

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

Luciana Cutrim Dias

**PROCEDIMENTO ELETROANALITICO PARA DETERMINAÇÃO DE PIRENO EM
ÁGUA SUBTERRÂNEA USANDO ELETRODO DE CARBONO VITREO MODIFICADO
COM OXIDO DE GRAFENO REDUZIDO.**

São Luís - MA

2020

Cutrim Dias, Luciana.

PROCEDIMENTO ELETROANALITICO PARA DETERMINAÇÃO DE
PIRENO EM ÁGUA SUBTERRÂNEA USANDO ELETRODO DE CARBONO
VITREO MODIFICADO COM OXIDO DE GRAFENO REDUZIDO / Luciana
Cutrim Dias. - 2020.

71 f.

Orientador(a): Edmar Pereira Marques.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís,
2010.

1. Águas subterrâneas. 2. HPA. 3. Pireno. 4. Posto
de combustível. 5. Voltametria. I. Pereira Marques,
Edmar. II. Título.

Luciana Cutrim Dias

**PROCEDIMENTO ELETROANALITICO PARA DETERMINAÇÃO DE PIRENO EM
ÁGUA SUBTERRÂNEA USANDO ELETRODO DE CARBONO VITREO MODIFICADO
COM OXIDO DE GRAFENO REDUZIDO**

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

Aprovada em: 12/03/2020

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^ª. EDMAR PEREIRA MARQUES (Orientadora-UFMA)
Universidade Federal do Maranhão-UFMA

Prof. Dr. JALDYR DE JESUS GOMES VARELA JUNIOR (UFMA)
Universidade Federal do Maranhão-UFMA

Prof. Dr. VICTOR ELIAS MOUCHREK FILHO (IFMA)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão-IFMA

Luciana Cutrim Dias

**PROCEDIMENTO ELETROANALITICO PARA DETERMINAÇÃO DE PIRENO EM
ÁGUA SUBTERRÂNEA USANDO ELETRODO DE CARBONO VITREO MODIFICADO
COM OXIDO DE GRAFENO REDUZIDO.**

Dissertação de mestrado apresentada ao
programa de Pós-graduação em Química da
Universidade Federal do Maranhão, para a
obtenção do título de mestre em Química.
Orientador: Prof. Dr. Edmar Pereira Marques

São Luís - MA

2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus pelo dom da vida, pela presença constante e por oportunizar este percurso em minha trajetória terrena a ele seja dada todos os méritos.

A minha família pela paciência em tolerar a ausência, em especial aos meus pais Ana Rosa Cutrim Dias e Raimundo Nonato Rodrigues Dias e por minha tia Maria das Neves Sousa Cutrim pelo incentivo, dedicação e esperança, divido com vocês esta conquista porque ela também vos pertence.

A meus irmãos Michelle, Leila, Carlos e Lucíleia ,as minhas tias Verônica e Ana Lucia, minha prima Alana e sobrinhas Bruna, Brenna, Vivian, Alicia e Rebeca, cunhado Alisson e aos demais familiares dedico a vocês todo carinho e incentivo moral, obrigada .

A meu orientador Prof Dr Edmar Pereira Marques, pelo suporte mesmo com inúmeros compromissos, pela sua confiança, ensinamentos, correções e incentivos.

A Helilma de Andréa, Raquel e José pela amizade e por está sempre dispostos ajudar nos momentos de dúvidas e por contribuir no desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do LPQA: Ana Paula, Eleilde, Ismael, Natália, Marcelo e Iolanda

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

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

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

*“O temor do Senhor é o principio do saber
mas os loucos desprezam a sabedoria e o
ensino.”*

Provérbio de Salomão cap. 1:7.

