voltamogramas Cíclicos do ECV (A) e ECV/CoPc (B) na presença de ferricianeto de potássio $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. As figuras internas referem-se à dependência linear da corrente em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.



Fonte: Próprio Autor

Considerando $n = 1$, $D = 7,63 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $C = 5 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$, foi determinado o valor de $0,123 \text{ cm}^2$ e $0,216 \text{ cm}^2$ para a área eletroativa do eletrodo de carbono vítreo sem modificação e para o eletrodo de carbono vítreo modificado com ECV/CoPc, respectivamente. Por estes valores, observa-se que a modificação na superfície do eletrodo possibilitou um aumento na área ativa do eletrodo de CV, aproximadamente, o dobro do valor da área para o eletrodo não modificado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO ELETRODO QUIMICAMENTE MODIFICADO COM COPC

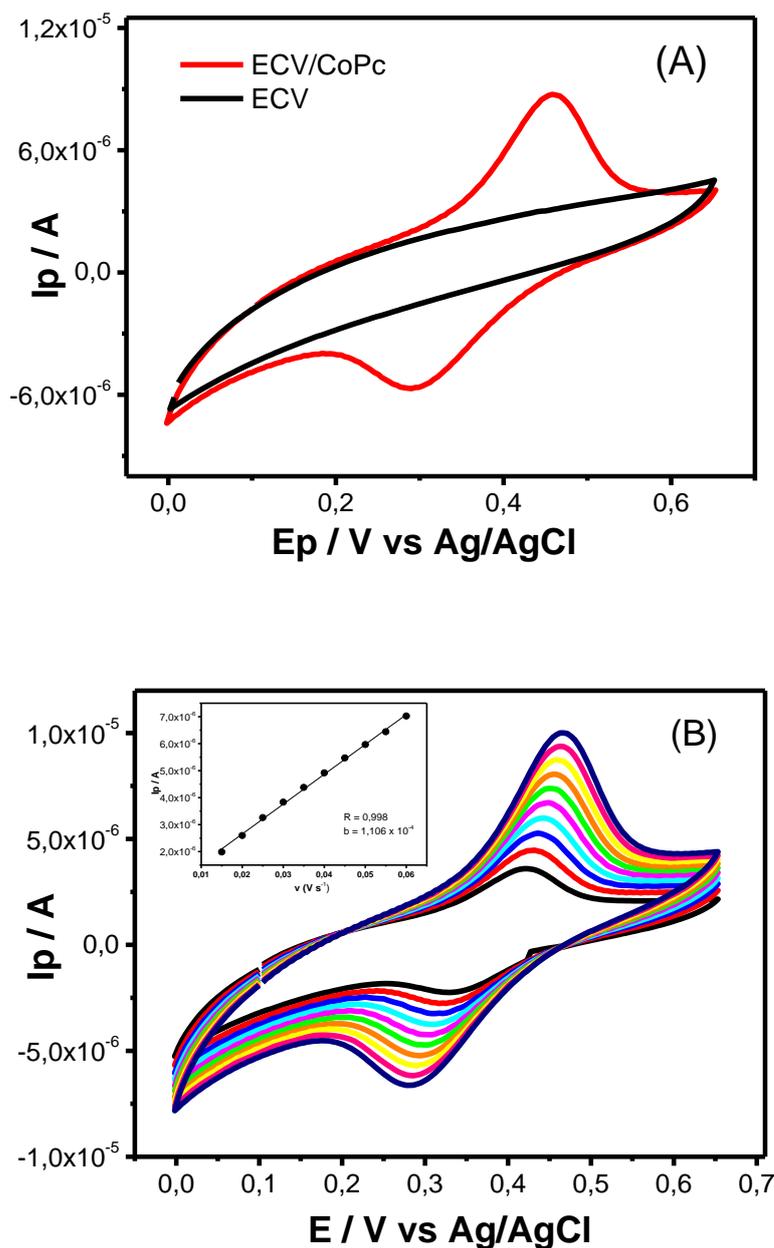
4.1.1- PROPRIEDADES REDOX DO ELETRODO

As propriedades adsorptivas do ECV modificado com CoPc são bem estabelecidas na literatura, conforme mostrado em trabalhos anteriores (TELES,2011; LOURENÇO,2016; O'DONOGHUE,2017).

A Figura 11 mostra o comportamento voltamétrico típico do ECV liso e modificado com ftalocianina de cobalto em uma solução aquosa de tampão Britton-Robinson (BR) 0,1 mol L⁻¹, pH 2,5, saturado com nitrogênio (N₂), com uma velocidade de varredura de 0,050 Vs⁻¹. O voltamograma cíclico em cor preta corresponde ao ECV não modificado e foi obtido em uma ampla faixa de potencial, não apresentando picos voltamétricos, o que indica que as correntes observadas são de naturezas puramente capacitivas, ou seja, não envolvem transferência de carga. O voltamograma cíclico de cor vermelha refere-se ao eletrodo modificado por uma solução metanólica de CoPc 1x10⁻³ molL⁻¹ contendo nafion e foi realizado em solução aquosa de Tampão BR 0,1mol L⁻¹, pH 2,0, saturado em N₂.

Observou-se que após a adsorção de CoPc, o eletrodo apresentou dois pares de picos voltamétricos bem definidos em E_{pa} = 0,45 V e E_{pc} = 0,29 V, o que está de acordo com os estudos anteriores, onde esses picos são atribuídos à presença do centro metálico e estão associados com o processo redox envolvendo CoPc (II)Pc/ Co(III) (TELES,2011; LOURENÇO, 2018). Estes picos são bem intensos e visíveis, principalmente, a partir da segunda varredura, bem como das subseqüentes varreduras, provavelmente devido à otimização do filme da ftalocianina de cobalto, conforme pode ser observado na Figura 11 B.

Figura 11(A) Voltamogramas Cíclicos do ECV saturado em N₂ em 0,1 molL⁻¹ de Tampão BR sem CoPc (-) e com CoPc (-); v = 0,050 V s⁻¹. **(B)** Voltamogramas cíclicos do eletrodo ECV/CoPc, saturado em N₂ em Tampão Britton Robinson 0,1 molL⁻¹, em diferentes velocidades (0,015; 0,02; 0,025; 0,03; 0,035; 0,04; 0,045; 0,05; 0,055; 0,06 V.s⁻¹)



Fonte: Próprio Autor

O estudo envolvendo diferentes taxas de velocidade de varredura demonstrou um excelente comportamento redox, apresentando um processo redox reversível, com apenas a espécie CoPc adsorvida, conforme era esperado. A dependência da corrente de pico pela velocidade de varredura mostrou uma relação linear, entre 150 e 600 mVs⁻¹, o que é característico de um processo adsorptivo, conforme pode ser observado na Figura 11 B.

4.1.2- CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

O eletrodo quimicamente modificado por CoPc já é amplamente estudado em termos de caracterização físico-química como apresentado no item 2.7 da Revisão Bibliográfica. Por este motivo, considerando este fato e, por outro lado, que o objetivo principal do presente trabalho é a proposição de uma metodologia alternativa para análise de HPA's, a caracterização do eletrodo foi feita apenas pela técnica EIE.

No diagrama de Nyquist quanto maior o diâmetro do semicírculo, maior a resistência para o transporte de elétrons, portanto a aumento na resistência de transferência de carga (R_{ct}).

Figura 12 - (A) Diagrama Nyquist para o eletrodo ECV em Tampão BR, $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2, ECV. (B) Diagrama Nyquist para o eletrodo ECV/CoPc com Tampão BR, $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2. Potencial fixado em $0,3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$.

Fig. 12 (A)

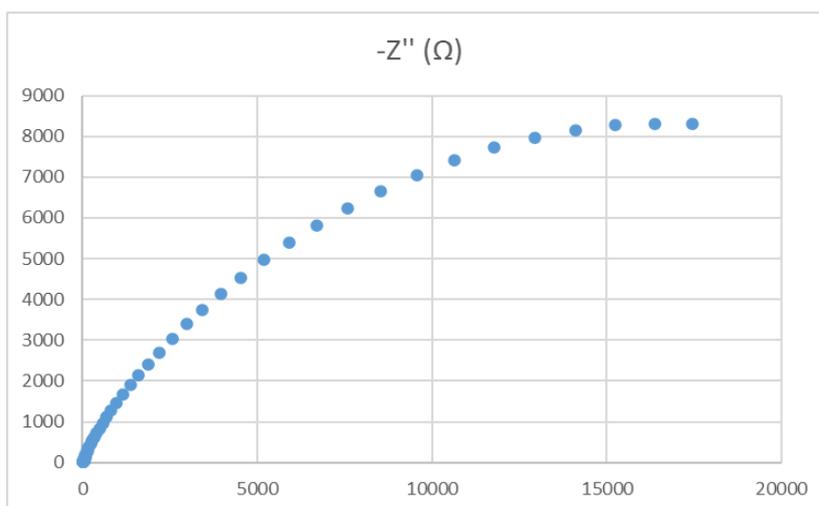
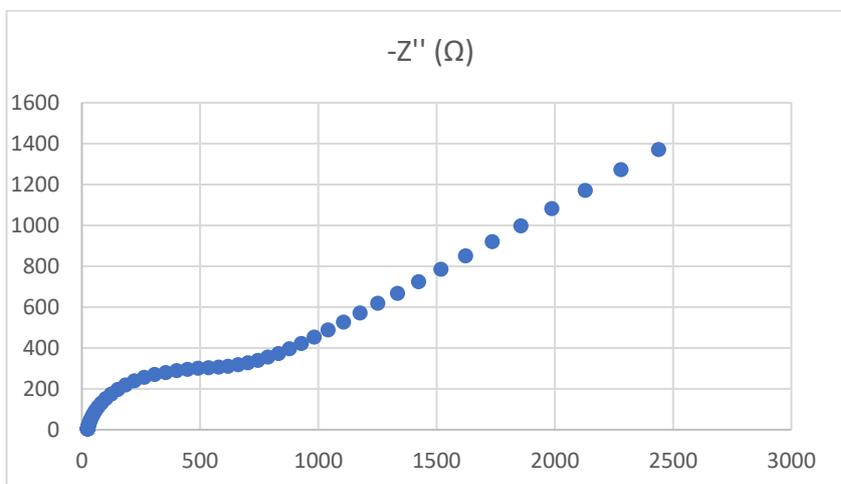


Fig. 12 (B)



Fonte: Próprio Autor

Comparando-se a figura 12 A (eletrodo liso), sem a modificação de CoPc, com a figura 12 B (eletrodo quimicamente modificado com CoPc), percebe-se uma maior resistência para o transporte de elétrons, portanto a aumento na resistência de transferência de carga. Com esse estudo justifica-se, portanto, o uso de um modificador para detecção de HPA's e outros analitos de interesse ambiental.

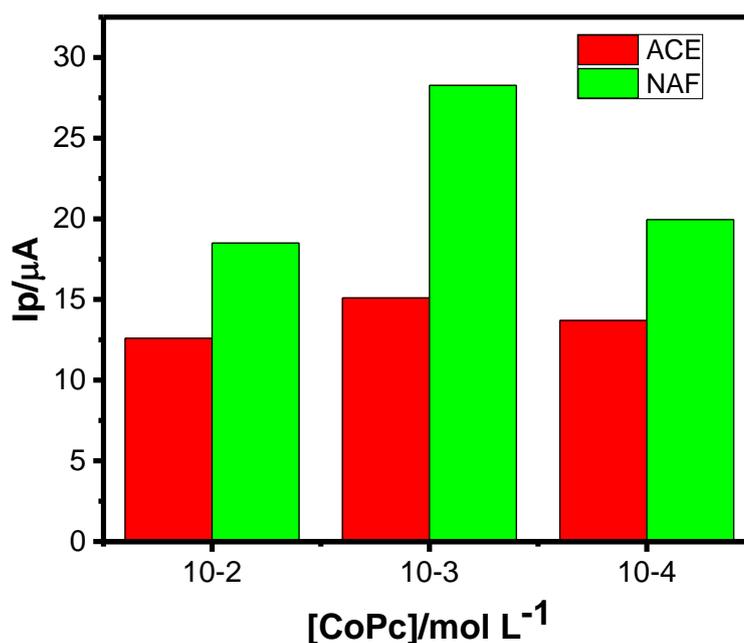
4.2- ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DO ELETRODO COM CoPc E RESPOSTA ELETROQUÍMICA PARA ACE E NAF

4.2.1 - Concentração de CoPc no Eletrodo de Carbono Vítreo e Resposta de ACE e NAF

Uma otimização experimental de grande influência no comportamento do analito é a otimização do modificante sobre a superfície do eletrodo. Por isso, um estudo realizado foi a quantidade da ftalocianina de cobalto utilizada para modificar o eletrodo de carbono vítreo. Foram realizados experimentos da influência da dependência de corrente de pico com a oxidação do ACE e do NAF com a concentração de CoPc. As concentrações da ftalocianina estudada foram 1×10^{-2} , 1×10^{-3} e 1×10^{-4} molL⁻¹.

A Figura 13 mostra o gráfico de dependência da corrente de pico de oxidação do ACE e NAF com a concentração de CoPc, para as concentrações de 1×10^{-2} , 1×10^{-3} e 1×10^{-4} molL⁻¹.

Figura 13 - Gráfico da dependência da corrente de pico com a concentração de CoPc em $1,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de ACE e $4,76 \times 10^{-5}$ molL⁻¹ de NAF em tampão BR $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,0), ECV/CoPc, $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.



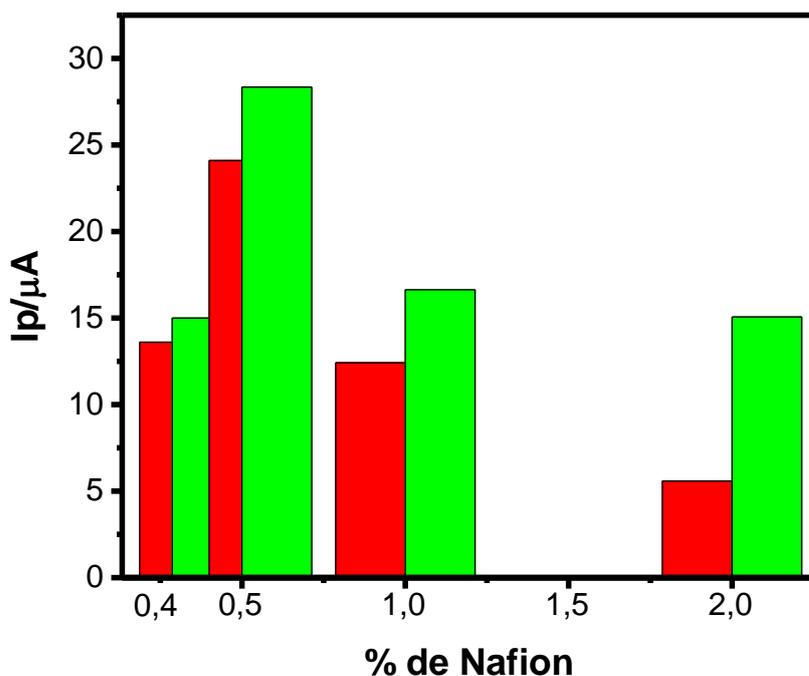
Fonte: Próprio Autor

A melhor resposta voltamétrica foi observada em solução metanólica de $10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de CoPc em meio tampão BR $0,2 \text{ molL}^{-1}$ (pH 2,0). Sugere-se que a concentração de $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ por ser muito concentrada possibilitou uma saturação do eletrodo de carbono vítreo fazendo com que a corrente diminuísse em relação a concentração de $10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, enquanto a solução CoPc de $10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ não apresentou um número suficientes de sítios ativos para a oxidação do acenafteno, levando assim também a uma diminuição da corrente. Assim, os experimentos posteriores foram realizados utilizando essa concentração $10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ estabelecida.

4.2.2 Estudo da % de Nafion na resposta da oxidação do ACE e NAF

Esse estudo foi realizado com o objetivo de obter a melhor porcentagem de nafion a ser utilizado para a preparação da solução do modificador químico do eletrodo (ECV/CoPc). A adição de Nafion ao modificador é importante para fixação de CoPc na superfície do eletrodo, evitando sua lixiviação. Testou-se o nafion em diferentes porcentagens do mesmo (0,4%, 0,5%, 1% e 2%) com a quantidade de ftalocianina de cobalto já fixada em $10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, o resultado é visto na Figura 14 abaixo.

Figura 14 - Gráfico da dependência da corrente de pico com a porcentagem de Nafion em $1,5 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de ACE (—) e $4,76 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de NAF (—) em tampão BR $0,2 \text{ molL}^{-1}$ (pH 2,0), ECV/CoPc, $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.



Fonte: Próprio Autor

Na Figura 14, percebe-se que a porcentagem de nafion que apresentou maior corrente foi quando se utilizou a porcentagem de 0,5%. O nafion na modificação visa fixar a CoPc no eletrodo de carbono vítreo, entretanto, o aumento da sua quantidade promove um aumento na resistência dos íons se difundirem no filme, inibindo a resposta eletroquímica, ou seja, diminuindo a corrente da oxidação do acenafteno e naftaleno.

4.3- COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS ANALITOS ACE E NAF NO ECV/COPC EM SOLUÇÃO AQUOSA (MEIO ÁCIDO)

A VC é a técnica inicial mais comumente utilizada para os estudos de eletroatividade. Assim, experimentos preliminares de VC foram realizados a fim de se observar os processos de oxidação de ACE ($C_{12}H_{10}$) e NAF ($C_{10}H_8$) sobre a superfície do ECV não modificado ou modificado com CoPc.

Com o propósito de verificar a influência do comportamento voltamétrico do ECV sobre a resposta analítica do sistema para a determinação do hidrocarboneto ACE e NAF, foi realizado um estudo por voltametria cíclica em tampão BR pH (2,0) contendo $1,5 \times 10^{-5}$ molL⁻¹ de ACE (Figura 15 A) e 1×10^{-3} molL⁻¹ de NAF (Figura 15 B), onde observa-se picos anódicos irreversíveis, estes valores de potencias de pico estão em concordância com os obtidos na literatura (R.E. Sioda e B. Frankowsk, 2008).

Estudou-se a oxidação do ACE e NAF com o eletrodo quimicamente modificado (ECV/CoPc) (voltamograma C) e também com o eletrodo não modificado (ECV) (voltamograma B). Um voltamograma com o eletrodo ECV/CoPc também foi obtido (voltamograma A) na ausência dos analitos, o qual não apresentou picos voltamétricos, indicando que não ocorre transferência de elétrons através da interface eletrodo-eletrólito, ou seja, as correntes observadas são de natureza puramente capacitiva, tratando-se, portanto, de processos não faradáticos.

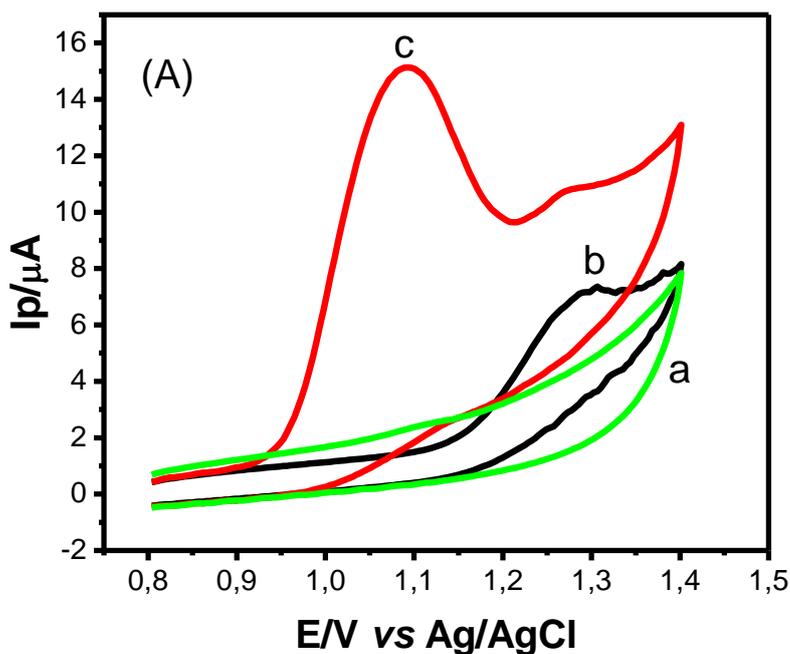
A resposta voltamétrica de $1,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de acenafteno em uma janela de potencial de 0,8 a 1,5 V mostrou um pico anódico irreversível, cujos valores de potencias de pico estão em concordância com os obtidos na literatura (SIODA,2008). Assim como, uma resposta voltamétrica de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de naftaleno foi observada em uma janela de potencial de 1,0 a 1,6 V, exibindo um pico anódico irreversível e estes valores de potencias de pico estão em concordância com os obtidos na literatura (R.E. Sioda e B. Frankowsk, 2008).

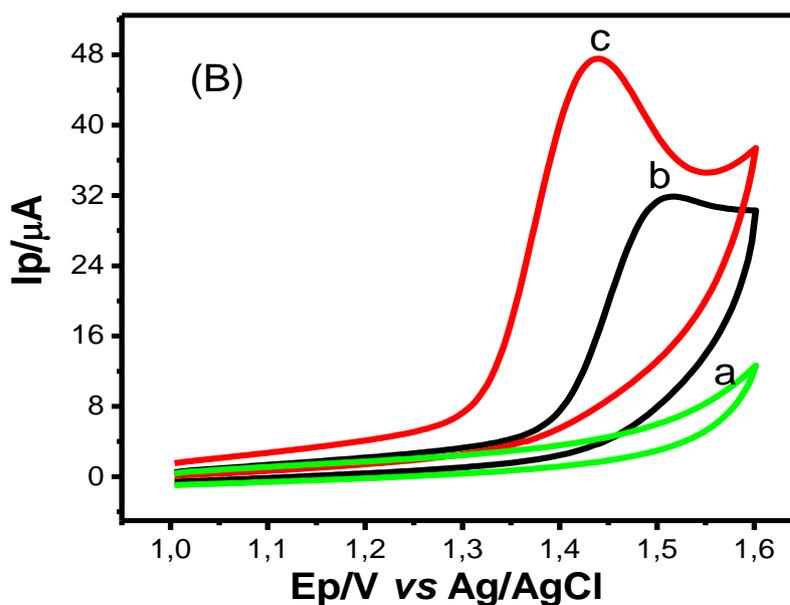
Os voltamogramas na presença de 1×10^{-5} molL⁻¹ de ACE (B e C) apresentaram potencias de pico em torno de 1,28 e 1,08 V e corrente de picos na varredura anódica, respectivamente, de 7 μ A e 15 μ A. A oxidação no voltamograma (C) iniciou-se em potenciais menos positivos,

em cerca de 200 mV (B). A partir desse resultado obtido justifica-se a modificação do ECV com CoPc, tendo em vista a melhor sensibilidade e antecipação do potencial de oxidação. O ECV/CoPc mostrou corrente mais acentuada do que o ECV, o que pode ser justificado pelo comportamento eletrocatalítico dos eletrodos quimicamente modificados, os quais reduzem a energia de ativação da reação necessária para que o ACE sofra a oxidação. No eletrodo não modificado a oxidação de ACE apresenta uma cinética de transferência de elétrons lenta, em comparação com o eletrodo modificado. Com a superfície do eletrodo modificada esta passa a apresentar propriedades bem diferentes do original devido a formação do complexo ftalocianina de cobalto. A reação é mediada por um sistema redox que pode trocar elétrons mais rapidamente com o eletrodo e o acenafteno, aumentando assim a magnitude da corrente.

Os voltamogramas (B) e (C) na presença de $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de NAF (Figura 15 B) apresentaram potencias de pico em torno de 1,5 e 1,4 V e corrente de picos na varredura anódica respectivamente em $32 \mu\text{A}$ e $48 \mu\text{A}$ e a oxidação no voltamograma (C) iniciou-se em potenciais menos positivos cerca de 100 mV (B). A partir desse resultado obtido justifica-se a modificação do eletrodo CV com CoPc.

Figura 15 - (A) Voltamogramas cíclicos: (a) (ECV/CoPc) na ausência do analito (branco) em tampão BR (pH 2,0) (b) $1,5 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de acenafteno em tampão BR (pH 2,0) ECV (c) $1,5 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de acenafteno em tampão BR (pH 2,0) ECV/CoPc, $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$. (B) Voltamogramas cíclicos: (a) branco em tampão BR (pH 2,0), (b) $1,0 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de naftaleno em tampão BR (pH 2,0) ECV (c) $1,0 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de naftaleno em tampão BR (pH 2,0) ECV/CoPc, $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$





Fonte: Próprio Autor

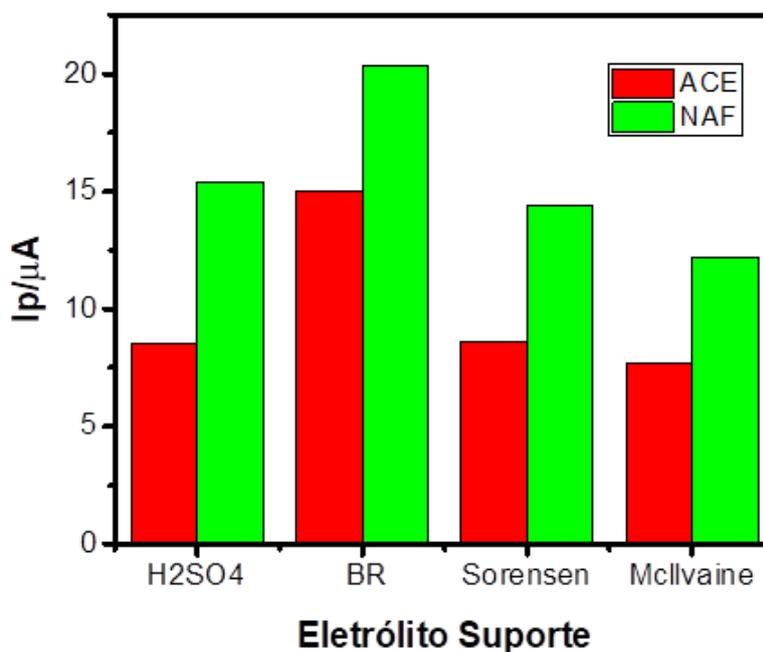
Na figura 15 A, podemos observar a presença de um segundo pico em 1,25V e de acordo com SIODA e FRANKOWSKA, 2004, este pico surge, após a regeneração da forma ativa do mediador íons Co^{3+} , que ao se regenerarem, podem oxidar intermediários da reação, formando acenaftois.

4.4- REATIVIDADE E MECANISMOS DAS REAÇÕES DE ACE E NAF COM O ECV/COPC

4.4.1- Estudo do eletrólito suporte e do pH sobre a oxidação de ACE e NAF

Inicialmente, foi estudado o efeito do pH sobre as reações de oxidação dos analitos ACE e NAF. Antes, foi investigada a influência de cinco diferentes eletrólitos suporte sobre a corrente dos analitos. Foram eles: Tampão BR, Tampão MacIlvaine, Tampão Sörensen e Ácido de Sulfúrico. A Figura 16 mostra o resultado desse estudo.

Figura 16 - Gráfico da dependência da corrente de pico com o eletrólito suporte em $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de ACE e $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de NAF (pH 2,0), ECV/CoPc, $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$



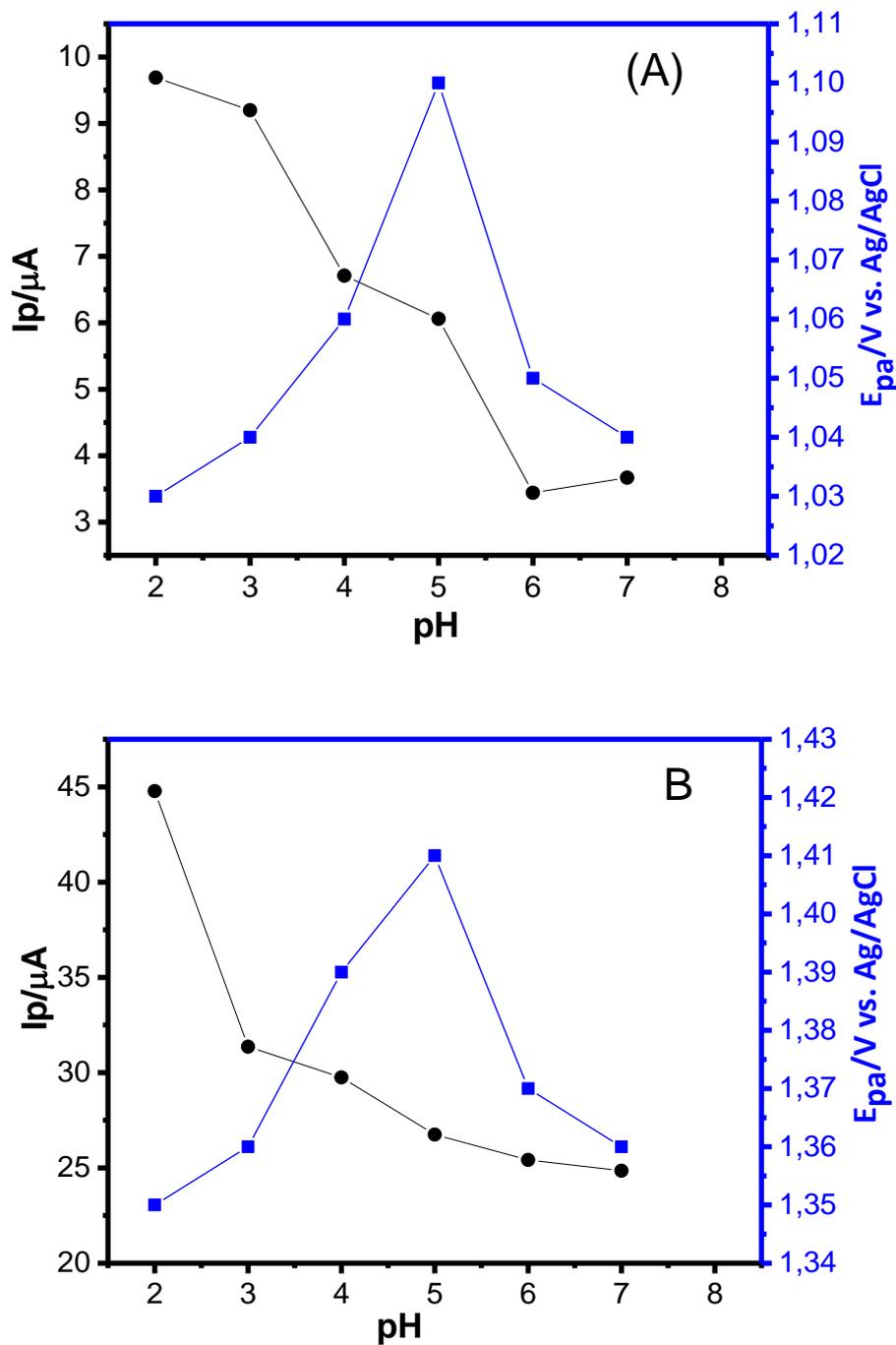
Fonte: Próprio Autor

Os resultados da Figura 16 demonstram que a maior corrente para a oxidação de ACE e NAF foi obtida quando a solução tampão BR foi utilizada. Esse comportamento pode estar associado à maior facilidade dos íons se difundirem através da superfície do filme de CoPc em comparação com os íons dos outros eletrólitos investigados.

A variação da concentração hidrogeniônica do meio pode deslocar os valores do potencial de pico, dependendo do tipo de sistema redox avaliado. Por isso, a influência da concentração hidrogeniônica do meio sobre os potenciais de pico é importante para a avaliação do sensor eletroquímico e a influência do pH nas reações redox envolvidas.

O estudo da influência do pH sobre a resposta voltamétrica foi realizado na presença de $9,9 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ de ACE e $4,75 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de NAF sobre o eletrodo de ECV/CoPc na faixa de pH de 2 a 8, usando-se o tampão Britton Robinson (BR) $0,2 \text{ molL}^{-1}$, pela técnica de voltametria cíclica, conforme mostram a Figura 17.

Figura 17 - Gráfico da relação entre a variação de pH vs. E_{pa} e pH vs. I_{pa} em meio de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão Britton Robinson contendo de $9,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de ACE (A) e $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para NAF (B).



Fonte: Próprio Autor

O estudo também mostrou que a reação redox é mais pronunciada em meio ácido, conforme mostra o gráfico I_p x pH, onde a maior corrente obtida foi em pH 2,0.

Os resultados da Figura 17 deixaram clara a influência do pH na variação do potencial. Quando o pH vai aumentando, na faixa de 2 a 5, observa-se um deslocamento do potencial para o lado anódico tanto do ACE e do NAF.

Assim, a melhor resposta catalítica para os hidrocarbonetos ACE e NAF, usando os eletrodos de Ag/AgCl (como referência) e carbono vítreo modificado com CoPc (como eletrodo de trabalho) é claramente observada em pH 2,0. Portanto, com base nestes resultados, este pH foi escolhido para os estudos posteriores.

Os sistemas irreversíveis são caracterizados por apresentar corrente controlada somente pela transferência de carga. Nesse tipo de sistema, a velocidade de transferência de carga é lenta comparada com a velocidade de varredura (v). Assim, as concentrações das espécies oxidadas e reduzidas não serão mais funções apenas do potencial, de forma que esse não exibe, portanto, um comportamento que segue a equação de Nernst.

Nesses sistemas costuma-se observar apenas o pico anódico, conforme observado na Figura 13 A e B. Esse pico tende a deslocar-se com o aumento da velocidade de varredura. É importante ressaltar que ele é afetado pelo coeficiente de transferência catódica (α) e pela velocidade de transferência de carga (k_s).

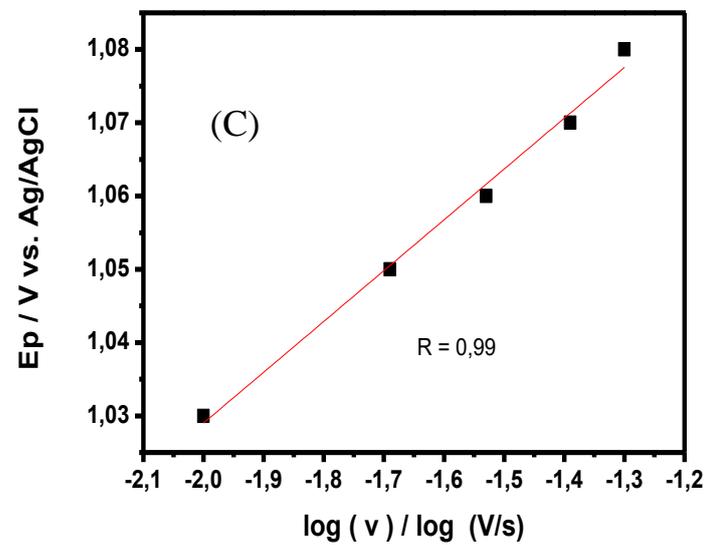
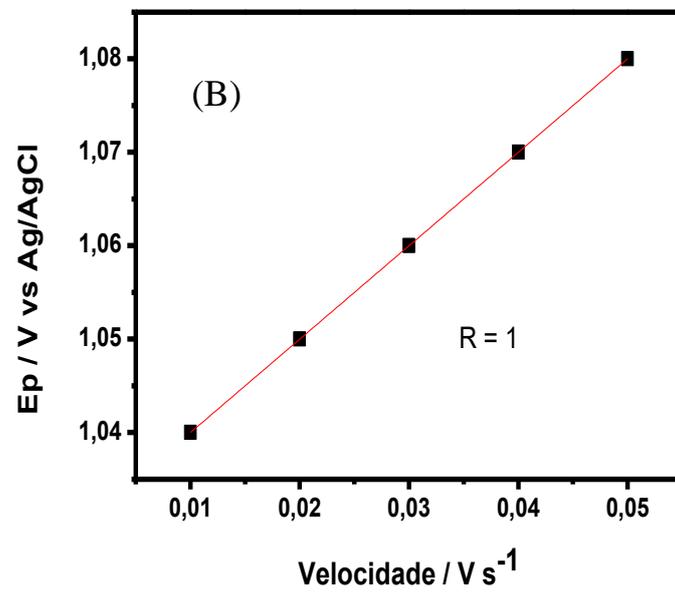
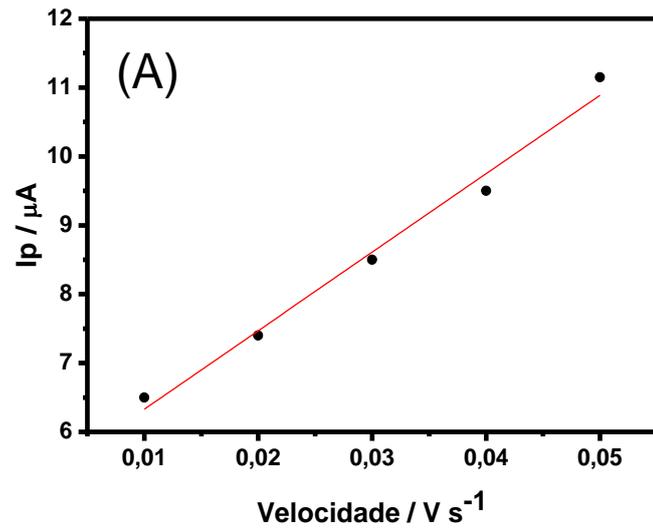
Para sistemas considerados irreversíveis os critérios que devem ser observados são apresentados a seguir:

- A ausência de pico catódico durante a varredura no sentido inverso pode ser observada de acordo a Figura 13 A e B (CROW, 2017; BRETT,1993).

- A Relação linear entre a corrente de pico e a velocidade de varredura (BARD,2001), a qual está associada ao processo de adsorção de reagente na superfície do eletrodo.

- O potencial de pico (E_p) varia linearmente com a velocidade de varredura Figura 18 (B) e no sentido mais positivo, assim como o logaritmo da velocidade de varredura Figura 18 (C) (FERREIRA,2014).

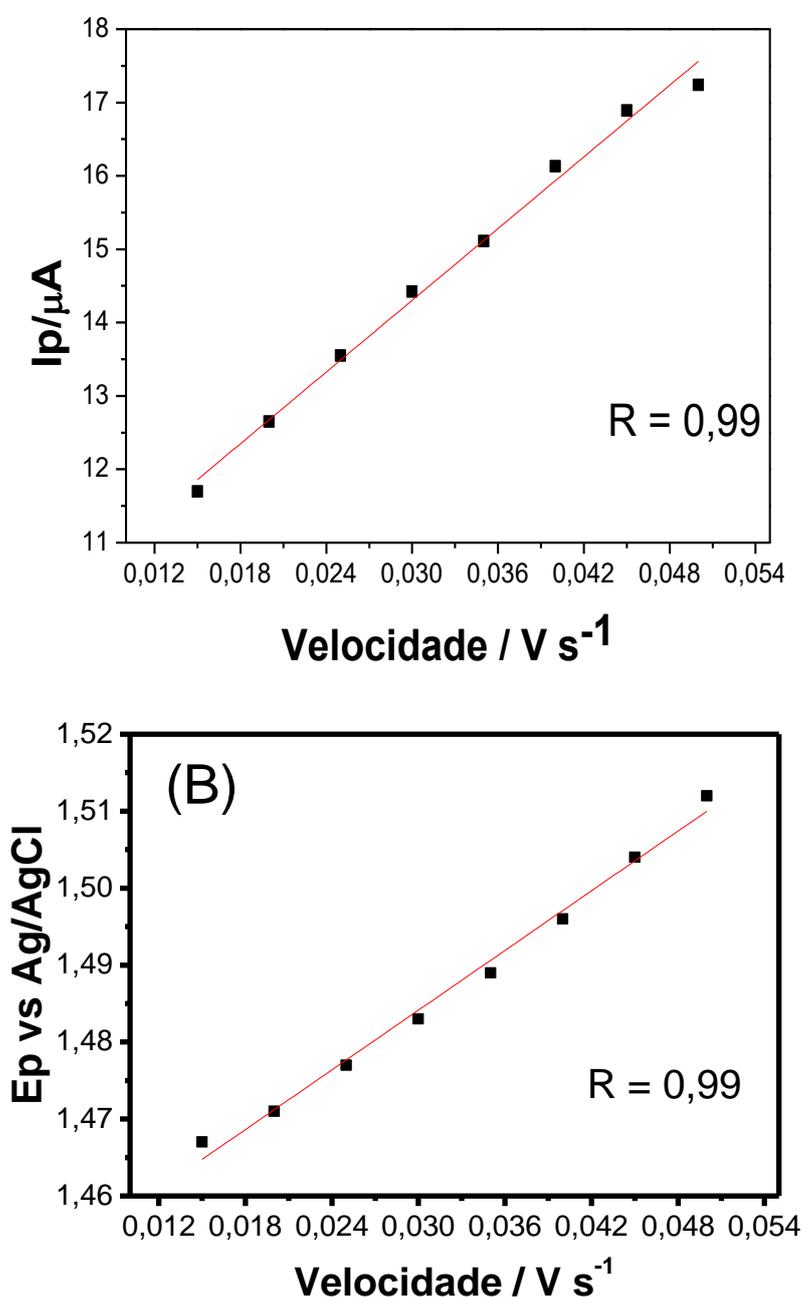
Figura 18:(A) Gráfico da dependência de corrente de pico do ACE com o a velocidade de varredura. (B) Gráfico da dependência de potencial de pico do ACE com a velocidade de varredura (C) Gráfico da dependência de potencial de pico do ACE com o logaritmo da velocidade de varredura

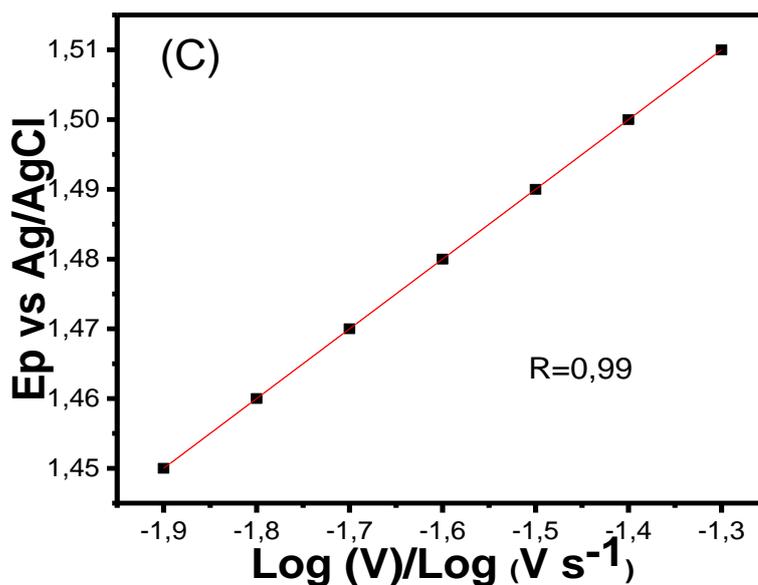


Fonte Próprio Autor

Assim como foi feito para o acenafteno, construiu-se gráficos de dependência de potencial pico com a velocidade e o logaritmo da velocidade e gráfico de corrente de pico com a velocidade de varredura para a oxidação do naftaleno. Podemos observar nos gráficos abaixo, o potencial de pico também varia linearmente com a velocidade de varredura, assim como, com o log da velocidade de varredura. Com esses resultados, pode-se afirmar que a oxidação do naftaleno se trata um processo irreversível como pode ser observado na 19 A, B e C (CROW, 2017; BRETT,1993).

Figura 19:(A) Gráfico da dependência de corrente de pico do NAF com o a velocidade de varredura. (B) Gráfico da dependência de potencial de pico do NAF com a velocidade de varredura (C) Gráfico da dependência de potencial de pico do NAF com o logaritmo da velocidade de varredura.





Fonte: Próprio Autor

As Figuras 18 A (ACE) e 19 A (NAF) mostraram uma relação linear entre I_p e v (V s^{-1}), indicando que o comportamento eletroquímico apresentado é característico de um processo irreversível controlado por adsorção (BARD e FAULKNER, 2001; FERREIRA,2014). Essa observação está associada ao processo de adsorção de reagente na superfície do eletrodo.