RESUMO

O pireno é considerado um microcontaminante emergente devido à sua persistente toxicidade nos seres vivos, sendo um composto capaz de se difundir rapidamente pelos tecidos, bem como de cruzar a barreira hematoencefálica deixando o sistema nervoso central desprotegido, permitindo a passagem de substâncias tóxicas encontradas no sangue. Portanto, é de grande importância controlar esse contaminante nas águas subterrâneas. O presente trabalho teve como objetivo propor um procedimento para determinação do pireno em água subterrânea de posto de combustíveis utilizando um eletrodo voltamétrico baseado em óxido de grafeno reduzido em solução tampão Britton Robson (BR) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4.0. O eletrodo proposto apresentou um excelente desempenho eletroquímico para a oxidação do pireno sob condições experimentais otimizadas. Através dos desvios padrão das curvas de calibração foram calculados o LD e LQ para o analito, onde o limite de detecção obtido foi de $5,6 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e o limite de quantificação $1,8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. A faixa de linearidade variou entre $9,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $4,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Os coeficientes de variação (precisão) das medidas eletroanalíticas do eletrodo foram 7,01% (repetibilidade) e 1,57% (reprodutibilidade). A aplicação do eletrodo em amostra real, foi realizada pelo método do enriquecimento. O eletrodo desenvolvido foi aplicado com sucesso na determinação de pireno em amostra de água subterrânea, na qual obteve-se uma recuperação de 101,3% (exatidão). E o eletrodo modificado mostrou uma boa resposta eletroanalítica em termos de sensibilidade e estabilidade. Estes resultados indicam que este procedimento é suficientemente adequado como método alternativo para determinar o conteúdo de pireno em água subterrânea.

Palavras Chaves: HPA; Pireno; Águas subterrâneas; Posto de combustível; Voltametria.

ABSTRACT

Pyrene is considered an emerging microcontaminant due to its persistent toxicity in living beings, being a compound capable of spreading rapidly through tissues, as well as crossing the blood-brain barrier leaving the central nervous system unprotected, allowing the passage of toxic substances found in the blood. Therefore, it is of great importance to control this contaminant in groundwater. The present work aimed to propose a procedure for the determination of pyrene in groundwater at a gas station using a voltammetric electrode based on reduced graphene oxide in Britton Robson (BR) 0.5 mol L⁻¹, pH 4.0 buffer solution. The proposed electrode showed an excellent electrochemical performance for the oxidation of pyrene under optimized experimental conditions. Through the standard deviations of the calibration curves, LD and LQ were calculated for the analyte, where the detection limit obtained was 5.6 x 10⁻⁰⁸ and the quantification limit 1.8 x 10⁻⁰⁷. The linearity range varied between 9.9x10⁻⁶ mol L⁻¹ to 4.7x10⁻⁵ mol L⁻¹. The coefficients of variation (precision) of the electroanalytical measurements of the electrode were 7.01% (repeatability) and 1.57% (reproducibility). The application of the electrode to a real sample was carried out using the enrichment method. The developed electrode was successfully applied in the determination of pyrene in a groundwater sample, in which a recovery of 101.3% (accuracy) was obtained. And the modified electrode showed a good electroanalytical response in terms of sensitivity and stability. These results indicate that this procedure is sufficiently suitable as an alternative method to determine the content of pyrene in groundwater.

Keywords: HPA; Pyrene; Groundwater; Fuel station; Voltammetry

LISTA DE ABREVIATURAS

μA – Microampere

EPDBC - Divisão de Proteção Ambiental da Colômbia Britânica

ANP – Agência Nacional de Petróleo e Gás

A_p – Amplitude de pulso

HPA Hidrocarboneto Policíclico aromático

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno

PI - Pireno

OGR- Oxido de Grafeno Reduzido

BR – Britton Robson

DRX – Difração de Raios X

ECV- Eletrodo de carbono vítreo

E_{pa} - Potencial de pico anódico

E_{pc} - Potencial de pico catódico

F – Constante de Faraday (96485 C mol^{-1})