Segundo a teoria de Laviron (LAVIRON,1979; FERREIRA,2014) para uma reação irreversível anódica, a relação entre o E_p e v é descrita na seguinte equação:

$$E_p = E_0 - \log + \log v$$

Equação 2 - Equação de Laviron

Onde, E_0 é o potencial padrão formal, α o coeficiente de transferência de carga, n o número de elétrons transferidos e envolvidos na oxidação de acenafteno, F a constante de Faraday (96485 C/mol) e k_s a constante padrão heterogênea de transferência de elétrons da reação, R e T têm o seu significado usual.

Os sistemas irreversíveis são caracterizados por apresentar corrente controlada somente pela transferência de carga. Nesses sistemas costuma-se observar apenas o pico anódico, conforme observado na Figura 13 A e B.

Para sistemas irreversíveis o E_p deve ser deslocado de $0,030/\alpha n$ V na direção catódica, ou seja, deverá existir uma relação linear entre o potencial de pico e o logaritmo da velocidade

(E_p vs $\log v$). O produto αn foi calculado obtendo-se um valor de $0,069/\alpha n$, confirmando, portanto, a irreversibilidade do sistema (STRADIOTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI,2003). Enquanto isso, o valor de k_s ($1,167 \text{ s}^{-1}$) foi calculado a partir da interceptação da reta de E_p vs $\log V$. O valor de E_0 ($1,03 \text{ V}$) foi determinado a partir da interceptação de E_p versus v (na ordenada), extrapolando a reta para $v = 0$. Onde, E_0 é o potencial padrão formal, α a transferência de carga coeficiente, n o número de elétrons transferidos envolvidos na oxidação de acenafteno, a constante de Faraday F (96485 C / mol) e k_s é um constante referente a taxa da reação heterogêneo padrão, R e T têm o seu significado usual.

Para sistemas irreversíveis o E_p deve ser deslocado de $(0,030/\alpha n) \text{ V}$ na direção catódica, ou seja, deverá existir uma relação linear entre o potencial de pico e o logaritmo da velocidade (E_p vs $\log v$). O produto αn foi calculado para ACE obtendo-se um valor de $0,069/\alpha n$ confirmando, portanto, a irreversibilidade do sistema (STRADIOTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI,2003), o valor de k_s de $1,167 \text{ s}^{-1}$ foi calculado a partir da interceptação da reta de E_p vs $\log V$. O valor de E_0 ($1,03 \text{ V}$) foi determinado a partir da interceptação de E_p versus v , na ordenada, extrapolando a reta para $v = 0$.

Já para o para NAF o valor de E_0 ($1,424 \text{ V}$) foi determinado a partir da interceptação de E_p versus v parcela na ordenada, extrapolando a reta para $v = 0$. O valor de K_s calculado $1,642 \text{ s}^{-1}$, e o valor de αn obteve-se um valor de $0,102/\alpha n$.

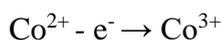
Para um pico de adsorção irreversível, de acordo com a teoria de Laviron (LAVIRON,1979) uma relação linear entre a corrente de pico i_p e a taxa de varrimento v é descrito da seguinte forma:

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

Equação 3 - Equação de Laviron

Aqui, I_p é expressa na unidade de ampères e Q é a área do pico no voltamograma (coulomb). A equação acima mostra que n pode ser calculado, enquanto Q (carga) é obtida sob uma determinada velocidade de varredura. O número de elétrons envolvidos na reação de oxidação de acenafteno, catalisada pela ftalocianina de cobalto, foi calculado como sendo de aproximadamente igual a 1 elétron.

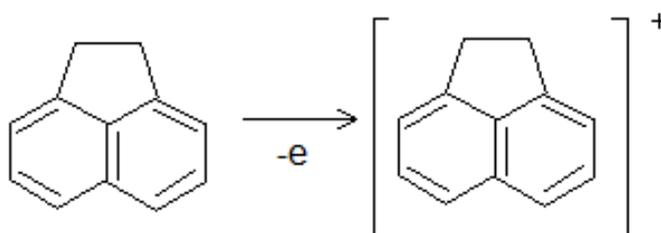
Com base nesses achados, a oxidação dos íons Co^{2+} pode ser expressa pela reação 1, abaixo:



Reação 1

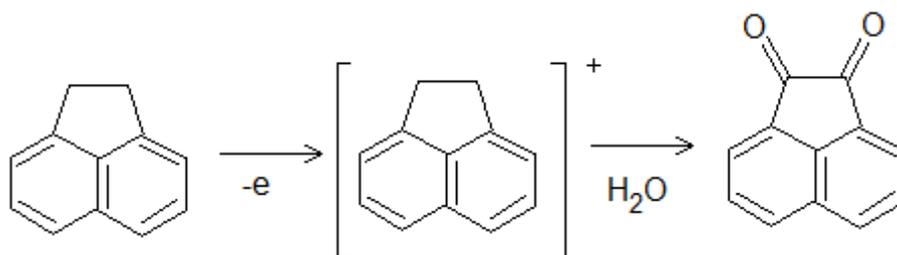
A reação acima mostra a regeneração da forma ativa do mediador (íons Co^{3+}) que pode oxidar intermediários, como por exemplo o NAF pode gerar naftóis em solução (SIODA e FRANKOWSKA, 2004).

Com base no cálculo realizado pela Teoria de Laviron (acima), cujo número de elétrons calculado foi igual a 1, como também baseado na literatura (LOPES, WILSON; ANDRADE, SIODA, 2008; 1996; KLINGLER, KOCHI, 1996), o mecanismo para o processo redox do ACE e NAF poderiam ser propostos. A reação consiste na formação de um cátion radical, como estágio da reação primária. Esse cátion radical formado inicialmente pode ser oxidado por reação com o Co^{3+} como mediador da reação, onde AH_2 é o substrato e $[\text{AH}_2]^+$ é o cátion radical, que tem um spin não pareado e uma carga positiva ao mesmo tempo.



Reação 2

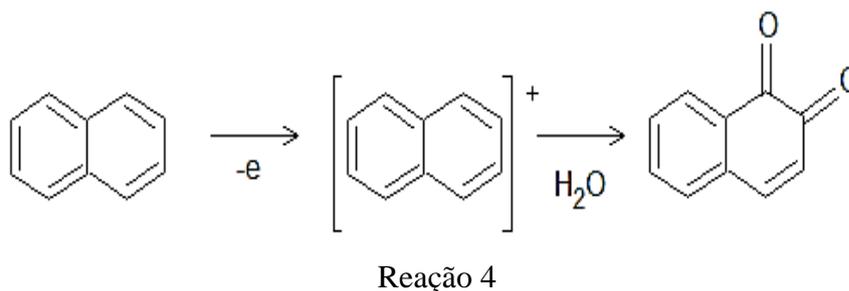
A medida que o cátion radical é inicialmente formado, este é solvatado por moléculas de água, ou seja, o componente polar do solvente usado. A hidratação pode promover uma reação de perda de um próton, o que significa que, eventualmente, um grupo hidroxílico é introduzido ao anel aromático de acordo com a reação 3 (LOPES, WILSON; ANDRADE, SIODA, 2008; 1996; KLINGLER, KOCHI, 1996).



Reação 3

O esquema do oxidação do naftaleno percorre o mesmo caminho do seu derivado acenafteno. O número de elétrons envolvidos na oxidação de naftaleno e do acenafteno é de aproximadamente igual a 1, o que sugere-se, que um grupo hidroxílico é introduzido ao anel

aromático, onde o naftol e acenaftol são formados, em seguida, adicionalmente oxidado para formar, como os produtos finais, principalmente quinonas, que requer a formação de elétrons para ser transferidos.



4.5- OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS PARA ANÁLISE DE ACE E NAF

4.5.1 Voltametria de Pulso Diferencial

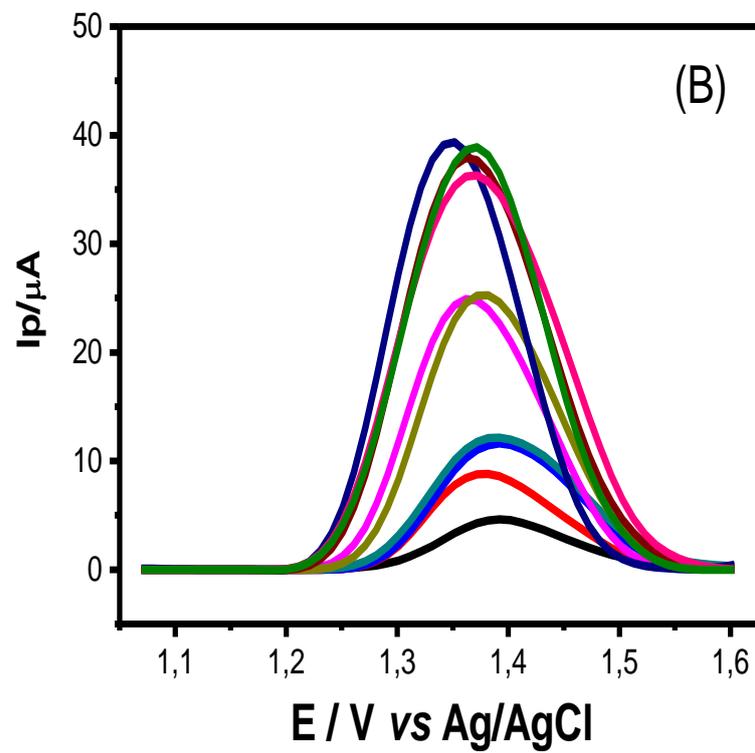
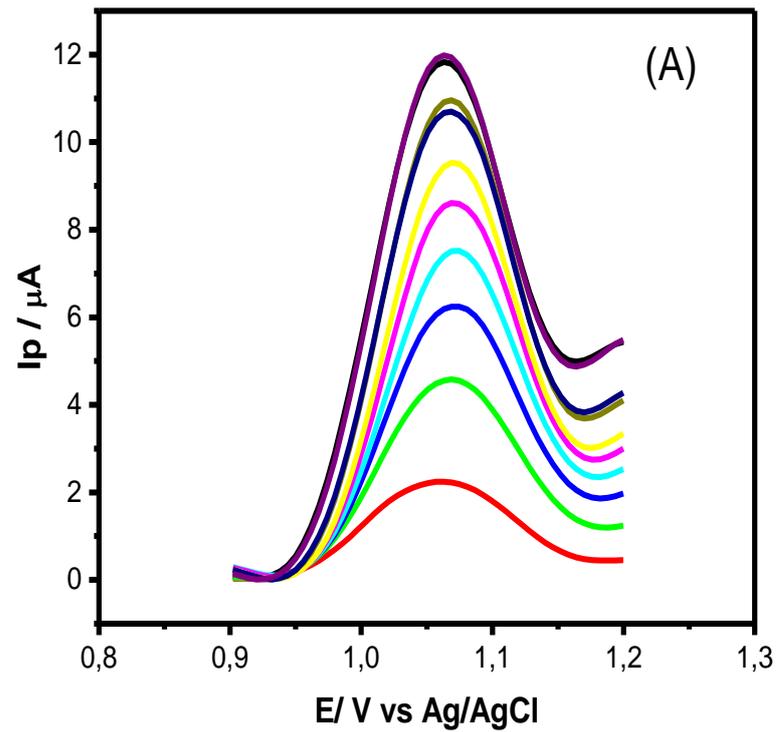
Uma melhoria instrumental considerável na discriminação da corrente faradaica da capacitiva foi conquistada com o desenvolvimento das técnicas de pulso, principalmente a de pulso diferencial. Neste caso a instrumentação foi desenvolvida de tal modo que as medidas de corrente e aplicações de potencial e pulsos de potencial sejam realizadas em intervalos de tempo muito pequenos.

O efeito de parâmetros como velocidade de varredura e amplitude de pulso são parâmetros muito importantes na aplicação da técnica VPD, pois eles podem influenciar diretamente na sensibilidade da resposta eletroquímica. Sendo assim, antes de realizar-se uma análise a escolha destes parâmetros precisa ser feita.

4.5.1.1- Variações da amplitude de pulso

Inicialmente variou-se a amplitude de 0,01 a 0,1 V (Figura 20) para uma solução de concentração 10^{-6} mol L⁻¹ de ACE e $4,76 \times 10^{-5}$ de NAF em solução tampão BR, pH 2,0.

Figura 20 - Voltamogramas de Pulso Diferencial em diferentes Amplitudes em tampão BR (0,2 mol L⁻¹), pH 2 na presença de 10^{-6} mol L⁻¹ de ACE (A) e $4,76 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ NAF (B), em tampão BR (0,2 mol L⁻¹), pH 2, na velocidade: 0,05 V s⁻¹, tempo de pulso = 200 ms



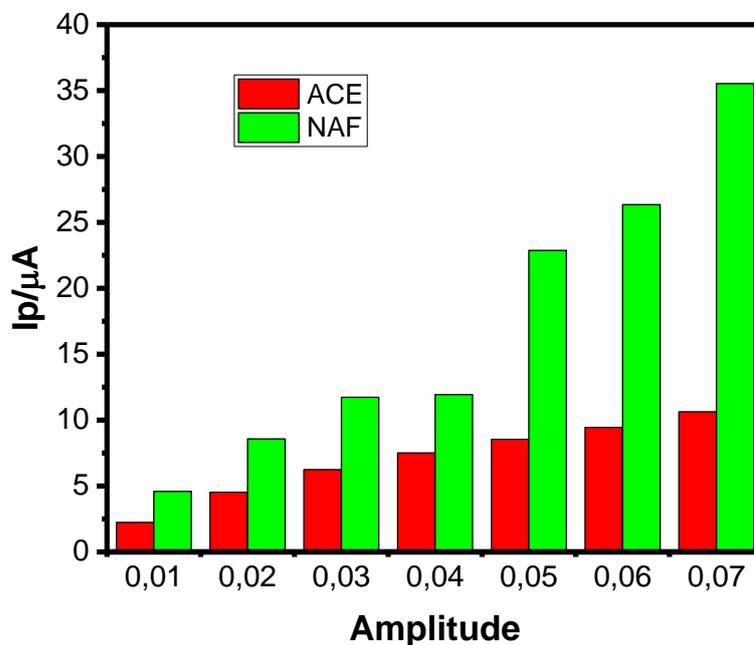
Fonte: Próprio Autor

A escolha da amplitude deve ser um compromisso entre o aumento da sensibilidade e a perda de resolução. Para cada valor de amplitude de pulso foi registrado um voltamograma. O

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

Observando-se os voltamogramas de pulso diferencial acima, pode-se constatar que a oxidação do acenafteno e naftaleno aumentaram de acordo com o aumento da amplitude e conforme pode ser observado na figura 20A e B e a densidade de corrente de pico do ACE e NAF alcançaram um patamar máximo entre 0,7 a 0,1V. Adicionalmente, observou-se que após a amplitude de 0,7 V os voltamogramas foram acompanhados por distorção e alargamento dos picos, portanto a amplitude de 0,7 V foi escolhida para os demais estudos por apresentar melhor corrente tanto para o ACE quanto para o NAF, conforme pode ser observado respectivamente na Figura 21.

Figura 21 - Gráfico da dependência da amplitude sobre a resposta analítica do sensor para ACE e NAF. Medidas conduzidas em tampão BR $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2.0). Velocidade de varredura: $0,025 \text{ V s}^{-1}$.

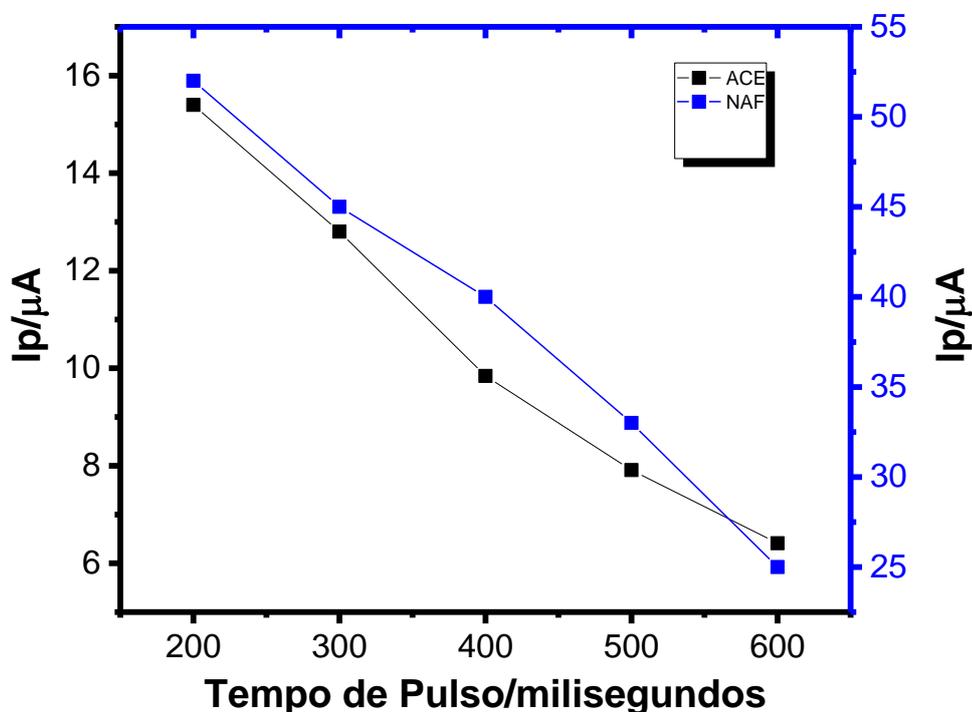


Fonte: Próprio Autor

4.5.1.2 Tempo de Pulso

Outro parâmetro importante para otimização por voltametria de pulso diferencial é o tempo de pulso. A escolha desse parâmetro deve estar relacionada a melhor corrente com a melhor resolução, por isso otimizou-se o tempo de pulso para o ACE e NAF variando-se de 200ms até 600ms como pode ser observado na Figura 22.

Figura 22 - Gráfico da dependência de tempo de pulso com a corrente do ACE e NAF, com uma velocidade de varredura do potencial de $0,025 \text{ V s}^{-1}$ e uma amplitude de pulso de $0,7 \text{ V}$ em tampão BR, $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0.



Fonte: Próprio Autor

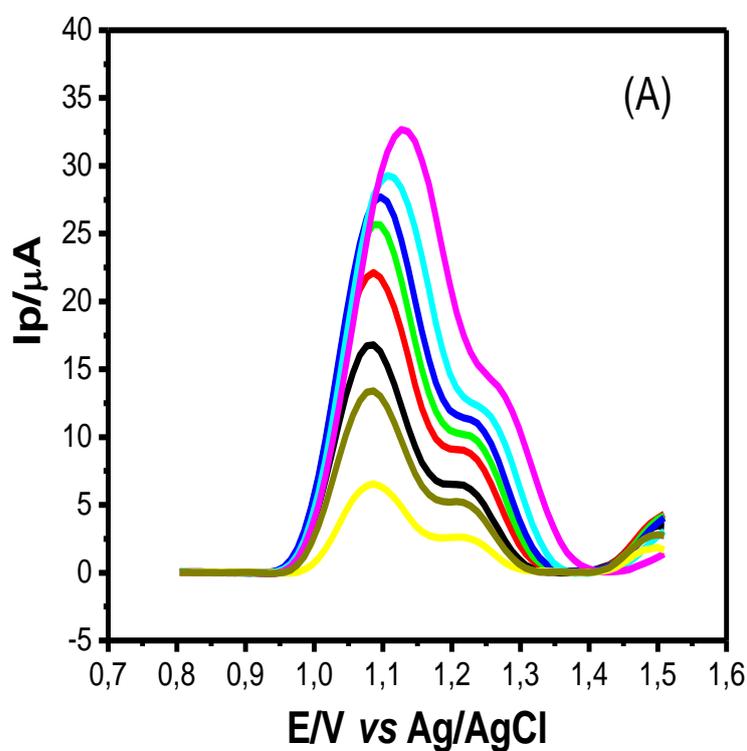
O tempo de pulso escolhido tanto para o ACE e NAF foi de 200ms, pois para ambos os analitos conciliaram a melhor corrente, assim os experimentos posteriores foram realizados utilizando-se esse tempo de pulso.

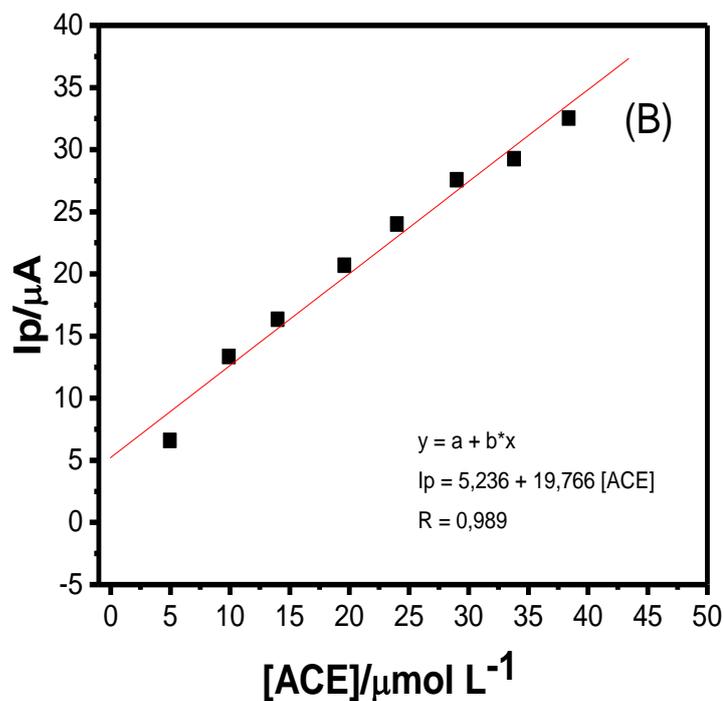
4.5.1.3 Curva Analítica para ACE e NAF por VPD

Os picos dos voltamogramas nesta técnica fornecem uma informação qualitativa, que é o valor do potencial de pico, E_p , e uma informação quantitativa, que é a corrente de pico,

I_p . Para construir-se uma curva de calibração normalmente colocam-se os valores das correntes de pico contra as concentrações da espécie eletroativa correspondentes a eles. Usando as condições experimentais definidas previamente, construiu-se uma curva de calibração no intervalo de concentração de ACE entre, $4,97 \times 10^{-6}$ a $3,38 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, cujos voltamogramas são apresentados na Figura 23 A. O gráfico (Figura 23 B) de I_p vs concentração de ACE exibe uma relação linear no intervalo de concentração estudado.

Figura 23 - Voltamogramas de Pulso Diferencial empregando-se o ECV/CoPc em diferentes concentrações de ACE ($4,97 \times 10^{-6}$ e $3,84 \times 10^{-5}$) em Tampão BR $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2, $v = 0,025 \text{ V s}^{-1}$. (B) Curva Analítica de ACE.

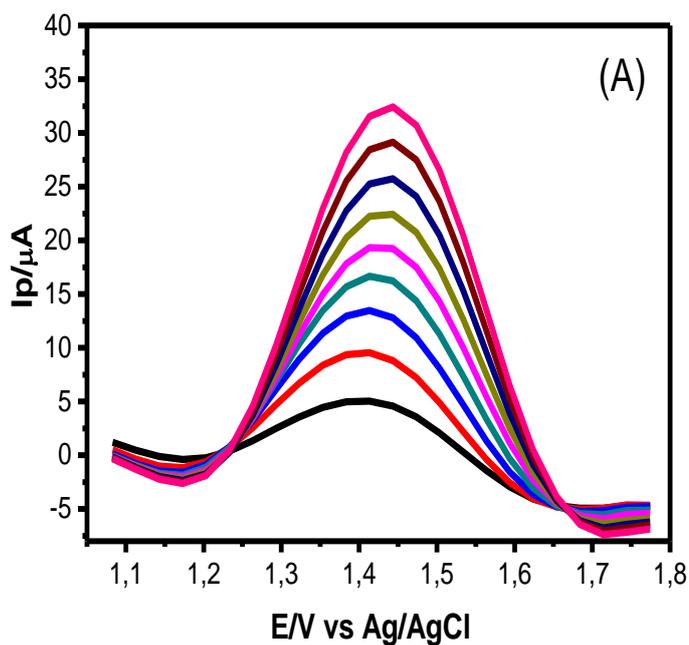


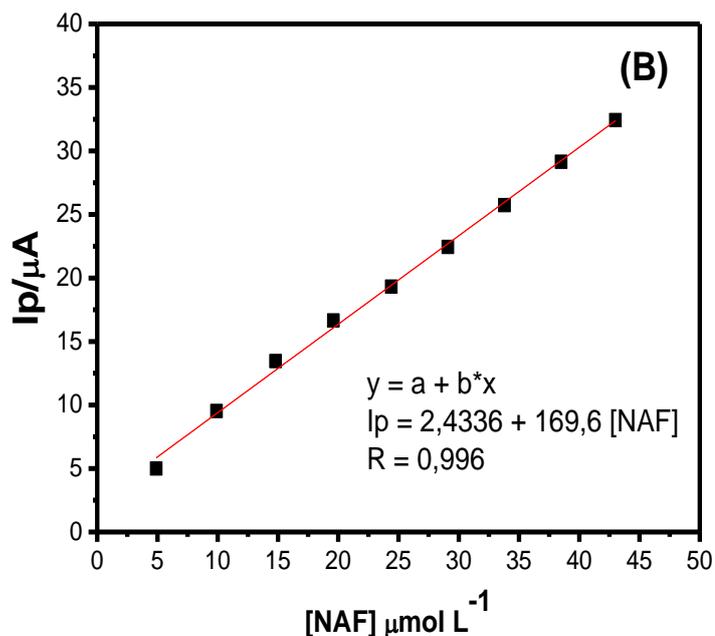


Fonte: Próprio Autor

Também com condições experimentais pré-definidas para o NAF, construiu-se uma curva de calibração no intervalo de concentração de $4,97 \times 10^{-6}$ a $4,3 \times 10^{-5} mol L^{-1}$, cujos voltamogramas são apresentados na Figura 24 A. O gráfico de I_p vs concentração de NAF (Fig. 24 B) exibe uma relação linear no intervalo de concentração estudado.

Figura 24 - Voltamogramas de Pulso Diferencial empregando-se o ECV/CoPc em diferentes concentrações de NAF ($4,97 \times 10^{-6}$ até $4,30 \times 10^{-5} mol L^{-1}$) em Tampão BR $0,2 mol L^{-1}$, pH 2, $v = 0,050 V s^{-1}$. (B) Curva Analítica de NAF





Fonte: Próprio Autor

Observando-se o gráfico 24 B obtivemos uma equação de reta de $I_p = 2,436 + 169,6 [NAF]$, com valor de $R = 0,996$.

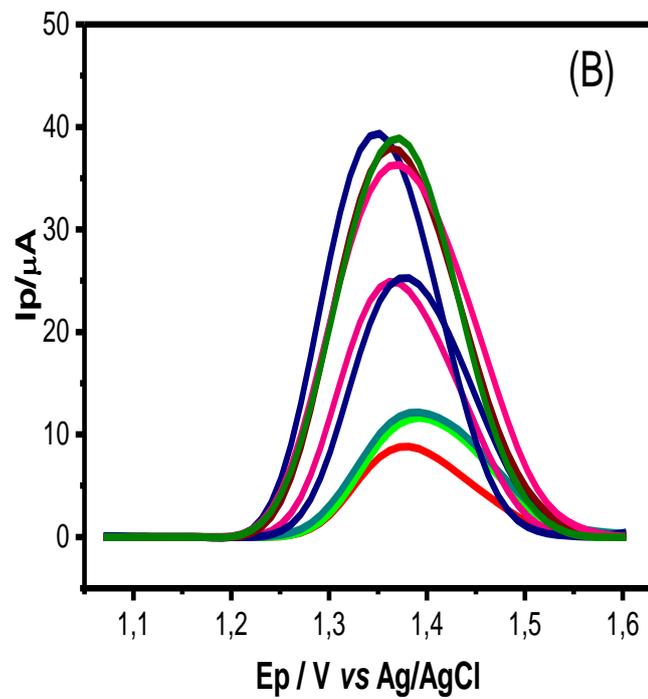
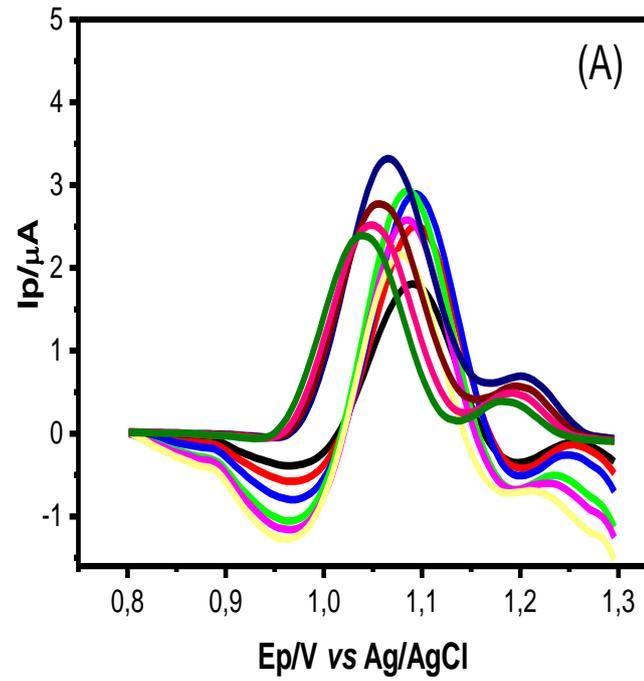
4.5.2 Voltametria De Onda Quadrada

Com o intuito também de comparar as técnicas eletroanalíticas para a detecção dos analitos ACE e NAF, realizou-se um estudo com a técnica de voltametria de onda quadrada e alguns parâmetros foram estudados, tais como: amplitude, frequência e incremento.

4.5.2.1 Amplitude de pulso

Na voltametria de onda quadrada foi realizado um estudo de variação de amplitude para ACE e NAF, onde variou-se a amplitude de 10 mV a 100mV como pode ser visto na Figura 25. As amplitudes de 100mV não foram registradas, pois apresentaram uma resolução sem qualidade.

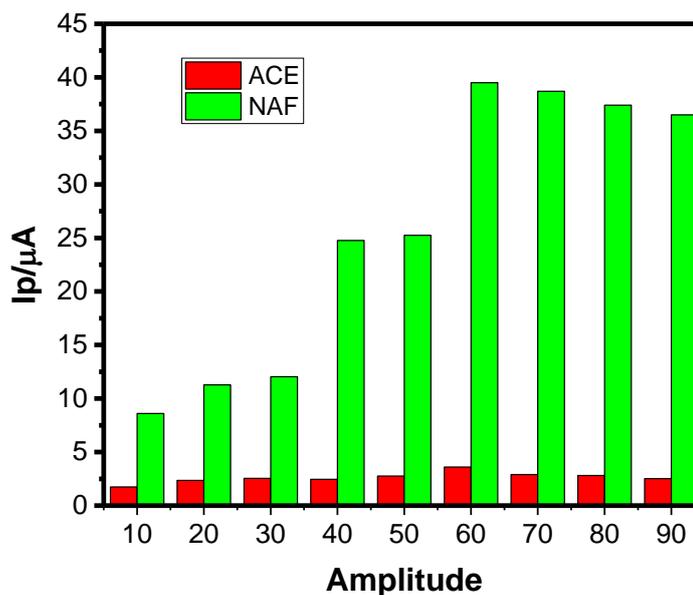
Figura 25 - Voltamogramas de onda quadrada para ACE e NAF em diferentes amplitudes em tampão BR ($0,2 mol L^{-1}$), pH 2 na presença de (A) $9,85 \times 10^{-7} mol L^{-1}$ ACE (B) $4,75 \times 10^{-5} mol L^{-1}$ NAF, velocidade: $0,025 V s^{-1}$, tempo de pulso = 200 ms. Variação da Amplitude (10 a 90 mV).



Fonte: Próprio Autor

A amplitude que apresentou melhor corrente e melhor perfil voltamétrico foi a amplitude de 60 mV, por isso essa foi escolhida para estudos posteriores. Na figura 26 podemos observar o gráfico de dependência de corrente de pico com a amplitude, exibindo, portanto, que a melhor amplitude foi de 60mV.

Figura 26: Gráfico da dependência de corrente de pico com a amplitude. Dados extraídos da figura 25.

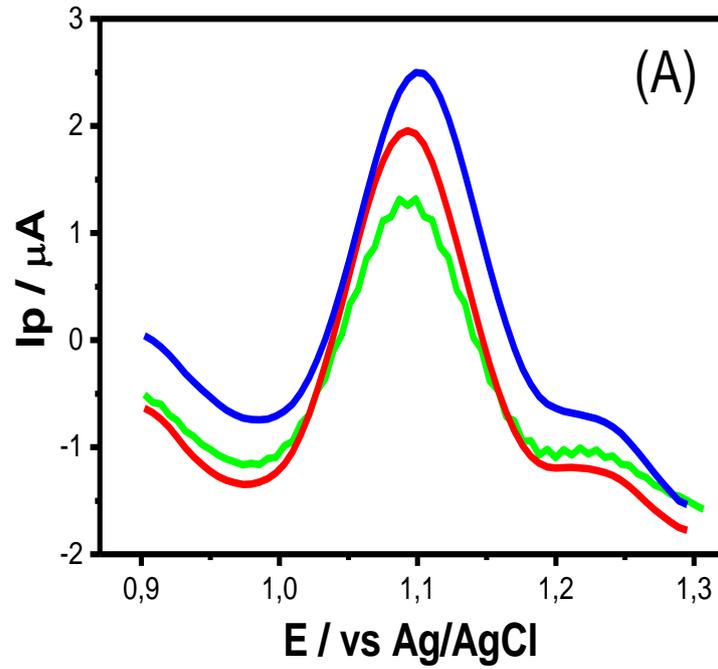


Fonte: Próprio Autor

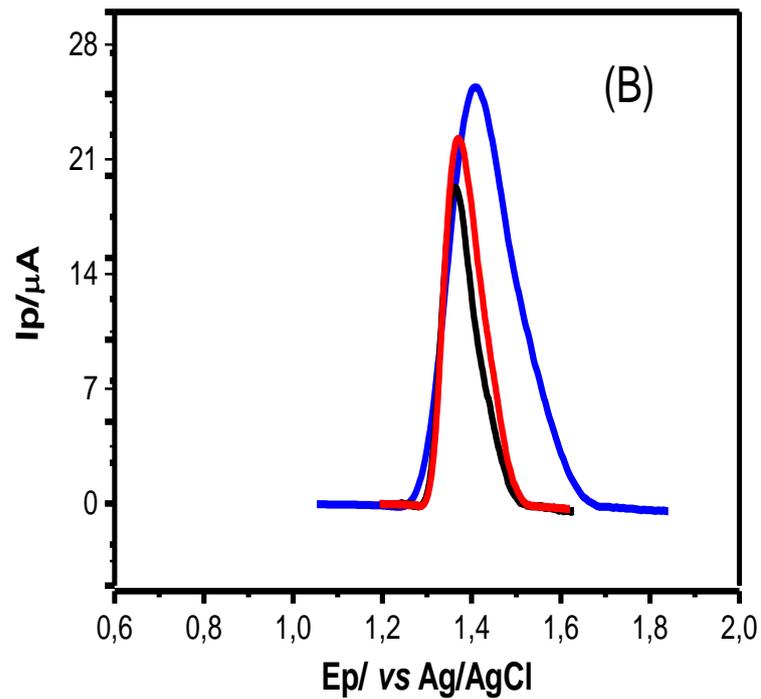
4.5.2.2 Frequência

Outro parâmetro importante na otimização da técnica voltametria de onda quadrada é a escolha da melhor frequência. A escolha da frequência é de extrema importância, pois ela está relacionada com a velocidade. A frequência de aplicação de pulsos de potencial, determinada a intensidade dos sinais, e conseqüentemente a sensibilidade obtida nas análises. A velocidade efetiva, será obtida em função do incremento de varredura de potencial e da frequência da aplicação de pulsos de potencial ($f \times \Delta E_a$). A figura 26 mostra o comportamento da corrente de pico em diferentes frequências para ACE (26 A) e NAF (26 B).

Figura 26 - Voltamogramas de onda quadrada em diferentes frequências (8, 10 e 12Hz) em tampão BR ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$), pH 2 na presença de $9,85 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (A) ACE (B) e $4,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ NAF, velocidade: $0,025 \text{ V s}^{-1}$



Fonte: Próprio Autor



Fonte: Próprio Autor

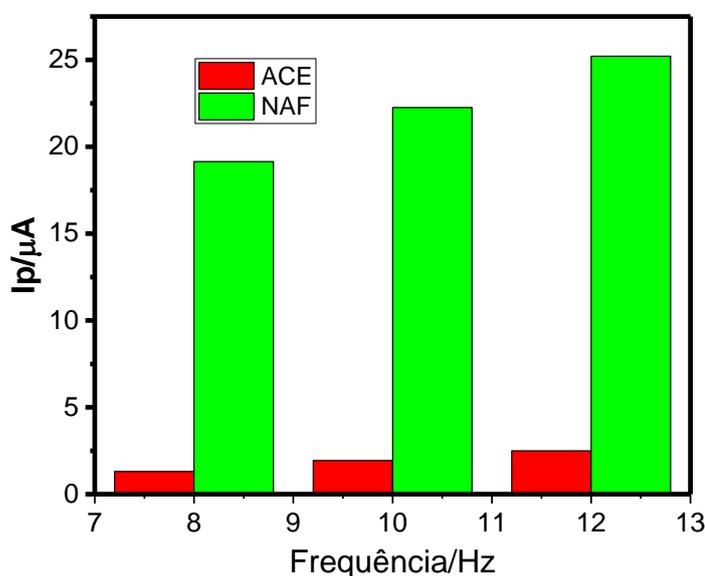
Na figura 26 A e B, observa-se que à medida que se aumenta a frequência de aplicação de pulsos de potencial, ocorre um aumento na intensidade das correntes de pico (I_p) e deslocamento dos E_p para valores mais positivos. A intensidade de I_p em processos onde a transferência de massa ocorre com adsorção de produtos (e/ou reagentes), variar linearmente

com a frequência de aplicação de pulsos trata-se de um processo adsorptivo, confirmando realmente que a oxidação do acenafteno e naftaleno ocorre por adsorção.

Para aplicações analíticas a frequência utilizada será de 10Hz, pois está apresentou a melhor relação de valor de corrente de pico, assim como apresentou o melhor perfil voltamétrico.

Logo abaixo, na figura 27 observamos o gráfico comparativo das variações de frequência para o NAF e ACE, demonstrando realmente que a melhor frequência foi a de 10Hz para o ACE e NAF.

Figura 27 - Gráfico dependência da corrente de pico com a amplitude em diferentes frequências (8, 10 e 12Hz) em tampão BR ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$), pH 2 na presença de $9,85 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ACE e $4,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de NAF, velocidade: $0,025 \text{ V s}^{-1}$.

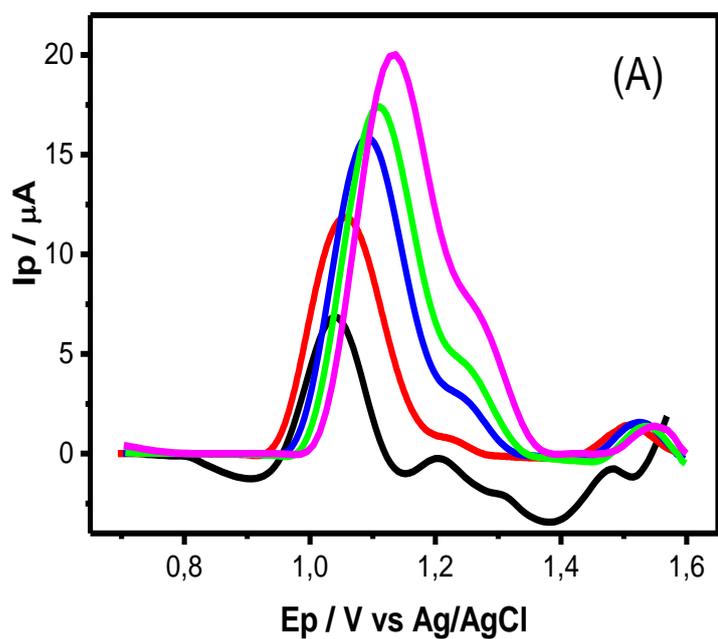


Fonte: Próprio Autor

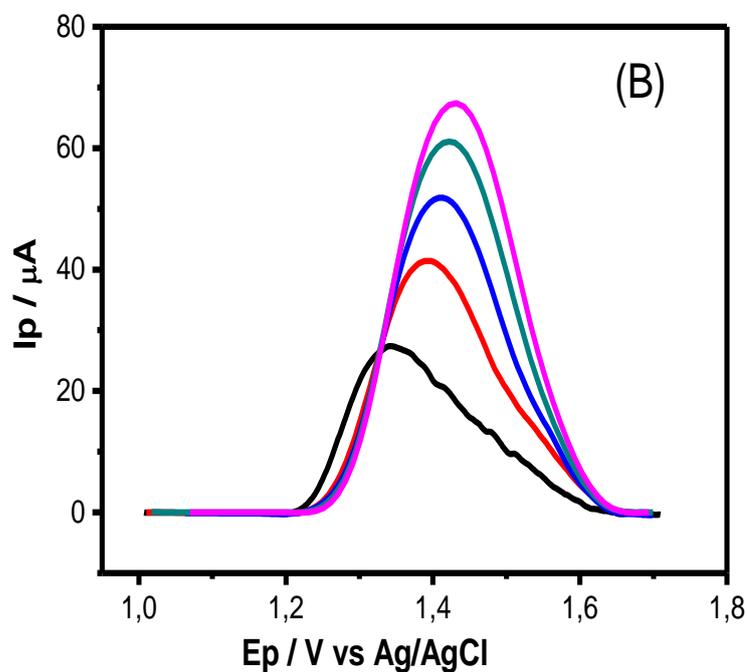
4.5.2.3 Incremento de potencial

Na voltametria de onda quadrada, a velocidade de varredura é definida em função da frequência de aplicação dos pulsos de potencial e do incremento de varredura de potencial ($f \times \Delta E_a$). Sendo assim a otimização do incremento pode melhorar significativamente a sensibilidade do sistema. A figura 28 mostra o comportamento da corrente de pico dos analitos ACE e NAF com o incremento.

Figura 28 - Voltamogramas de onda quadrada em diferentes incrementos (20, 40, 60, 80 e 100 mV) em tampão BR ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$), pH 2 na presença de $1,55 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ACE (A) e $4,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de NAF (B), velocidade: $0,05 \text{ V s}^{-1}$.



Fonte: Próprio Autor

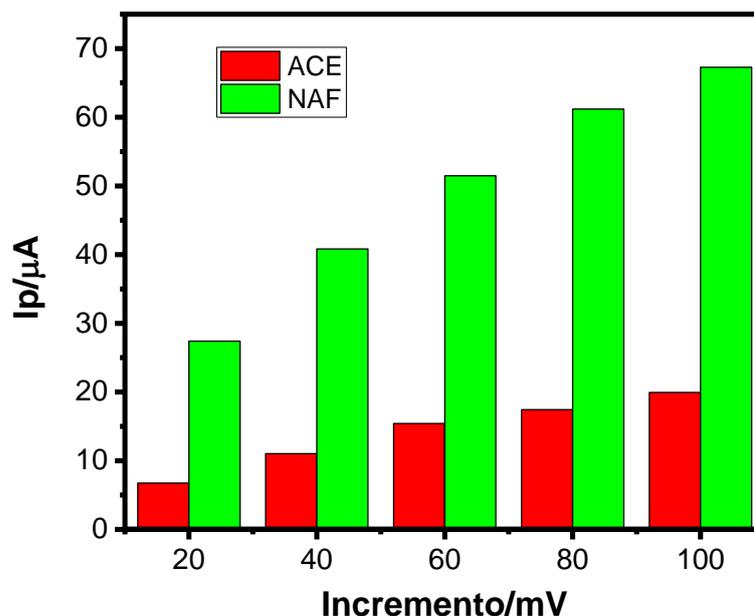


Fonte: Próprio Autor

Teoricamente, uma melhor resposta será encontrada em incrementos mais altos, contudo, quando se trabalha com eletrodos quimicamente modificados é necessário avaliar não

somente o perfil voltamétrico, mas também a estabilidade do eletrodo. Como optou-se por uma frequência relativamente baixa de 10 Hz ($0,1 \text{ s}^{-1}$) pode-se optar por um incremento mais alto de 0,6 V que pode ser observado melhor na Figura 29.