I_{pa} – Corrente de pico anódico

I_{pc} – Corrente de pico catódico

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

s – Desvio padrão

v – Velocidade de varredura

VC - Voltametria Cíclica

VDP – Voltametria de pulso diferencial

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

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura e Nomenclatura dos 16 HPAs Prioritários	19
Figura 2. Estrutura molecular do HPA pireno.....	20
Figura 3. Representação esquemática de diferentes alotropicos de carbono a) grafite; b) diamante; c) fuloreno; d) nanotubo de carbono; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno.	23
Figura 4. Representação estrutural do grafite.....	24
Figura 5. A estrutura atômica de uma superfície de grafeno onde a1 e a2 são vetores reticulados, d é o vetor que une os dois átomos na célula e σ são as ligações híbridas sp ² que permite a ligação covalente entre átomos vizinhos. A célula unitária é destacada em amarelo.....	26
Figura 6 Forma geométrica do grafeno.....	27
Figura 7. Distância entre esses retículos	27
Figura 8. Obtenção de OGR partindo do grafite: diferenças estruturais entre óxido de grafite e óxido de grafeno (OG).	29
Figura 9. Mapa de localização da área de estudo	32
Figura 10. Espectrofotômetro Shimadzu IR Prestige	32
Figura 11. Microscópio eletrônico de varredura Hitachi TM 3030	33
Figura 12. Potenciostato/galvanostato PGSTAT 12 da Metrohm-Autolab, utilizado para as medidas eletroquímicas	34
Figura 13. Célula eletroquímica para a realização das medidas eletroquímicas	34
Figura 14. Voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varredura de potencial (0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09 e 0,1 V s ⁻¹) para o sistema ferricianeto/ferrocianeto em uma solução de K ₃ [Fe(CN) ₆] 1,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ , em K ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	36

Figura 15. Gráfico da dependência da corrente de pico anódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial para o sistema redox ferricianeto/ferrocianeto (Dados extraídos da Figura 14)	37
Figura 16. Espectros de FTIR das amostras de OG e OGR.....	40
Figura 17. Difratoogramas das espécies OG, OGR.....	41
Figura 18. Voltamogramas ciclicos do ECV (A) sem modificação e modificado com OGR (B).....	43
Figura 19. Figura 19. Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão BR (0,1 mol L ⁻¹ , pH 2,5); amplitude: 70 mV; velocidade: 50 mV s ⁻¹ . (A) ECV/OGR na ausência do analito;(B) ECV sem modificação na ausência de pireno; (C) ECV sem modificação na presença de	44
Figura 20. Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão BR (0,1 mol L ⁻¹ , pH 2,5); amplitude: 70 mV; velocidade: 50 mV s ⁻¹ . ECV/OGR na presença de 4,76x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ de pireno.....	46
Figura 21. Voltamogramas de pulso diferencial do ECV/OGR com diferentes percentuais de Nafion (0,25, 0,5, 1,0 e 2,0%) obtidos em Tampão BR (0,1 mol L ⁻¹ , pH 2,5) na presença de PI 4,76x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ . Amplitude: 70 mV; velocidade: 50 mV s ⁻¹	47
Figura 22. Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o ECV/OGR na presença de PI (4,76x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em diferentes eletrólitos (tampão BR, tampão McIlvaine, ácido sulfúrico e ácido clorídrico 0,1 mol L ⁻¹ , pH 2,5). Amplitude: 70 mV; velocidade: 50 mV s ⁻¹	47
Figura 23. Voltamogramas de pulso diferencial do ECV/OGR na presença de PI 4,76x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ obtidos em diferentes concentrações do Tampão BR (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 mol L ⁻¹); Amplitude: 70 mV; velocidade: 50 mV s ⁻¹	49

Figura 24. Voltamogramas de pulso diferencial do ECV/OGR, gráfico da dependência da corrente de pico com a concentração hidrogeniônica do tampão na presença de $4,76 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ de pireno, Amplitude: 70 mV; velocidade: 50 mV s ⁻¹ , variação do pH (2 a 7).	50
Figura 25. Processo redox do PI	51
Figura 26. (A) Gráfico de I_p em função da amplitude para o pico de oxidação do PI (valores de amplitude de pulso de 0,01 a 0,1 V e velocidade de varredura igual a 0,07m Vs ⁻¹ . Figura 26 (B) Gráfico de I_p em função da velocidade de varredura para o pico de oxidação	52
Figura 27. Voltamogramas de pulso diferencial com eletrodo de OGR/ECV com parâmetros otimizados para determinação de pireno: $9,901 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹ ; $1,47 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ ; $1,96 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ ; $2,44 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ ; $2,91 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ ; $3,38 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ ; $3,85 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ ; $4,31 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ ; $4,76 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ Inserção : Curva analítica do PI em solução tampão BR, pH 4.	54