Figura 29 – Gráfico da dependência de corrente de pico com os incrementos (20, 40, 60, 80 e 100 mV) em tampão BR ($0,2 \text{ molL}^{-1}$), pH 2 na presença de $1,55 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ ACE (A) e $4,75 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de NAF (B), velocidade: $0,05 \text{ Vs}^{-1}$.

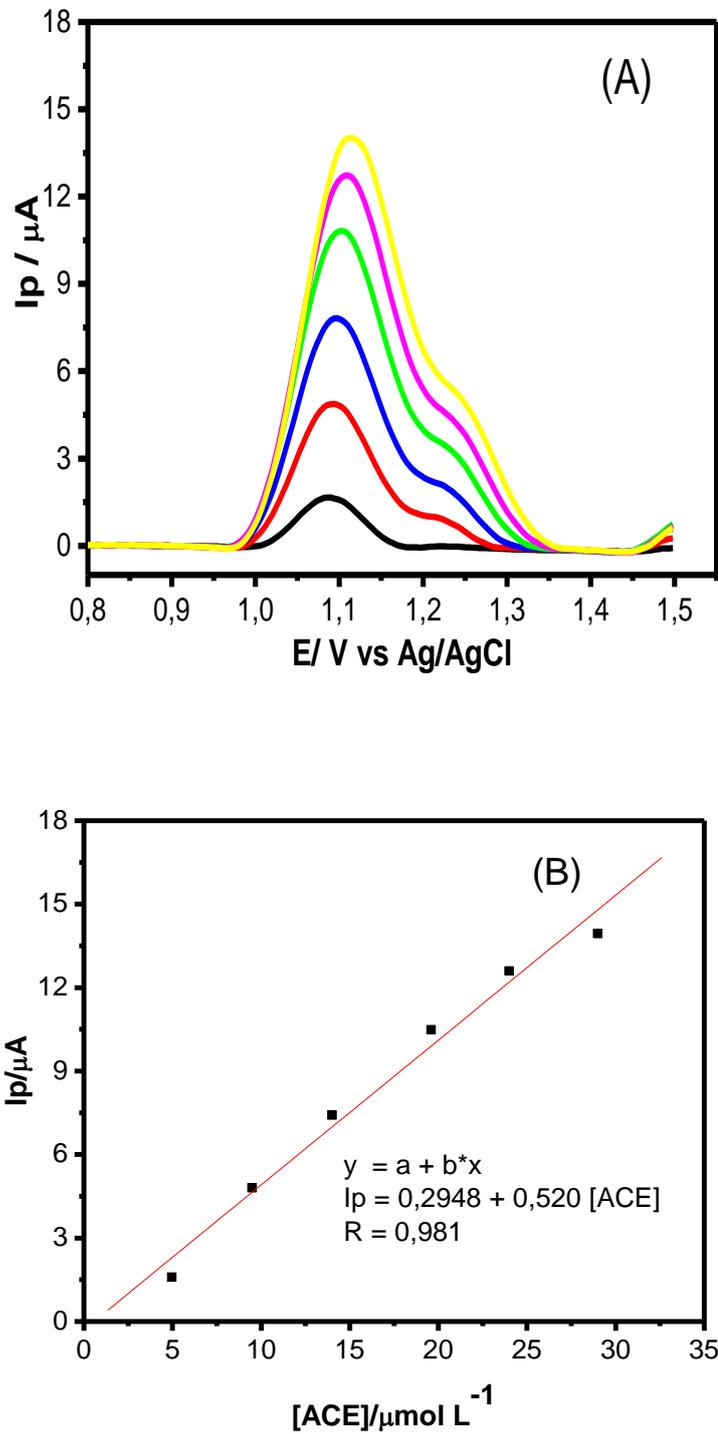


Fonte: Próprio Autor

4.5.2.4 Curva Analítica para ACE e NAF por VOQ.

Com o objetivo de determinar a sensibilidade do sistema para a oxidação do acenafteno e naftaleno construiu-se curvas analíticas para voltametria de onda quadrada, que podem ser observadas na Figura 30 (ACE) e 31 (NAF).

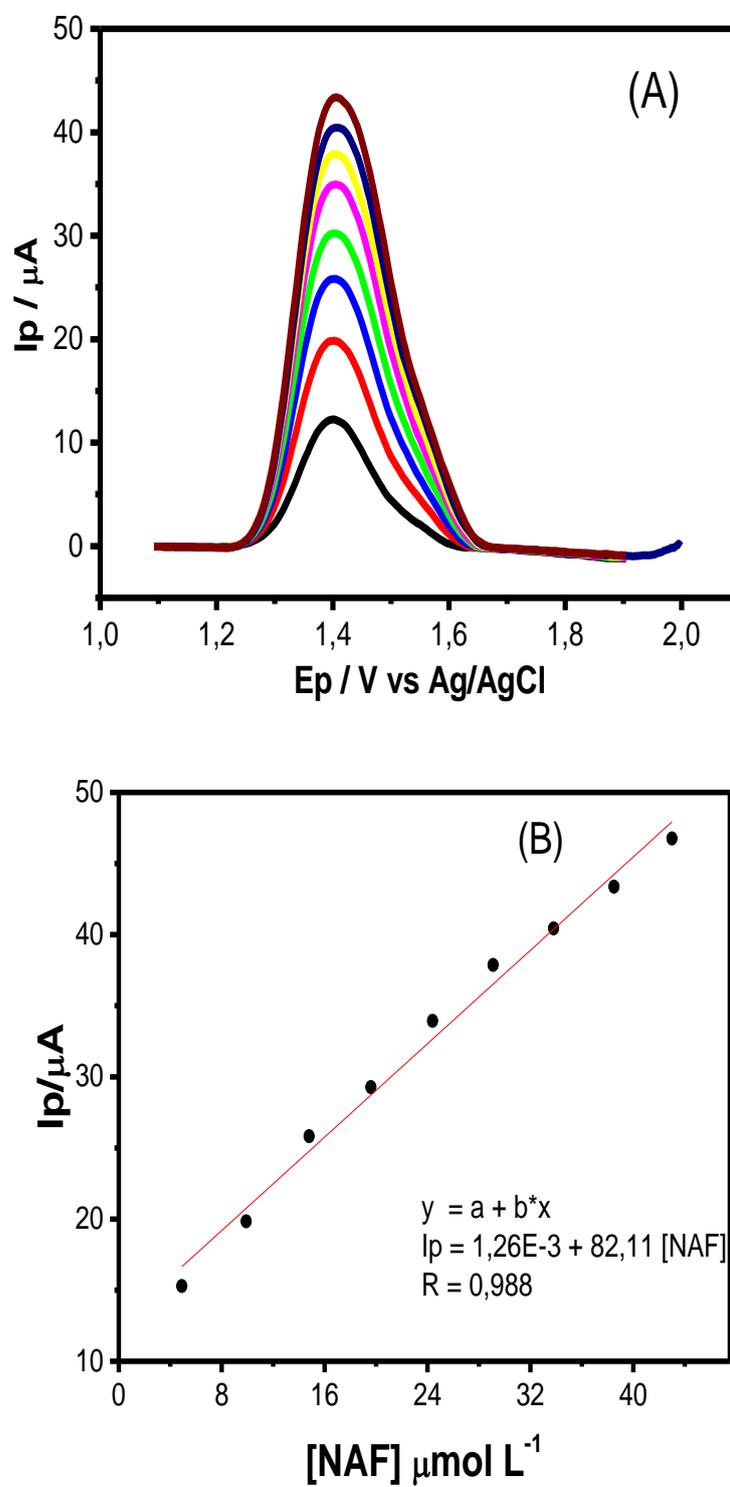
Figura 30 – Voltamogramas de Onda Quadrada empregando-se o ECV/CoPc em diferentes concentrações de ACE ($4,97 \times 10^{-6}$ e $3,84 \times 10^{-5}$) em Tampão BR $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2, $v = 0,025 \text{ V s}^{-1}$. (B) Curva Analítica de ACE.



Fonte: Próprio Autor

Podemos observar que houve uma dependência linear entre a concentração dos analitos e a corrente de pico (Figura 31 B) e obtemos uma equação da reta para ACE de $I_p = 0,2948 + 0,520 [\text{ACE}]$, $R = 0,981$

Figura 31 – Voltamogramas de Onda Quadrada empregando-se o ECV/CoPc em diferentes concentrações de NAF ($4,91 \times 10^{-6}$ até $4,30 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$) em Tampão BR $0,2 \text{ molL}^{-1}$, pH 2, $v = 0,050 \text{ v s}^{-1}$. (B) Curva Analíticas de NAF.



Fonte: Próprio Autor

Para NAF, houve também uma dependência linear entre a concentração dos analito e a corrente de pico (Figura 31 B) e a equação da reta encontrada para NAF foi $I_p = 1,26e^{-3} + 82,11 [NAF]$, $R = 0,988$.

4.6 ESTUDO DE INTERFERENTES POR VPD

Alguns possíveis interferentes, presentes em amostra de águas subterrâneas, foram avaliados pelo procedimento proposto, nas condições experimentais otimizadas contendo determinadas concentrações do analito estudado (ACE e NAF).

Em águas subterrâneas é possível encontrar algumas espécies iônicas, tais como, Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , assim como o Benzeno, Tolueno e Antraceno, motivo pelo qual foram escolhidos para avaliação de suas interferências sobre o sinal analítico de ACE e NAF.

Os experimentos foram realizados em uma célula eletrolítica contendo o tampão BR 0,2 mol L^{-1} , em pH 2 e uma concentração de 1×10^{-6} mol L^{-1} de NAF e ACE. Observou-se que mesmo com o aumento da concentração destes possíveis interferentes na solução, houve uma pequena interferência na determinação dos analitos.

Tabela 6: Resultado do Estudo de Interferentes

Analito	Conc. Dos analito 1×10^{-6} mol L^{-1}	Conc. Dos interferentes $1,0 \times 10^{-6}$	Corrente do analito na presença do interferente	D% de corrente do analito
ACE	3,21 mA	Ca^+	3,22	0,31%
	3,21 mA	K^+	3,23mA	0,62%
	3,21 mA	Na^+	3,27mA	1%
	3,21 mA	Benzeno	3.22 mA	0,3%
	3,21 mA	Tolueno	3,21 mA	0%
	3,21 mA	Antraceno	3,3 mA	1,5 %
NAF	10,2mA	Ca^+	10,4 mA	1,9 %
	10,2mA	K^+	10,3 mA	0,98 %

	10,2 μ A	Na ⁺	10,33 μ A	1,27%
	10,2mA	Benzeno	10,3 mA	0,98%
	10,2mA	Tolueno	10,4 mA	1,96
	10,2mA	Antraceno	10,5 mA	2,94%

4.7. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS ANALÍTICOS

Um novo método analítico, a adaptação ou a implementação de um método já conhecido, envolve o processo de avaliação que permite estimar a sua eficiência. Esse processo chama-se validação ou revalidação para métodos já implantados, onde o principal objetivo é demonstrar a aplicabilidade do método analítico. Desse modo, a linearidade, a faixa de trabalho, o limite de detecção (LD), o limite de quantificação (LQ), precisão e exatidão, entre outros, são parâmetros conhecidos como figuras de mérito que são essenciais na avaliação da aplicabilidade de um método analítico (FERREIRA, 2014).

Para a determinação analítica de acenafteno e naftaleno, foi construída a curva analítica pela adição sucessiva de alíquotas de padrão com concentração conhecida à célula voltamétrica, juntamente com os demais reagentes analíticos. As três curvas foram construídas com a finalidade de testar o método em água subterrânea.

A partir da curva analítica foi possível determinar a faixa linear de trabalho, definida como o intervalo linear o qual compreende uma faixa de concentração que se estende desde a menor concentração, onde é possível se realizar uma medida quantitativa (LQ), até a concentração na curva que se desvia da linearidade.

Em cada adição do padrão foram realizadas três leituras da corrente de pico (I_p) e o cálculo da concentração foi feito através das médias geradas dessas leituras. As leituras das correntes para cada adição foram feitas também em triplicada, calculando-se a média das correntes.

Na construção das curvas analíticas, foram utilizados os parâmetros voltamétricos otimizados nos testes anteriores (frequência, tempo de pulso, amplitude, entre outros).

4.7.1 Limites de Detecção e de Quantificação Para Detecção Individual

A tabela 7, apresenta os valores de limite de detecção e de quantificação, faixa linear encontradas por VPD e VOQ.

O limite de detecção (LD) é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas e a estimativa do limite de detecção pode ser feita com base na relação de três vezes o ruído da linha de base, calculada através da equação abaixo:

$$LD = \frac{3xSd}{b}$$

Equação 4 – Limite de Detecção

O limite de quantificação (LQ) é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas e é estabelecido por meio da análise de soluções contendo concentrações decrescentes do analito até o menor nível determinável com precisão e exatidão aceitáveis. Pode ser expresso pela equação 5:

$$LQ = \frac{10xSD}{b}$$

Equação 5 – Limite de Quantificação

Com os dados obtidos das curvas de calibração de I_p vs [ACE] e I_p vs [NAF] foi possível estimar os limites de detecção e quantificação para os hidrocarbonetos acenafteno e naftaleno, a fim de verificar a possibilidade de aplicação em amostras reais.

O limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para as curvas analíticas de pulso diferencial e onda quadrada foram calculados a partir do desvio padrão para 10 medidas de corrente do branco obtidas no potencial de oxidação dos analitos. Assim calculou-se os limites de detecção e quantificação dos analitos como pode ser observado na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros utilizados para a obtenção das medidas voltamétricas por VPD e VOQ

Eletrodo	Eletrólito	Técnica	Faixa Linear (mol L ⁻¹)	LD (mol L ⁻¹)	LQ (mol L ⁻¹)
CV /CoPc	BR (pH 2,0)	ACE/ VPD	4,97 x 10 ⁻⁶ a 4,3 x 10 ⁻⁵	9,63 x 10 ⁻¹¹	3,21 x 10 ⁻¹⁰
CV /CoPc	BR (pH 2,0)	ACE/ VOQ	4,97 x 10 ⁻⁶ a 3,38 x 10 ⁻⁵	1,11 x 10 ⁻¹⁰	3,73 x 10 ⁻¹⁰
CV /CoPc	BR (pH 2,0)	NAF/ VPD	4,97 x 10 ⁻⁶ a 3,38 x 10 ⁻⁵	5,48 x 10 ⁻¹¹	1,16 x 10 ⁻¹⁰
CV /CoPc	BR (pH 2,0)	NAF/ VOQ	4,97 x 10 ⁻⁶ a 3,38 x 10 ⁻⁵	1,37 x 10 ⁻¹⁰	3,78 x 10 ⁻¹⁰

Observando-se os resultados obtidos de LD, constatou-se que o ECV/CoPc apresentou limites de detecção muito bons quando comparados aos da literatura, portanto a técnica utilizada foi a de VPD para análise simultânea.

4.7.2 Precisão

A tabela 8 apresenta os resultados de precisão obtidos para ACE e NAF pela técnica de VPD que foram determinadas a partir de dez réplicas com três adições de padrão para cada réplica. A precisão foi calculada a partir da repetibilidade dos resultados obtidos nos cálculos anteriores. Assim, a precisão da metodologia foi expressa em termos do desvio padrão relativo (RSD), também conhecido como coeficiente de variação (CV).

A precisão foi avaliada por meio do desvio padrão relativo ou coeficiente de variação (CV), com base na média das correntes de pico dessas tabelas. Este calculado foi feito de acordo com a equação 6.

$$CV\% = S \times 100 / X$$

Equação 6 - Coeficiente de Variação

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

Tabela 8 - Estudo da repetibilidade do eletrodo ECV/CoPc para uma solução tampão BR 0,2molL⁻¹, pH 2,0, contendo 2,00 x 10⁻⁶ de acenafteno e naftaleno

Replicatas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NAF:Ip / μA	15,3	16,2	15,7	16,3	15,9	16,6	16,9	15,7	16,4	15,3
ACE:Ip / μA	9,2	10,2	10,4	9,6	9,5	10,5	10,3	9,4	9,7	9,2

Os sensores propostos apresentam boa repetibilidade para acenafteno e naftaleno, obtendo-se, respectivamente um coeficiente de variação de 4,8% e 3%.

A reprodutibilidade (Tabela 9) foi estudada considerando-se 5 medidas em dias diferentes com soluções diferentes, ou seja, 5 sensores diferentes.

Tabela 9 - Estudo da reprodutibilidade do eletrodo ECV/CoPc para uma solução tampão BR 0,2molL⁻¹, pH 2,0, contendo 1,5 x 10⁻⁶ de acenafteno e naftaleno

Replicatas	1	2	3	4	5
ACE :Ip / μ A	10,3	9,9	10,2	9,8	10,2
NAF :Ip / μ A	16,2	15,6	15,4	16,3	15,7

De acordo com os resultados obtidos nas Tabelas 9, foi observado que o sensor proposto apresentou boa reprodutibilidade, obtendo-se um coeficiente de variação de 2,4 e 2,1% para acenafteno e naftaleno, respectivamente, uma vez que os desvios padrão relativos encontrados para eles foram inferiores a 5%.

4.7.3 Exatidão

As Tabelas 10 e 11 mostram a exatidão que foi calculada através da recuperação do analitos ACE e NAF. Realizou-se testes de recuperação em amostras de água subterrânea. Os testes de recuperação foram realizados através do método de enriquecimento, ou seja, da adição dos analitos (ACE e NAF) em níveis de diferentes concentrações. Após a adição de quantidades conhecidas obteve-se os valores de recuperação.

Tabela 10 - Teste de recuperação aplicado por método de adição padrão em amostra de água subterrânea para o ACE.

Amostra	ACE μ mol L ⁻¹		
	Adicionado	Encontrado	% Recuperação
1	0,249	0,244	97,9
2	0,496	0,498	100,4
3	0,99	0,98	98,9
Recuperação média encontrada (%)			99,9

Tabela 11 - Teste de recuperação aplicado por método de adição padrão em amostra de água subterrânea para o NAF.

Amostra	NAF $\mu\text{mol L}^{-1}$		
	Adicionado	Encontrado	% Recuperação
1	0,249	0,249	100
2	0,497	0,514	103,6
3	0,741	0,725	97,9
Recuperação média encontrada (%)			100.5

De acordo com os resultados obtidos (Tabelas 10 e 11) para as recuperações médias de acenafteno e naftaleno, respectivamente (99,9 e 100%), estes valores indicaram uma boa exatidão, o que mostra que os procedimentos estudados apresentam viabilidade analítica para a aplicação das metodologias em amostras reais.

4.8 DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE ACE E NAF

Após a realização dos experimentos, para determinação individual dos analitos ACE e NAF, realizou-se o estudo para a determinação simultânea dos analitos por VPD, utilizando-se ECV/CoPc.

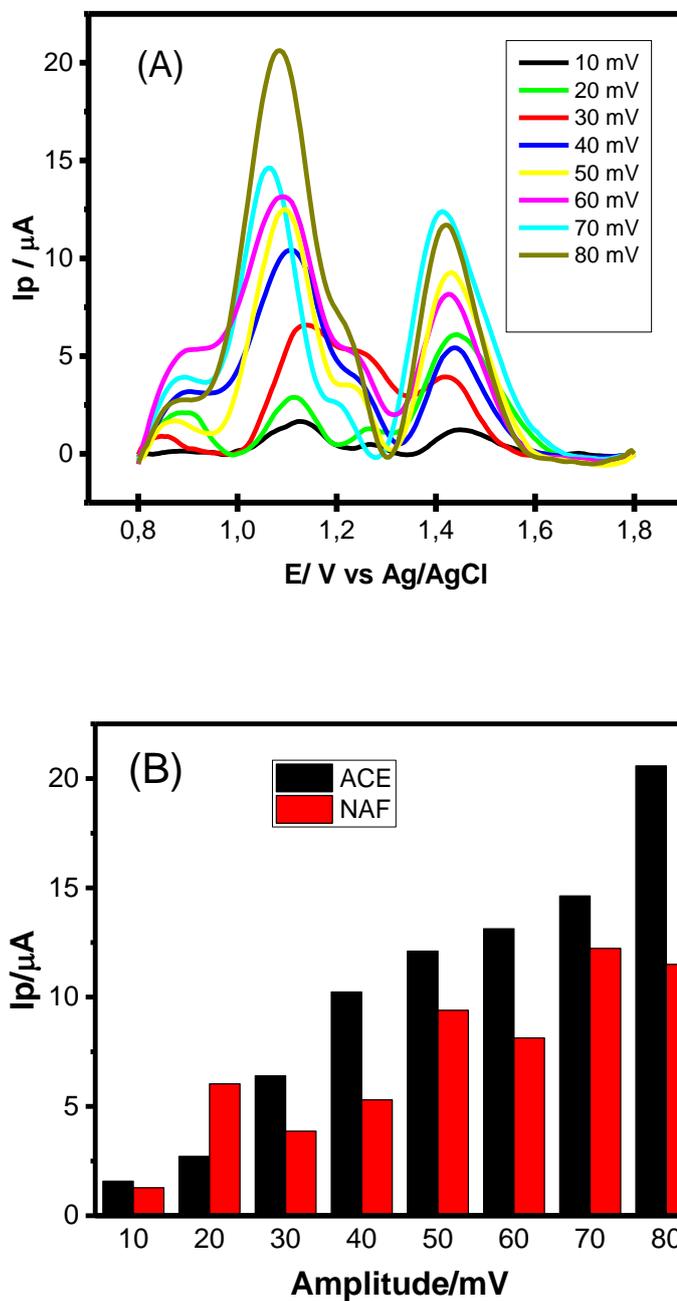
Portanto, alguns parâmetros foram otimizados para a técnica de VPD, que foi escolhida para realizar o estudo simultâneo, pois foi a técnica que demonstrou melhor sensibilidade para ambos os analitos, determinados de forma individual. As otimizações realizadas foram: amplitude e tempo de pulso.

4.8.1 Estudo da Amplitude

Logo abaixo, podemos observar o estudo em diferentes da amplitude (Figura 32 A), onde variou-se a amplitude de 10 a 80mV. Amplitudes acima de 80mV apresentaram bastante distorção e uma incompreensível resolução dos mesmos e por isso os gráficos se encontram somente até 80mV.

Observando-se os gráficos abaixo percebe-se que a amplitude de 70 mV foi a que conciliou o melhor perfil voltamétrico e melhor corrente tanto para o acenafteno quanto para o naftaleno. Por isso, a amplitude de 70mV foi escolhida para estudos posteriores. Podemos observar isso logo abaixo na Figura 32 B.

Figura 32 - (A) Voltamogramas de Pulso Diferencial em diferentes Amplitudes em tampão BR ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$), pH 2 na presença de $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ACE e NAF, velocidade: $0,025 \text{ V s}^{-1}$, tempo de pulso = 200 ms. (B) Gráfico de dependência de corrente de pico com a variação da amplitude.

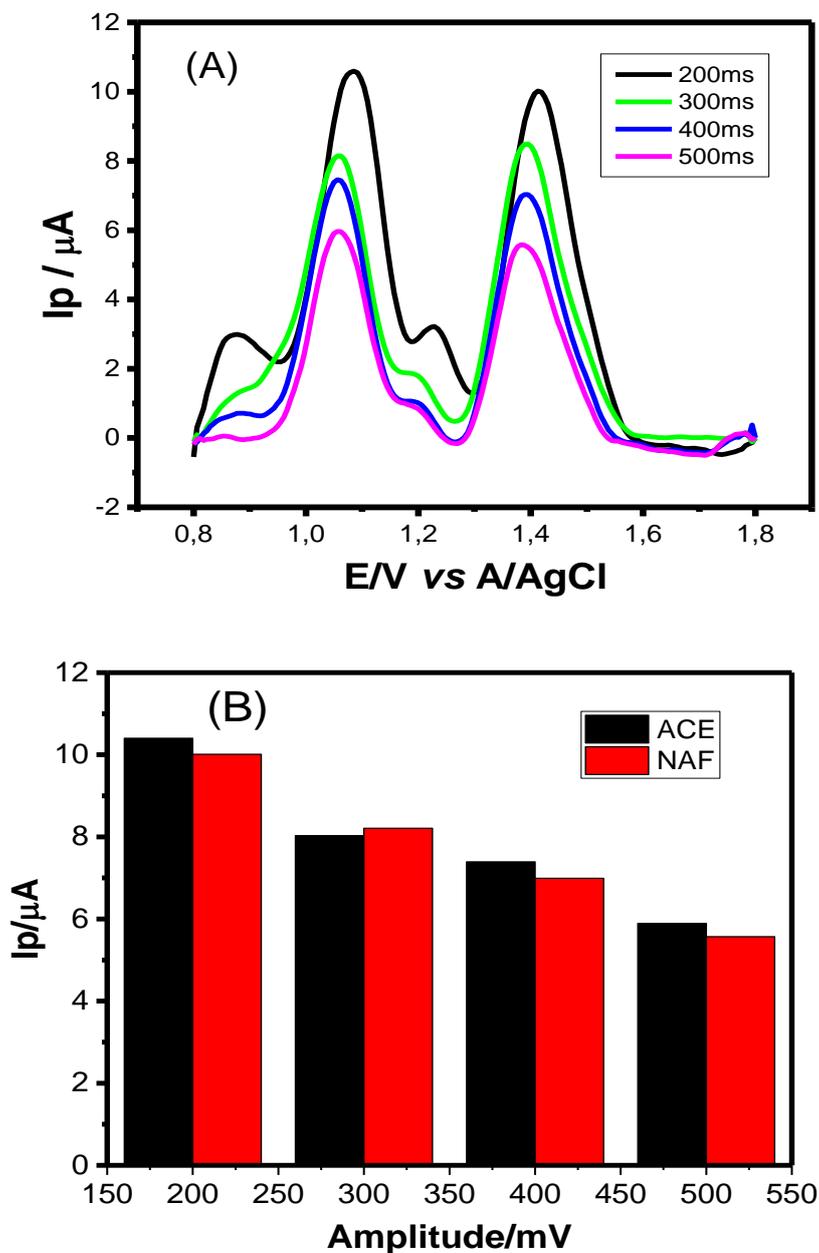


Fonte: Próprio Autor

4.8.2 Estudo do Tempo de Pulso

Outro estudo realizado foi o tempo de pulso (Figura 33 A), para esse estudo otimizou-se parâmetros variando-se de 200 a 500 ms.

Figura 33 - (A) Voltamogramas de Pulso Diferencial em diferentes Tempos de Pulso em tampão BR ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$), pH 2 na presença de $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ACE e NAF, velocidade: $0,025 \text{ V s}^{-1}$, tempo de pulso = 200 ms. (B) Gráfico da variação do tempo de pulso com a corrente.



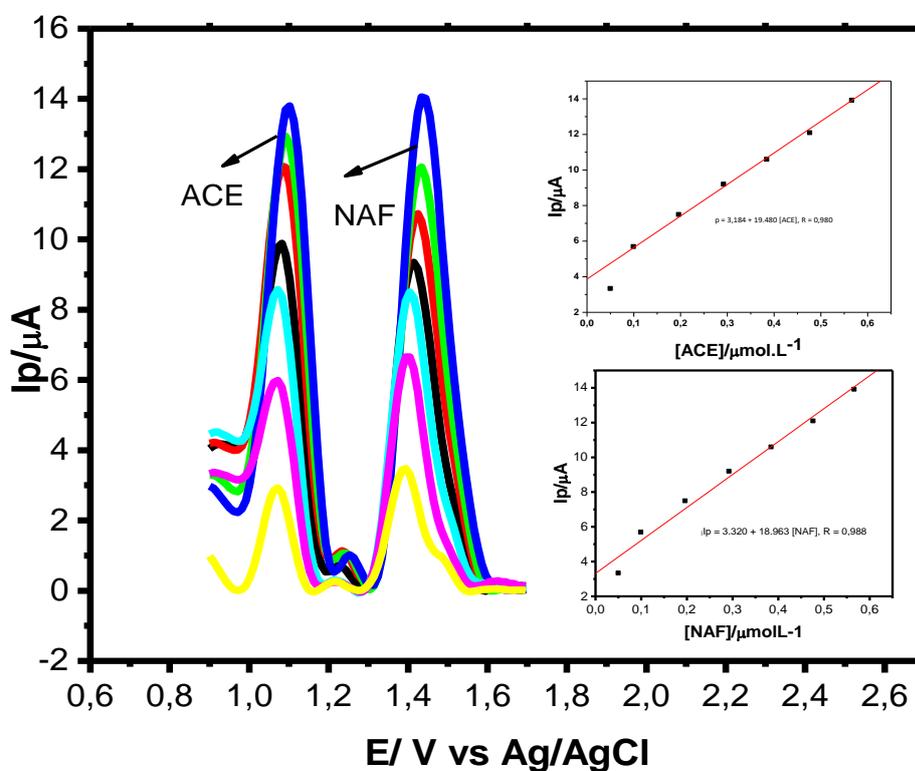
Fonte: Próprio Autor

Observando-se a Figura 33 B, percebeu-se que o tempo de pulso que apresentou melhores resultados, foi o de 200ms, pois conciliou o melhor perfil voltamétrico e melhor corrente. Portanto, esse tempo foi escolhido para os demais estudos.

4.8.3 Construção da Curva Analítica na Determinação Simultânea dos analitos

Após as otimizações realizadas para a determinação simultânea de ACE e NAF, construiu-se a curva analítica simultânea para ambos os analitos, com o objetivo de determinar a sensibilidade do sistema para a oxidação do acenafteno e naftaleno em um sistema de dois componentes. A Figura 34 A mostra o comportamento dos voltamogramas do ACE e NAF em Tampão BR, pH 2,00 em diferentes concentrações.

Figura 34 - (A) Voltamogramas de Pulso Diferencial empregando-se o ECV/CoPc em diferentes concentrações de ACE e NAF ($4,97 \times 10^{-8}$; $9,9 \times 10^{-8}$; $1,96 \times 10^{-7}$; $2,91 \times 10^{-7}$; $3,84 \times 10^{-7}$; $4,76 \times 10^{-7}$; $5,66 \times 10^{-7}$; mol L⁻¹) em Tampão BR 0,2 mol L⁻¹, pH 2, $v = 0,025$ V s⁻¹. (B) Inserção das Curvas Analíticas de ACE e NAF



Fonte: Próprio Autor

Na detecção simultânea, podemos observar que houve uma dependência linear entre a concentração dos analitos (Figura 34 B) e a corrente de pico e obtemos as seguintes equações da reta para ACE de $I_p = 3,184 + 19,480 [ACE]$, $R = 0,980$ e para NAF foi $I_p = 3,320 + 18,963 [NAF]$, $R = 0,988$. Obtivemos como LD para ACE um valor de $2,85 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ e para NAF $3,01 \times 10^{-9}$, esses valores obtidos demonstraram uma boa sensibilidade para análise simultânea.

4.9 APLICAÇÃO EM AMOSTRA REAL

De acordo com os resultados obtidos para as recuperações médias de acenafteno e naftaleno, respectivamente (99,9 e 100%), estes valores indicaram uma boa exatidão, o que mostra que os procedimentos estudados apresentam viabilidade analítica para a aplicação das metodologias em amostras reais.

A aplicação do procedimento otimizado em amostra real foi feita usando o método de adição padrão. Neste procedimento, 4 mL da amostra diretamente na célula eletroquímica contendo 6 mL de solução tampão BR 0,2 mol L⁻¹ (pH 2,0). Os valores contidos na amostra, foram calculados utilizando-se a extrapolação da reta do gráfico de adição padrão (Gráfico 35 e 36).

Figura 35 - Gráfico da curva de adição padrão obtido por VPD empregando-se o ECV/CoPc em diferentes concentrações de ACE (1) amostra real; (2) 0,249 μmol L⁻¹, 0,496 μmol L⁻¹; 0,99 μmol L⁻¹ em Tampão BR 0,2 mol L⁻¹, pH 2, saturado com N₂, v = 0,050 V s⁻¹, amplitude de pulso de 70mV

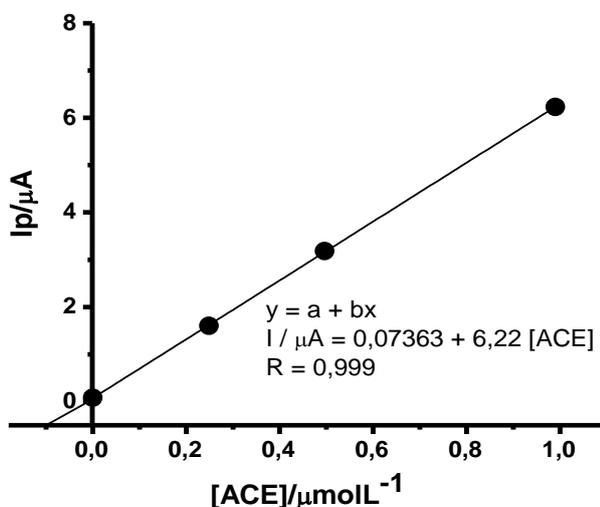
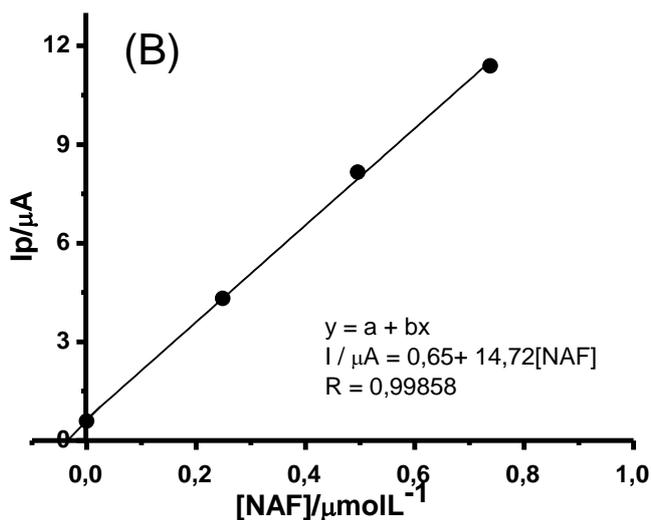


Figura 36 - Gráfico da curva de adição padrão obtido por VPD empregando-se o ECV/CoPc em diferentes concentrações de NAF, Tampão BR 0,2 mol L⁻¹, pH 2, saturado com N₂, = 0,050 V s⁻¹, amplitude de pulso de 70 mV. NAF (1) amostra real; (2) 0,249 μmol L⁻¹; (3) 0,497 μmol L⁻¹ e (3) 0,744 μmol L⁻¹ de NAF



Fonte: Próprio Autor

ACE é derivado do NAF e este estudo demonstra, em amostra real o coeficiente angular do NAF é mais do que o dobro do coeficiente angular do ACE o que indica maior sensibilidade do sensor para NAF do que para ACE em amostra real. Isto pode ser justificado pelos seguintes motivos:⁷

- 1) O fato da quantidade de conversão de NAF em ACE não ter sido 100% (depende de várias condições da reação e do meio);
- 2) É que o ACE pode sofrer mais influência do que o NAF neste meio (amostra real).

Como pode ser observado nas Figuras 35 e 36, a determinação dos analitos ACE e NAF foi feita através da extrapolação da reta do gráfico de adição padrão, e através das equações das retas (abaixo), as concentrações dos analitos foram determinadas na amostra real.

$$I_p = 0,07363 + 6,22 [ACE], r = 0,999 \text{ (VPD)}$$

$$I_p = 0,65 + 14,72[NAF], r = 0,998 \text{ (VPD)}$$

As concentrações encontradas na amostra real foram de $0,012 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($1,2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$) para ACE e $0,044 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($4,4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$) para NAF.

4.10 COMPARAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO COM OS REPORTADOS NA LITERATURA PARA A DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DE HPA's (ACE E NAF) EM SOLUÇÕES AQUOSAS

A Tabela 12 mostram os limites de detecção do método proposto (uso do eletrodo CV modificado com CoPc) para detecção de ACE e NAF com trabalhos reportados na literatura.

Tabela 12 - Resultados de ACE e NAF comparados ao da literatura.

Eletrodo	Eletrólito	Analito	Técnica	LD (mol L⁻¹)	Ref.
ECV/CoPc	BR	Acenafteno Individual	VPD	9,63 x 10 ⁻¹¹	Este Trabalho
ECV/CoPc	BR	Naftaleno Individual	VPD	5,48 x 10 ⁻¹¹	Este Trabalho
ECV/CoPc	BR	Acenafteno Naftaleno Simultâneo	VPD	2,85 x 10 ⁻⁹ 3,01 x 10 ⁻⁹	Este Trabalho
EGM	Acetato	Naftaleno Antraceno	VOQ	8,23 x 10 ⁻⁸ 1,12 x 10 ⁻⁷	45
Eletrodo de pasta de carbono	H ₂ SO ₄	Naftaleno, Fluoreno e Antraceno	VOQ	12; 6,4 e 1,2 x 10 ⁻⁶	43
PPyox/Ag-AuNPs/GCE	Fosfato	Antraceno	VOQ	1,69 x 10 ⁻⁷	69
ECV	Acetato	Pireno, Benzo Pireno Fluoranteno	VPD	0,02; 0,03 e 0,42 x 10 ⁻⁶	23

Pode-se ver (Tabela 12) que os valores de LD obtidos de forma individual e simultânea, merecem destaque, pois se sobressaem em relação a alguns dos trabalhos citados, que determinam outros HPA's com técnicas voltamétricas.

É interessante destacar que o ECV modificado pelo complexo CoPc proporcionou um simples sensor eletroquímico, além de ser um eficiente mediador para a determinação dos analitos em estudo. E, mais importante, é o fato de que não foi encontrado na literatura nenhum trabalho com este sensor usado na detecção dos analitos em estudo neste trabalho.

Os resultados obtidos com o sensor proposto apresentaram boa faixa sensibilidade e baixo limite de detecção para ACE e NAF, considerando a matriz em estudo.

A RESOLUÇÃO CONAMA 420/2009 mostra a concentração mínima aceitável do HPA NAF (128,17 g por mol) como sendo 0,12 mg. L⁻¹ e não existe valor de referência para o ACE (154,2 g por mol).

Os resultados obtidos para NAF (0,0056 mg. L⁻¹) e ACE (0,0018 mg. L⁻¹) como mostra

a Tabela 13, indicam que a água subterrânea se encontra em condições de potabilidade.

A sensibilidade do método, expressa pelo seu LD do ACE e NAF de $2,85 \times 10^{-9}$ e $3,01 \times 10^{-9}$ respectivamente, frente à norma vigente (CONAMA: $4,37 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) indica que o procedimento proposto pode ser considerado como uma importante alternativa para controle e monitoramento da qualidade das águas subterrâneas.

Tabela 13 -Valores orientadores para hidrocarbonetos em água subterrânea (CONAMA 420/2009)

COMPOSTO	CONAMA 420/2009	VALORES ENCONTRADOS ppm (mg.L^{-1})
	VALOR DE PREVENÇÃO ppm (mg.L^{-1})	
Antraceno	0,039	—
Benzo(a) antraceno	0,025	—
Benzo(a)fluoranteno	0,38	—
Benzo(a)pireno	0,052	—
Criseno	8,1	—
Fenantreno	3,3	—
Naftaleno	0,12	0,0056
Acenafteno	—	0,0018

5. CONCLUSÃO

Os estudos realizados através da técnica de voltametria cíclica (VC) mostram que a resposta do eletrodo de carbono vítreo (CV) modificado com a metaloftalocianinas de cobalto (CoPc) é melhor, do ponto de vista eletroanalítico, quando comparado ao eletrodo não modificado.

O uso do eletrodo quimicamente modificado com CoPc proporcionou um aumento significativo nas correntes de pico de oxidação dos analitos, em comparação com o eletrodo não modificado, indicando maior sensibilidade eletroanalítica e melhor atividade eletroanalítica deste sensor para análise de ACE e NAF.

A investigação do efeito do pH sobre o sinal analítico do sensor mostrou máxima sensibilidade na determinação do ACE e NAF em pH 2,0, sendo o tampão BR ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) o eletrólito que mostrou maior sensibilidade para ambos os analitos.

A repetibilidade e a reprodutibilidade do sensor proposto, avaliadas em termos de desvio padrão relativo, apresentaram valores inferiores a 5%, o que significa que o sensor estudado apresentou bons resultados de precisão.

A exatidão foi estudada por meio de testes de recuperação, através da adição dos analitos (ACE e NAF) em amostras reais, em diferentes níveis de concentração. Os resultados mostram valores de recuperação entre 70 e 110%, com valores médios de 99,9 e 100,5% para ACE e NAF, respectivamente.

O desempenho eletroanalítico do sensor foi avaliado pelas técnicas voltametria de pulso diferencial e voltametria de onda quadrada. O estudo de otimização dos parâmetros apresentou os seguintes valores, os quais foram escolhidos por apresentarem melhor sensibilidade e resposta voltamétrica para a determinação dos analitos ACE e NAF: (a) VDP: velocidade de varredura= $0,025 \text{ V s}^{-1}$, amplitude de pulso= $0,7 \text{ V}$, tempo de duração do pulso= 200 ms ; (b) VOQ: amplitude de pulso= $0,7 \text{ V}$, frequência = 10Hz e incremento= $0,1\text{V}$.

Uma comparação entre as duas técnicas (VDP e VOQ), na detecção de ACE e NAF mostrou que a técnica VPD é mais sensível que a VOQ, principalmente por apresentar melhores LD.

Com os resultados obtidos de para NAF ($0,0056 \text{ mg. L}^{-1}$) e ACE ($0,0018 \text{ mg. L}^{-1}$) como mostra a Tabela 13, indicam que a água subterrânea se encontra em condições de potabilidade.

O procedimento proposto pode ser considerado como uma importante alternativa para controle e monitoramento da qualidade das águas subterrâneas.

A sensibilidade do método, expressa pelo seu LD do ACE e NAF de $2,85 \times 10^{-9}$ e $3,01 \times 10^{-9}$ respectivamente, frente à norma vigente (CONAMA: $4,37 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) indicam que a água subterrânea se encontra em condições de potabilidade.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARCIA, Laura Pereira et al. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em alimentos: uma revisão. **Pubvet**, v. 8, p. 2292-2450, 2014

ALEXIOU, Christos; LEVER, A. B. P. Tuning metalloporphyrin and metallophthalocyanine redox potentials using ligand electrochemical (EL) and Hammett (σ) parametrization. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 216, p. 45-54, 2001.

ANJOS, Raoni Batista dos. **Avaliação de HPA e BTEX no solo e água subterrânea, em postos de revenda de combustíveis: estudo de caso na cidade de Natal-RN**. 2012. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

APARG - Air Pollution Abatement Review Group; Report on the Abatement of Toxic Organic Micropollutants from Stationary Sources; Oxfordshire, UK, 1995.

ATSDR, August. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons. 1995.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; Electrochemical methods: fundamentals and applications. 2ª ed. New York: Wiley, p. 718, 2001.

BATCHELOR-MCAULEY, Christopher et al. Recent advances in voltammetry. **ChemistryOpen**, v. 4, n. 3, p. 224-260, 2015.

BERNARDO, DOUGLAS L. et al. Carcinogenicity Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Química Nova*, [s.l.], p.789-794, 2016. GN1 Genesis Network

BETTIN, S. M.; FRANCO, D. Wagner. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em aguardentes. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 2, p. 234-238, 2005.

BRETT, CHRISTOPHER MA; BRETT, Oliveira; ELECTROCHEMISTRY, A. M. Principles, Methods, and Applications. 1993.