LISTA DE TABELAS

Table 1 - Dados dos espectros de FTIR extraídos da Fig. 16.....	39
Table 2 - Parâmetros estruturais do OG e OGR, obtidos dos difratogramas de raios X....	42
Table 3 - Correntes de pico e potenciais de pico voltamétrico do análio PI.	44
Table 4 - Influência dos eletrólitos sobre a resposta analítica do eletrodo para o pireno ..	48
Table 5 - Parâmetros avaliados e melhores condições obtidas para detecção do pireno .	52
Table 6 - Tabela resumo dos parâmetros	52
Table 7 - Mostra os resultados obtidos para o LD de alguns trabalhos encontrados na literatura.....	54
Table 8 - Valores de recuperação obtidos com o eletrodo desenvolvido, para soluções de PI contendo espécies antraceno, naftaleno, bezeno e xileno na concentração $1,47 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ ; $2,91 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ ; $3,85 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ ; $4,47 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ tampão BR de 0,5 mol L ⁻¹ (pH 4,0), no intervalo potencial 0,4 à 1,3 v ; Amplitude: 70 mV; velocidade: 70 mV s ⁻¹	55
Table 9 - Coeficientes de variação (precisão) das medidas eletroanalíticas do eletrodo ..	56
Table 10 - Recuperação média de amostras de PI em amostras reais (n=5)	57

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE ABREVIATURAS	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS.....	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)	18
1.2 Hidrocarbonetos Pireno	20
1.3 Métodos de análises para os HPAs	21
1.4 Determinação dos HPAs usando técnicas voltamétricas	22
1.5 Nanomateriais de carbono	22
1.6 Grafeno	24
1.7 Óxido de grafeno	28
1.8 Óxido de grafeno reduzido	29
2. OBJETIVOS	30
2.1 Objetivo Geral	30
2.2 Objetivos Específicos	30
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	30
3.1 Reagentes e Soluções	30
3.2 Caracterizações e medidas eletroquímicas	31
3.3 Limpeza das Vidrarias	31
3.4 Área de estudo e coleta da amostra	31
3.5 Equipamentos e materias	32
3.6 Preparo do eletrodo de trabalho modificado pelo oxido de grafeno reduzido	35
3.6.1 Síntese do óxido de grafeno	35
3.6.2 Obtenção do óxido de grafeno reduzido por hidrazina	35
3.6.3 Modificação do Eletrodo de Carbono Vítreo com o óxido de grafeno	36

3.7 Avaliação da área eletroquimicamente ativa do eletrodo de carbono vítreo	36
3.8 Procedimento de medidas voltamétricas	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.1 Caracterização do óxido de grafeno (OG) e do óxido de grafeno reduzido (OGR)	38
4.1.1 Espectroscopia de Infravermelho.....	38
4.1.2 Difração de raios X.....	40
4.2 Comportamento eletroquímico do ECV/OGR	42
4.3 Comportamento eletroquímico do pireno	43
4.4 Otimização dos parâmetros	47
4.4.1 Influência do Eletrólito Suporte.....	47
4.4.2 Influência da Concentração do Eletrólito Suporte.....	48
4.4.3 Influência do pH.....	49
4.5 Parâmetros Voltamétricos	51
4.7 Comparação do eletrodo eletroquímico proposto com outros da literatura	54
4.8 Estudo de interferentes	55
4.9 Repetibilidade e reprodutibilidade do ECV/OGR	56
4.10 Parâmetros analíticos e aplicação em amostra real	56
5. CONCLUSÃO.....	58
6. REFERÊNCIAS.....	59

1. INTRODUÇÃO

O petróleo e seus derivados são responsáveis pelo intenso desenvolvimento industrial do último século e, conseqüentemente pela poluição causada ao meio ambiente. Em um acidente envolvendo derramamento de combustível, a contaminação das águas subterrâneas se mostra uma das maiores preocupações, visto que, os aquíferos que são usados como fonte de abastecimento para os seres humanos podem ser contaminados (CUSTANCE, S.R. ; MCCAW 1992).