BOJES, H. K.; POPE, P. G. Characterization of EPA's 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tank bottom solids and associated contaminated soils at oil exploration and production sites in Texas. *Regulatory toxicology and pharmacology* : RTP, v. 47, n. 3, p. 288-95, abr. 2007

BOUCHEZETA, M.; BLANCHET, D.; HAESELER, F.; VANDECASTEELE, J-P., 1996. *Rev Inst. Fr. Petr.*, 51, 407

CARUSO, Miriam Solange Fernandes; ALABURDA, Janete. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos-benzo (a) pireno: uma revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz (Impresso)**, v. 67, n. 1, p. 1-27, 2008.

Cavaliere, E. L.; Rogan, E. G.; *Drug Discovery Today: Dis. Mech.* **2012**, 9, 55.

COELHO, Malena Karla Lombello; DE FATIMA GIAROLA, Juliana; PEREIRA, Arnaldo César. **SENSORES ELETROQUÍMICOS BASEADOS EM POLÍMEROS IMPRESSOS**

MOLECULARMENTE E APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA FARMACÊUTICA. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 5, 2018.

CORSEUIL, X. Henry. Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: O problema é grave? **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.2, n.2, p.50-54, 1997.

CROW, David Richard. **Principles and applications of electrochemistry**. Routledge, 2017.

DABESTANI, Reza; IVANOV, Iliia N. A compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Photochemistry and photobiology**, v. 70, n. 1, p. 10-34, 1999.

DAVID, J. S.; SANTOS, A. L. S.; PEARCE, N. Análise do entorno dos postos de combustíveis da Ilha do Maranhão. Disponível em: <http://connepi.ifal.edu.br/ocs/index.php/connepi/CONNAPI2010/paper/viewFile/1444/524>. Acessado em: 10 julho 2019.

DE LIMA, Suzy Darley et al. Gerenciamento de áreas contaminadas por postos de combustíveis em Cuiabá, Mato Grosso, Brasil. **Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 12, n. 2, p. 299-315, 2017.

DE MATTOS, Ivanildo Luiz; GORTON, Lo. Filmes de metal-hexacianoferrato: uma ferramenta em química analítica. **Química Nova**, p. 200-205, 2001.

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

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

DO NASCIMENTO, Raphael Fonseca et al. Flow-injection electrochemical determination of citric acid using a cobalt (II)-phthalocyanine modified carbon paste electrode. **Talanta**, v. 105, p. 354-359, 2013.

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

FERREIRA, Ana Paula M. et al. Determination of α -Lipoic acid on a Pyrolytic Graphite Electrode Modified with Cobalt Phthalocyanine. **Electroanalysis**, v. 26, n. 10, p. 2138-2144, 2014.

FOAN, Louise; SIMON, Valérie. Optimization of pressurized liquid extraction using a multivariate chemometric approach and comparison of solid-phase extraction cleanup steps for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in mosses. **Journal of Chromatography A**, v. 1256, p. 22-31, 2012.

FOSTER, Stephen et al. **Groundwater quality protection: a guide for water service companies, municipal authorities and environment agencies**. The World Bank, 2002.

FROEHNER, S.; MARTINS, R. F.; FERNANDES, R. Avaliação do destino e bioacumulação de benzo (a) pireno através de simulação computacional. **Quim. Nova**, v. 31, n. 5, p. 1089-1093, 2008.

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

GEBARA, Sâmya Soler et al. Methods for analysis of PAH and BTEX in groundwater from gas stations: a case study in Campo Grande, MS, Brazil. **Química Nova**, v. 36, n. 7, p. 1030-1037, 2013.

GEBARA, Sâmya Soler et al. Métodos para análises de HPA e BTEX em águas subterrâneas de postos de revenda de combustíveis: um estudo de caso em Campo Grande, MS, Brasil. **Química Nova**, v. 36, n. 7, p. 1030-1037, 2013.

GERMAN, N., & ARMALIS, S. 2012. Determinação voltamétrica de naftaleno, fluoreno e antraceno usando meio solvente misto água-orgânico. **Chemija**, 2012, vol. 23 Edição 2, p86-90. 5p.

GIROTTO, Emerson M. et al. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. **Química nova**, v. 22, n. 3, p. 358-368, 1999.

HARVEY, Ronald G. Polycyclic aromatic hydrocarbons: chemistry and carcinogenicity. CUP Archive, 1991.

HAYAKAWA, KAZUICHI. Environmental Behaviors and Toxicities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons. Chemical And Pharmaceutical Bulletin, [s.l.], v. 64, n. 2, p.83-94, 2016. Pharmaceutical Society of Japan.

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

JOHN, Natacha; ODORISSI, Fernanda Favarini; KELLER, Rene. UMA ANÁLISE DA SOCIEDADE DE RISCO SOB O ASPECTO DA PROTEÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS. **Revista Eletrônica do Curso de Direito da UFSM**, v. 8, p. 470-483, 2013.

KLINGLER, R. J.; KOCHI, J. K.; J. Phys, Chem., v. 85, n0 12, p. 1731-1741, 1981.

Laviron, E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 101, p. 19-28, 1979.

Lide D. R., "Handbook of Chemistry and Physics", 72th Ed, CRC Press, (1992)

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

LOURENÇO, Anabel Santos. Determinação voltamétrica de ácido tartárico / íon tartarato por oxidação eletrocatalítica em eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de cobalto (II). 2016. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2016.

LUNDSTEDT, S. et al., “Sources, Fate, and Toxic Hazards of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at PAH-contaminated Sites”, *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, N° 36, 475 – 485, 2007.

MACKAY, Donald; CALLCOTT, Daryl. Partitioning and physical chemical properties of PAHs. In: *PAHs and Related Compounds*. Springer Berlin Heidelberg, 1998. p. 325-345.

MAHANTHESHA, K. R.; SWAMY, BE Kumara. Pretreated/Carbon paste electrode based voltammetric sensors for the detection of dopamine in presence of ascorbic acid and uric acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 703, p. 1-8, 2013.

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

MEIRE, Rodrigo Ornellas; AZEREDO, Antonio; TORRES, João Paulo Machado. Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. *Oecologia brasiliensis*, v. 11, n. 2, p. 188-201, 2007.

MOSER, H. F.; THOMAS, A. L. The phtalocyanines: properties. *Cell and Molecular Biology*, v. 1, p. 45-57, 1983.

NAHUZ, Maria do Socorro Ribeiro et al. Influências das Orientações Basal e Edge e do Pré-Tratamento Superficial nas Propriedades Eletroquímicas de Eletrodos de Grafite Piroclítico Modificados com Ftalocianina de Cobalto”. *Cadernos de Pesquisa da Universidade Federal do Maranhão*, v. 11, n. 1, p. 65-74, 2000.

NBR 10.004: Resíduos sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, 2004a.

N. Ré-Poppi, M. R. Santiago-Silva, *Chromatographia* 55 (2002) 475.

N. Re-Poppi, M. Santiago-Silva, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 2839

NI, Yongnian et al. Electrochemical detection of benzo (a) pyrene and related DNA damage using DNA/hemin/nafion–graphene biosensor. *Analytica chimica acta*, v. 821, p. 34-40, 2014.
OZOEMENA, K. I. et al. Recent advances in analytical electrochemistry. *Recent advances in analytical electrochemistry.*, 2007.

O'DONOGHUE, C. S. J. N. O.; SHUMBA, M.; NYOKONG, T. Electrode Modification through Click Chemistry Using Ni and Co Alkyne Phthalocyanines for Electrocatalytic Detection of Hydrazine. *Electroanalysis* v. 29, p. 1731–1740, 2017.

PAPPIN, Amanda J. et al. Rapid analysis of coal-derived oils for polycyclic aromatic compounds by differential pulse voltammetry. *Fuel*, v. 66, n. 8, p. 1050-1059, 1987.

PAZ, P.S. Allane; **et al.** The presence of polycyclic aromatic hydrocarbons in food products and their relationship with the cooking method and nature of the food. **Braz. J. Food Technol.** Reviel Article, v.20,2017.

PEREIRA NETTO, A. D.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S. & BAREK, J., 2000. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): Uma revisão metodológica. *Química Nova*, 23: 765-773.

KLEINE, T. Cinética da toxicidade aguda da fração solúvel de compostos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) oriundas do petróleo em microcrustáceos marinhos. Dissertação (Mestrado em Saúde e Meio Ambiente). Universidade da Região de Joinville, 2013.

RÉ-POPPI, N.; SANTIAGO-SILVA, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons and other selected organic compounds in ambient air of Campo Grande City, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 16, p. 2839–2850, 1 maio 2005.

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

SANTONICOLA, Serena et al. Study on the occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in milk and meat/fish based baby food available in Italy. **Chemosphere**, v. 184, p. 467-472, 2017

SEHATNIA, Baharak et al. Sensitive molecular determination of polycyclic aromatic hydrocarbons based on thiolated Calix [4] arene and CdSe quantum dots (QDs). **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 44, n. 6, p. 727-733, 2014.

SERRA, Adelaide; DOMINGOS, FERNANDO; PRATA, M. MARTINS. Intoxicação por paraquat. **Acta medica portuguesa**, v. 16, n. 1, p. 25-32, 2003.

SHANG, Fengkai et al. Determination of three polycyclic aromatic hydrocarbons in tea using four-way fluorescence data coupled with third-order calibration method. **Microchemical Journal**, v. 146, p. 957-964, 2019.

SIODA, R. E.; FRANKOWSKA, B. Electro-oxidative reactions of naphthalene and alkyl-derivatives. 2004.

SIODA, Roman Edmund; FRANKOWSKA, Barbara. Voltammetric oxidation of naphthalene derivatives. **Journal of Electroanalytical chemistry**, v. 612, n. 1, p. 147-150, 2008.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J. **Principles of Instrumental Analysis**. 5 ed. Philadeldhia, Sauders, 917p, 1998.

SOLOMONS, T.W.G., FRYHLE, C.B. Química orgânica. 8. ed., 2v, Rio de Janeiro, 2005.

SOUSA, Cinthia Lemos Reial. Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em água e material particulado em suspensão na baía de todos os santos e aratu.

Stephen N. Mailu, et al. Determination of Anthracene on Ag-Au Alloy Nanoparticles/Overoxidized-Polypyrrole Composite Modified Glassy Carbon Electrodes. **Sensors**, V.10, 2010.

STRADIOTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry. **Journal Brazilian of Chemistry Society**, v. 14, p. 159-173, 2003.

STRADIOTTO, Nelson R.; YAMANAKA, Hideko; ZANONI, Maria Valnice B. Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 159-173, 2003.

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

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

TOVIDE, Oluwakemi et al. Graphenated polyaniline-doped tungsten oxide nanocomposite sensor for real time determination of phenanthrene. **Electrochimica Acta**, v. 128, p. 138-148, 2014.

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

WANG, Xue-Tong et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils of the megacity Shanghai: occurrence, source apportionment and potential human health risk. **Science of the Total Environment**, v. 447, p. 80-89, 2013.

WU, Rangtian et al. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Mosses by Ultrasonic-Assisted Extraction and Gas Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. **Analytical Letters**, v. 50, n. 1, p. 243-257, 2017.

Yang Y, Qin P, Zhang J, Li W, Zhu J, Lu M, Cai Z. Fabrication of nanoscale graphitic carbon nitride/copper oxide hybrid composites coated solid-phase microextraction fibers coupled with gas chromatography for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Journal of Chromatography A**. 2018 Oct 5;1570:47-55.

YARDIM, Y. et al. Voltammetric studies on the potent carcinogen, 7, 12-dimethylbenz [a] anthracene: Adsorptive stripping voltammetric determination in bulk aqueous forms and human urine samples and detection of DNA interaction on pencil graphite electrode. **Talanta**, v. 80, n. 3, p. 1347-1355, 2010.

YARDIM, Yavuz et al. Voltammetric behavior of benzo [a] pyrene at boron-doped diamond electrode: A study of its determination by adsorptive transfer stripping voltammetry based on the enhancement effect of anionic surfactant, sodium dodecylsulfate. **Talanta**, v. 85, n. 1, p. 441-448, 2011.

ZACHARA, Alicja; GAŁKOWSKA, Dorota; JUSZCZAK, Lesław. Contamination of smoked meat and fish products from Polish market with polycyclic aromatic hydrocarbons. **Food control**, v. 80, p. 45-51, 2017.

ZACHARA, Alicja; GAŁKOWSKA, Dorota; JUSZCZAK, Lesław. Method validation and determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils by HPLC-FLD. **Food Analytical Methods**, v. 10, n. 4, p. 1078-1086, 2017.

ZAGAL, J. H. Metalophtalocyanines as catalysts in electrochemical reactions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 119, p. 86-136, 1992.

ZOBY, José Luiz Gomes. Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil. **Águas Subterrâneas**, 2008.


NOVO MÉTODO VOLTAMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DE FENANTRENO EM ÁGUA SUBTERRÂNEA
NEW VOLTAMMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF PHENANTHRENE IN GROUNDWATER

 FERREIRA, Ana Paula Mota^{1*}; TEIXEIRA, Erico June Neves²; OLIVEIRA, Iolanda Miranda de³; PINHEIRO, Helilma de Andréa⁴; MARQUES, Aldaléa Lopes Brandes^{5*}
¹Universidade Federal do Maranhão, São Luís - MA, Brasil. Av. dos Portugueses, 1966 - São Luís - MA.

^{1,4,5}Programa de PG em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal-Rede BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão, São Luís - MA, Brasil. Av. dos Portugueses, 1966 - São Luís - MA - CEP: 65080-805

²Programa de PG em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís- MA, Brasil. Av. dos Portugueses, 1966 - São Luís - MA - CEP: 65080-805

* paula_ufma@hotmail.com; aldalea.ufma@hotmail.com

Received 12 August 2019; received in revised form 21 September 2019; accepted 21 October 2019

RESUMO

Este trabalho propõe um novo método para a determinação de Fenantreno (FEN) em meio aquoso com um eletrodo de carbono vítreo modificado com ftalocianina de cobalto (ECV / CoPc), utilizando voltametria de pulso diferencial (VPD), cuja oxidação de FEN ocorre entre 1,3 e 1,4 V. O eletrodo foi modificado com uma solução metanólica de CoPc $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ contendo Nafion 10%. Para medições voltamétricas no modo Pulso Diferencial foram utilizadas uma amplitude de 0,7V e uma velocidade de varredura (v) de $0,04 \text{ V s}^{-1}$. Os parâmetros experimentais foram otimizados para fins de determinação de FEN em água subterrânea, cuja amostra foi coletada em um poço de água de um posto de combustível de São Luís-MA. Sob essas condições otimizadas, uma curva analítica foi obtida na faixa de concentração de 0,49 a $2,4 \mu\text{M}$, com um limite de detecção de $1,2 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$. O método foi aplicado em uma amostra real de água subterrânea de um poço de água localizado em um posto de combustível e foi encontrada uma concentração média de $0,037 \mu\text{M}$ FEN ($n = 5$), apresentando um coeficiente de variação de 0,88, o que indica uma boa precisão. A exatidão foi avaliada pelo teste de recuperação, cujo valor médio foi de 99,9%. Esses resultados indicam que o procedimento proposto é uma boa alternativa para a análise de FEN em água natural.

Palavras-chave: Fenantreno; águas subterrâneas; posto de combustível; Voltametria

ABSTRACT

This work proposes a new method for the determination of phenanthrene (FEN) in aqueous medium with a cobalt phthalocyanine modified glassy carbon electrode (ECV / CoPc), using Differential Pulse Voltammetry (VPD), whose oxidation of FEN occurs between 1,3 and 1,4 V. The electrode was modified with a $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ CoPc methanolic solution containing 10% Nafion. For voltammetric measurements in Differential Pulse mode, an amplitude of 0.7V and a scan rate of 0.04 V s^{-1} were used. Experimental parameters were optimized for the purpose of determination of FEN in groundwater collected in a water well of a São Luís-MA fuel station. Under these optimized conditions, an analytical curve was obtained in the 0.49 to $2.4 \mu\text{M}$ concentration range, with a detection limit of $1.2 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$. The method was applied to a real groundwater sample from a water well located at a fuel station, and an average concentration of $0.037 \mu\text{M}$ FEN was found ($n = 5$), presenting a variation coefficient of 0.88, indicating good precision. Accuracy was assessed by the recovery test, whose average value was 99.9%. These results indicate that the proposed procedure is a good alternative for the analysis of FEN in natural water.

Keywords: Phenanthrene; groundwater; Fuel station; Voltammetry

1. INTRODUÇÃO

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

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

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

Os HPAs são de especial relevância ambiental porque exibem características mutagênicas e carcinogênicas mesmo em concentrações muito baixas. A introdução de HPAs no ambiente é originada de atividades antrópicas, que ocorre através de uma grande variedade de rotas. As principais rotas são as indústrias químicas e as refinarias, a produção de petróleo e gás natural, processos de combustão estacionária, transporte e postos de gasolina (MONTIÉRO, DE OLIVA & TAVARES, 2016). A sua presença na água representa um risco iminente à saúde humana. Apesar da hidrofobicidade destes compostos, diversos estudos evidenciaram a presença de HPAs na água tais como antraceno, fluoreno, pireno, naftaleno, fluoranteno, fenantreno e etc. (VIDAL E BECKER, 2008; TROVÃO, 2006; MONTIÉRO, DE OLIVA e TAVARES, 2016)

Para esta pesquisa foi selecionado o Fenantreno ($C_{14}H_{10}$), um HPA representativo, pois é um composto orgânico neutro que contém 3 anéis aromáticos e apresenta propriedades ambientais como solubilidade em água, coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e pressão de vapor similares as dos outros HPAs. A estrutura do Fenantreno é similar à de HPAs de pesos moleculares maiores e mais carcinogênicos, como benzo (a) pireno, e por isso ele é considerado um composto representativo,

que pode dar uma indicação geral do comportamento dos HPAs (KHODADÓUST *et al.*, 2004).

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

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

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

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Instrumentação

Os experimentos eletroquímicos foram realizados no potenciostato modelo autolab-2 da Metrohm acoplado a um computador dotado de um software GPES (General Purpose Electrochemical System) (FERREIRA, 2014) e utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial.

As medidas voltamétricas foram realizadas em uma célula eletroquímica confeccionada em vidro com capacidade de 20 mL, contendo os seguintes eletrodos: eletrodo de referência Ag/AgCl (eletrodo de prata com cloreto de prata) contendo $\text{KCl } 3,0 \text{ mol-L}^{-1}$, eletrodo auxiliar de platina (Pt) e o eletrodo de trabalho de Carbono Vítreo (ECV). Um sistema de banho ultrassom foi utilizado para possíveis partículas de alumina proveniente do processo de polimento (realizado com lixamento em Filtro) que ficam impregnadas na superfície do eletrodo.

A resposta eletroquímica do Fenantreno foi realizada utilizando um ECV não modificado e modificado com CoPo em solução tampão BR $0,2 \text{ mol-L}^{-1}$ como eletrólito suporte, usando as técnicas CV e VPD.

2.4. Procedimento de Análise Voltamétrica

A análise Voltamétrica de Fenantreno em água foi realizada em uma célula eletroquímica

contendo 10 mL de tampão BR 0,1 mol·L⁻¹ (pH 2,0) utilizando-se eletrodo de carbono vítreo previamente modificado com CoPc.

Os voltamogramas foram registrados de acordo com os parâmetros da Tabela 1, na técnica de voltametria de pulso diferencial.

2.5. Coleta e preparo da amostra real

A amostra de água subterrânea foi coletada em um posto de combustível na região central de São Luís – MA, em um poço localizado no posto, utilizando o procedimento de coleta do Ministério da saúde (SABBAG, 2013.). Após a coleta, as amostras foram armazenadas no refrigerador na temperatura de aproximadamente 10 °C, por um prazo máximo de 20 dias, foram filtradas em filtro (0,45 µm) para posterior realização dos experimentos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A Figura 1 descreve o estudo realizado por VPD com o objetivo de caracterizar o comportamento eletroquímico (processos de redução e oxidação) do eletrodo quimicamente modificado por CoPc. O voltamograma em cor verde mostra a resposta do ECV na ausência do analito FEN. Enquanto o voltamograma vermelho e preto, mostram a resposta na presença do analito.

Quando o eletrodo modificado com CoPc é colocado na presença de FEN, observa-se uma redução significativa no potencial de oxidação do FEN, de 0,16V, bem como um aumento significativo na corrente de oxidação deste analito. Sendo assim, esse resultado sugere que a CoPc produz a catálise da reação de oxidação do FEN.

3.2. Estudos da Oxidação Eletroquímica do FEN sobre ECV/CoPc

O estudo de dependência do potencial de pico (E_p) velocidade de varredura do eletrodo ECV/CoPc, na presença e ausência de FEN ($5,0 \times 10^{-4} M$), foi realizado por Voltametria Cíclica (VC) e é apresentado na Figura 2. O voltamograma cíclico de FEN (figura não mostrada) mostra um processo redox irreversível na região anódica, em um potencial próximo de 1,35V, o que está de acordo com a Teoria de Laviron (LAVIRON, 1979). Este tipo de comportamento é característico desse tipo de composto.

Para sistemas irreversíveis, E_p varia

linearmente com v e com o $\text{Log}(v)$, como foi observado para o presente sistema e é apresentado na Figura 2, (A) e (B), respectivamente (ALEXIOU & LEVER, 2001; BRAININA, 1987).

Com o propósito de se obter maiores informações sobre reação de oxidação eletroquímica do FEN sobre ECV/CoPc, foi também realizado um estudo do efeito da velocidade de varredura sobre a corrente de pico (I_p), referente a oxidação do FEN sobre o eletrodo modificado, conforme mostra a Figura 3.

Para um pico de adsorção irreversível, de acordo com a teoria de Laviron (LAVIRON, 1979), uma relação linear entre I_p e a velocidade de varredura (v) é descrito conforme a Equação 1:

$$I_p = \frac{nFQ}{4RT} \quad (\text{Eq. 1})$$

- I_p é expressa em amperes e Q (área do pico no voltamograma, em coulomb. A Equação 1 indica que n (número de elétrons) pode ser calculado, enquanto Q é obtida sob uma determinada velocidade de varredura. Com base nisto o número de elétrons calculado pela Equação 1, como sendo $n = 1$. O mecanismo da reação é descrito na Figura 4.

O mecanismo de oxidação do fenantreno consiste na formação de um cátion radical. Esse cátion radical formado inicialmente pode ser oxidado por reação com o Co^{2+} como mediador da reação.

Como o número de elétrons envolvidos na oxidação de fenantreno é de aproximadamente a 1, sugere-se, que um grupo hidroxílico é introduzido ao anel aromático. A medida que o cátion radical é inicialmente formado, estes serão solvatados por moléculas de água, ou seja, o componente polar do solvente usado. A hidratação pode promover a perda de um próton, o que significa que eventualmente, um grupo hidroxílico é introduzido ao anel aromático, formando como produto final a 9,10-fenantraquinona (LOPES & ANDRADE, 1996)

3.3. Otimização das Condições Experimentais visando aplicação analítica do sensor eletroquímico

Para obter melhor resposta analítica, os estudos de otimização das condições experimentais foram realizados na presença de 1×10^{-4} mol·L⁻¹ de FEN.

Inicialmente, foi realizado um estudo dos parâmetros operacionais do equipamento visando

a possível aplicação do sensor ECV/CoPc na determinação de FEN, cujas melhores respostas obtidas foram incluídas na Tabela 2.

Posteriormente, foi realizado um estudo de otimização dos parâmetros experimentais da solução, onde variou-se um parâmetro de cada vez, enquanto os demais foram mantidos constantes. Diferentes eletrólitos foram avaliados: tampão Britton Robinson (BR), (mistura de 50 mL de uma solução H_2BO_3 $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com 50mL de CH_3COOH $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e 50mL de H_3PO_4 $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), ácido sulfúrico $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ácido clorídrico $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e tampão Mollvaine (mistura 50 mL de Na_2HPO_4 $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com 50mL de ácido cítrico $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). O pH de cada solução de eletrólito foi ajustado, quando necessário, pela adição, gota a gota, de NaOH $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Após a escolha do eletrólito, realizou-se um estudo com diferentes concentrações do eletrólito escolhido (Tampão BR). A concentração de CoPc foi variada na faixa de 10^{-6} a $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Os resultados coletados estão inseridos na Tabela 3, cujos valores escolhidos foram utilizados para os estudos posteriores, quais sejam, o estudo de interferentes, a curva analítica, estudo estatístico e aplicação em amostras reais.

3.4. Curva analítica para FEN

Depois de determinadas as melhores condições analíticas, para quantificação de FEN, uma curva analítica foi obtida a partir de alíquotas de uma solução padrão de FEN, adicionadas à solução do eletrólito suporte (Tampão BR) na célula eletroquímica, sendo as correntes medidas para cada nova concentração. Os voltamogramas e a curva analítica são apresentados na Figura 5.

A Figura 5 (B) mostra uma dependência linear (coeficiente de correlação igual a 0,99) entre a concentração de FEN e a corrente de pico, cuja relação linear apresentou um coeficiente angular de $14,43 \mu\text{A}\cdot\text{L}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$ e um coeficiente linear próximo de zero (-1,3), o qual poderia ser usado na correção do cálculo da concentração, caso este método fosse usado na determinação do analito. Entretanto, optou-se pelo método de adição padrão na aplicação do procedimento em amostra real.

A partir do cálculo do desvio padrão médio das medidas de corrente do branco, calculou-se o limite de detecção, como sendo $2,9 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. O baixo valor do limite de detecção é atribuído à boa sensibilidade analítica do método nas condições otimizadas.

3.6. Aplicação do Método na amostra real

O método proposto foi aplicado na determinação do FEN, em amostra real de água subterrânea de um poço localizado em um posto de combustível, coletada em um posto de revenda de combustível em São Luis-MA, como visto na Figura 6.

A concentração de FEN na amostra particular da Figura A foi calculada a partir da equação da reta: $I (\mu\text{A}) = 1,45 + 17,90 [\text{FEN}]$, sendo encontrado o valor de $0,040 \mu\text{M}$ de FEN.

Uma concentração média de $0,037 \mu\text{M}$ de FEN foi obtida da análise feita em replicata, obtendo-se um coeficiente de variação através do estudo da reprodutibilidade ($n=5$) de 0,88, indicando precisão adequada. A exatidão foi avaliada pelo teste de recuperação, cujo valor médio obtido foi de 99,9 %.

3.7. Comparação com outros métodos da literatura

Uma comparação da performance analítica do sensor estudado na determinação de HPAs, com outros da literatura é apresentada na Tabela 4.

Pode-se verificar que o sensor proposto, apresentou, nas condições aplicadas, uma sensibilidade, em termos de limite de detecção, melhor do que a maioria dos analitos apresentados nesta tabela. Por outro lado, apesar do analito ser o fenantreno, o único trabalho que apresentou maior sensibilidade (LD: $0,123 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), o eletrodo é diferente e a técnica usada foi a voltametria cíclica, que é pouco aplicada, analiticamente.

4. CONCLUSÃO

Um sensor eletroquímico (ECV/CoPc) simples, de resposta rápida e sensível, foi desenvolvido para a determinação eletroanalítica de FEN em água. Os melhores resultados analíticos foram obtidos em tampão BR $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 2,0, com a técnica VPD. Com amplitude de 0,07 V e velocidade de varredura de 0,04 V, faixa linear adequada ($4,9 \times 10^{-7}$ a $2,4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) foi obtida para FEN. Os resultados demonstraram que o analito apresentou somente um pico de oxidação, à 1,35 V. Boa performance analítica foi obtida em termos de limite de detecção, precisão e exatidão. Devido a simplicidade do método e os bons resultados analíticos obtidos na aplicação em amostra real de água subterrânea, o sensor ECV/CoPc apresenta-se como uma boa e confiável alternativa para a determinação do HPA FEN em amostras de água.

5. AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem a CNPq (PQ 2017, Process 310664/2017-9), FINEP (Research Project RECOL 05/Subproject NANOPET), ANP (Research Project PMQC/BIOPETRO, No. 1.029/2016-ANP-007.639), e CAPES (PROCAD-AM) pelo apoio financeiro e bolsas recebidas.

6. REFERÊNCIAS

- ALEXIOU, C.; LEVER, A. P. L. *Coordination Chemistry Reviews*, 2001, v. 216-217, p. 45-54.
- ALLINGER, N. L. (1983). *Química orgânica*. Reverté.
- BRAININA, K. Z. *Talanta*, 1987, v.34, p. 41-50
- CARUSO, F. S. M; ALABURDA, J. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, 67(1):1-27, 2008.
- CORSEUIL, X. H. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, 1997, v.2, n.2, p.50-54.
- FERREIRA, A. P. M. ; PEREIRA, L. N. DOS S. ; DA SILVA, I. S. ; TANAKA, S. M. C. N. ; TANAKA, A. A. ; ANGNES, L. *Electroanalysis*, v. 26, n. 10, p. 2138-2144, 2014.
- FOAN, L.; SIMON, V. *Journal of Chromatography A*, 2012, v. 1256, p. 22-31.
- GEBARA, S. S.; RÊ-POPPI, N.; DO NASCIMENTO, A. L. C. S.; & JUNIOR, J. L. R. *Química Nova*, 2013, v.36, p.1030-1037.
- GERMAN, Natalija; ARMALIS, Saulius. *chemija*, 2012, v. 23, n. 2.
- KHODADOUST, Amid P.; REDDY, Krishna R.; MATURI, Kranthi. *Environmental Engineering Science*, 2004, v. 21, n. 6, p. 691-704.
- JUNIOR, G. G. *Dissertação (mestrado em química) - Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba - MG*, 2017.
- LAVIRON, E. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1979, v. 101, n. 1, p. 19-28.
- LÓPES, Wilson A.; ANDRADE, JB de. *Química Nova*, 1996, v. 19, n. 5, p. 497-516.
- MONTEIRO, D. D. S., DE OLIVA, S. T., & TAVARES, T. M. (2016). *Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais*, 4(2), 129-140.
- MEIRE, R. Ó.; AZEREDO, A.; TORRES, J. P. M., 2007, v. 11, p. 188-201.
- NETTO, A. MOREIRA, J. C., DIAS, A. E. X., ARBILLA, G., FERREIRA, L. F. V., OLIVEIRA, A. S., & BAREK, J. *Química Nova*, 2000, p.765-773.
- NI, Y.; WANG, P.; SONG.; LIN, X.; KOKOT, S. *Analytica Chimica Acta*, 821 (2014) 34
- OLIVEIRA, R. *Dissertação de Mestrado - Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA*, 2003.
- OLIVEIRA, L. I.; LOUREIRO, C. O. São Paulo: Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, 1998.
- QIAO, M., QI, W., LIU, H., & GU, J. *Journal of Chromatography A*, 2013, v. 1291, p. 129-136.
- R.E. Sioda, B. Frankowska. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2008, V.612 , p.147-150.
- SABBAG, S. K. *Orientações técnicas para coleta, acondicionamento e transporte de amostras de solo*. 2013
- SEHATNIA, B.; SABZI, R.E.; KHEIRI, F.; NIKOO, A. *Journal of Applied Electrochemistry*. 44 (2014) 727-733.
- SUZY, D. DE L.; ANDREA, F. DE O.; RÔSSEAN, G.; DANILA, S. C.; ZORAIDY, M. DE L.; EDUARDO, B. DE M. Mato Grosso, Brasil. *Rev. Ambient. Água*, 2017, vol. 12, n. 2.
- TOVIDE, O., JAHEED, N., MOHAMED, N., NXUSANI, E., SUNDAY, C. E., TSEGAYE, A., BAKER, P. G. (2014). *Electrochimica Acta*, 128, 138-148.
- TROVÃO, Renata Silva. 2006. *Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo*.
- VIDAL, Ruth Maria Bonfim; BECKER, Helena. *Arquivos de Ciências do Mar*, 2006, v. 39, n. 1-2, p. 34-43.
- VYSKOCIL, Vlastimil; BAREK, Jiri. *Current Organic Chemistry*, 2011, v. 15, n. 17, p. 3059-3076.
- YARDIM, Y.; KESKIN, E.; LEVENT, A.; ÖZSÖZ, M.; ŞENTÜRK. *Z. Talanta*, 80 (2010) 1347.
- ZACHARA, A.; GALKOWSKA, D.; JUSZCZAK, L. *Food Control*, 2017, v. 80, p. 45-51, 1.

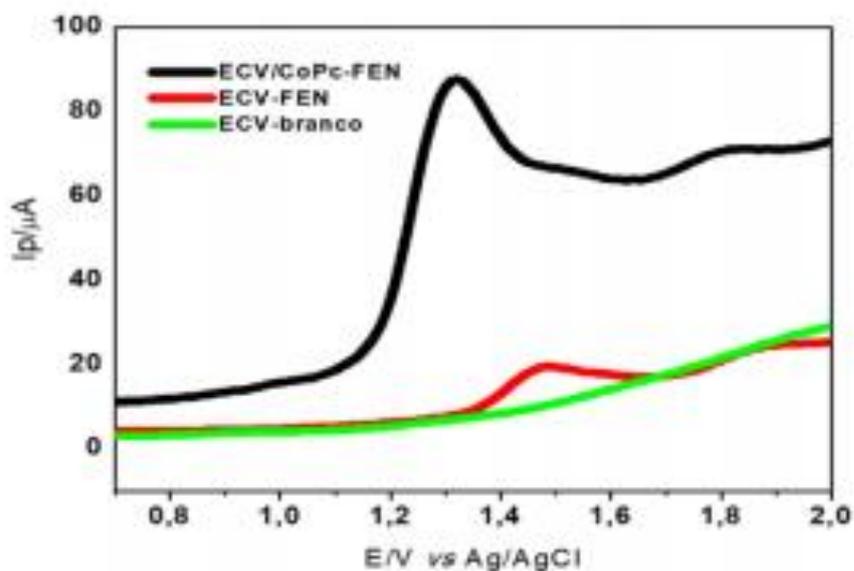


Figura 1. Voltamogramas de PD (A) branco (B) ECV usando $1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de FEN (C) ECV/CoPc usando $1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de FEN. Tampão Britton Robinson ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 2); Amplitude: $0,07 \text{ V}$; velocidade: $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

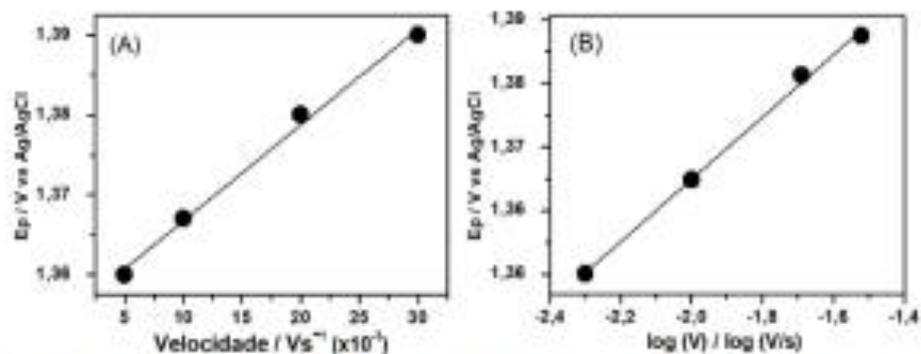


Figura 2. Gráfico da dependência de (A) Potencial de pico com o a velocidade de varredura e (B) potencial de pico com o logaritmo da velocidade de varredura.

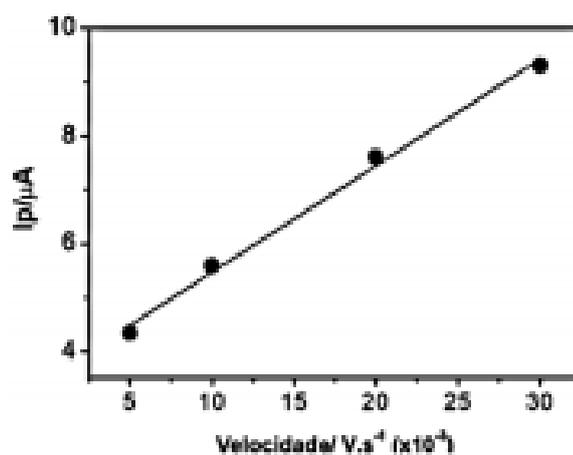


Figura 3. Gráfico da dependência da velocidade de varredura com a corrente.

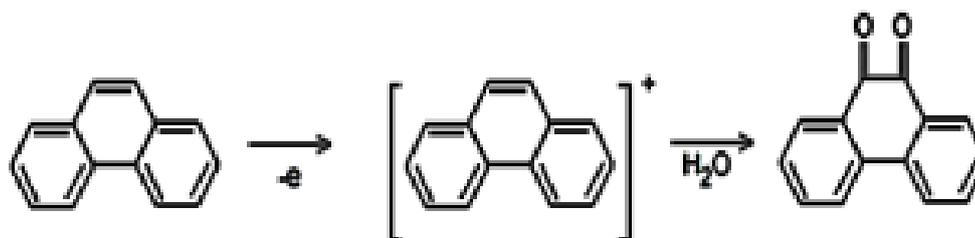


Figura 4. Mecanismo de oxidação do FEN

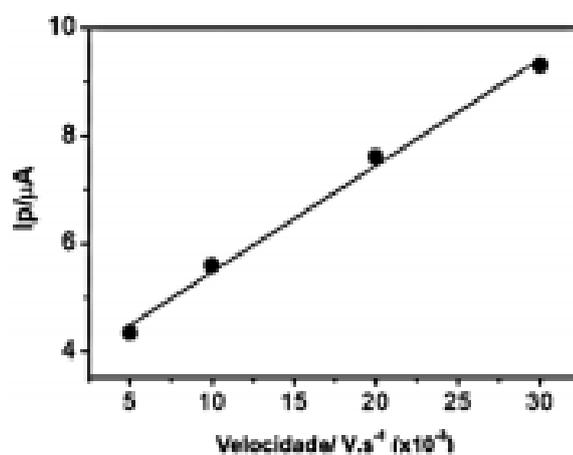


Figura 3. Gráfico da dependência da velocidade de varredura com a corrente.

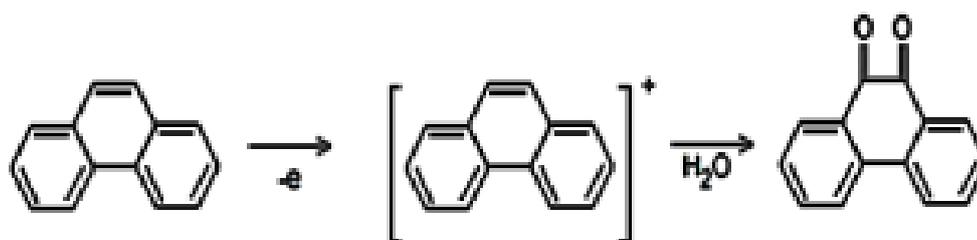


Figura 4. Mecanismo de oxidação do FEN

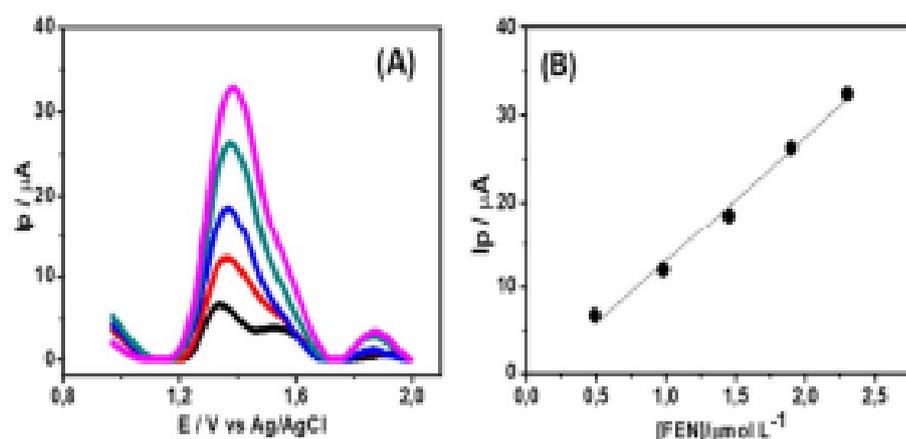


Figura 5. (A) Voltamogramas de Pulso Diferencial empregando-se o ECW/CoPc em diferentes concentrações de FEN (0,49; 0,99; 1,5; 1,9 e 2,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$) em Tampão BR 0,2 mol L^{-1} , pH 2, $\nu = 0,04 \text{ V s}^{-1}$, amplitude de pulso de 0,07 V. (B) - Curva analítica de FEN.

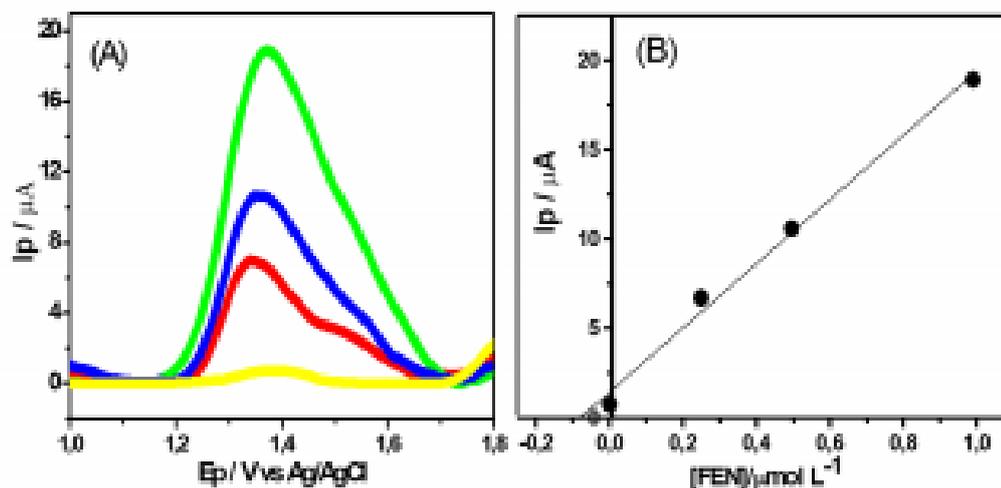


Figura 6. (A) Voltamogramas de Pulso Diferencial do ECW/CoPc, aplicado em amostra real de água subterrânea na determinação de FEN, pelo método de adição padrão. $[\text{FEN}]$: 0,25 a 1,0 μM ; [Tampão BR] = 0,2 mol L^{-1} , pH= 2, $\nu = 0,04 \text{ V s}^{-1}$, amplitude de pulso: 0,07 V. (B) Curva de adição padrão referente a (A).

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

PARÂMETROS	VALORES
Amplitude (V)	0,02 a 0,1
ν (V s ⁻¹)	0,01 a 0,05
Tempo de pulso (s)	0,2 a 0,6

Tabela 2. Resumo das condições otimizadas para VPD.

PARÂMETROS OTIMIZADOS	VALORES OBTIDOS
Amplitude	0,7 V
Velocidade de varredura	0,04 V s ⁻¹

Tabela 3. Resumo dos parâmetros experimentais da solução

PARÂMETROS	VALORES OTIMIZADOS
Concentração da CoPc	10 ⁻³ mol.L ⁻¹
% Nafion	10 %
Eletrólito suporte	Tampão Britton Robinson
Concentração do eletrólito	0,2 mol.L ⁻¹
pH	2,0

Tabela 4: Determinações analíticas envolvendo HPAs por métodos voltamétricos.

Eletrodo	Analito	Téc-nica	LOD (mol.L ⁻¹)	Ref.
ECV / CoPc	Fenantreno	DPV	2,9 x 10 ⁻¹⁰	[Este trabalho]
PANI/WQ ₆ /GR/GCE	Fenantreno	CV	0,12 x10 ⁻¹⁰ 12	[TOVIDE et al, 2014]
Eletrodo de pasta de carbono	Naftaleno	SWV	12 x10 ⁻⁸	[GERMAN & ARMALIS, 2012]
Eletrodo de pasta de carbono	Fluoreno	SWV	6,4 x10 ⁻⁸	[GERMAN & ARMALIS, 2012]
Eletrodo de pasta de carbono	Antraceno	SWV	1,2 x10 ⁻⁸	[GERMAN & ARMALIS, 2012]