A contaminação de águas subterrâneas por derivados de petróleo tem merecido atenção nos postos distribuidores de combustíveis que se constituem no alvo de maior preocupação, pois se encontram bastante dispersos por todo o território nacional e a quantidade de combustível estocada em cada um deles, se derramada no solo, pode ser suficiente para inviabilizar o consumo de milhões de metros cúbicos de água subterrânea (GEBARA, S. S 2013; REGO, E. C. P.;2007; SILVA RLB 2002).

O lançamento acidental 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 (OLIVEIRA, L. I.; LOUREIRO 2002). Acidentes como esses são ocasionados pela falta de troca ou de manutenção de tanques de estocagem (PERALTA,Z.P 2005).

As águas subterrâneas passaram a exercer um importante papel como fonte de abastecimento, constituindo-se em uma grande reserva estratégica de água doce do planeta em virtude de sua qualidade e baixo custo de exploração (SILVA, S.T. 2003). Em termos populacionais, dos 172 milhões de brasileiros que têm acesso à rede pública de água, somente 30,4 milhões (17,7%) são atendidos pelas águas subterrâneas, ao passo que os 141,6 milhões restantes (82,3%) são servidos por fontes superficiais. Essa proporção decorre do fato de que as maiores cidades são prioritariamente supridas pelas águas superficiais, maior consumidor de águas subterrânea em volume, extraindo 484 Mm³/ano, seguido por Minas Gerais, com 139 Mm³/ano, Paraná, com 132 Mm³/ano e Maranhão, com 110 Mm³/ano. Já a dependência por esse recurso subterrâneo é maior no estado de Roraima (75%), seguido por Rio Grande do Norte (67%), Maranhão (63%) e Mato Grosso do Sul (58%) (HIRATA, R. et al., 2018).

De acordo com a Agência Nacional de Águas – ANA (2019) “a água subterrânea é intensamente explorada no Brasil. As águas de poços e fontes vêm sendo utilizadas para

diversos fins, tais como: abastecimento humano, irrigação, indústria e lazer”. A água subterrânea representa o principal manancial hídrico e desempenha importante papel no desenvolvimento socioeconômico do país (ANA, 88 2019) (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS ANA. 2019).

Levantamento realizado pela Secretaria do Meio Ambiente do Maranhão (SEMA) indica que não foram encontrados registros de estudos anteriores a 2016 que envolvam a preocupação com a qualidade dos solos e águas decorrentes dos efeitos nocivos de possível contaminação causada por combustíveis de acordo com a recente legislação do Estado do Maranhão (Portaria SEMA Portaria SEMA Nº 001 de 16-01-2018), que dispõe sobre o Licenciamento Ambiental de Regularização-LAR, para a atividade de Posto de Revenda de Combustível de competência da Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Recursos Naturais, de acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA nº 430/2011 a qual estabelece que toda instalação e sistemas de armazenamento de derivados de petróleo e outros combustíveis, configuram-se como empreendimentos potencialmente ou parcialmente poluidores e geradores de acidentes ambientais, considerando a necessidade de disciplinar o Licenciamento Ambiental de Regularização dos Postos de Revenda de Combustíveis no Estado do Maranhão (RESOLUÇÃO CONAMA nº 344, 2004).

A contaminação de aquíferos por vazamentos de derivados de petróleo provenientes de tanques de armazenamento é uma preocupação mundial e tem sido também muito discutida no Brasil, devido à alta toxicidade dos hidrocarbonetos aromáticos presentes e BTEX (Benzeno, Tolueno, Etil-Benzeno e os Xilenos).

No Brasil existe varias pesquisas que abordam a questão dos vazamentos em tanques de armazenamento subterrâneos e da contaminação a partir de derramamentos de combustível desses tanques (JURDÁKOVÁ et al., 2008; ALCIDES GABRIEL P C MACIEL et al., 2015). Devido à importância e gravidade do problema, este assunto tem despertado grande interesse de pesquisa nas últimas décadas.

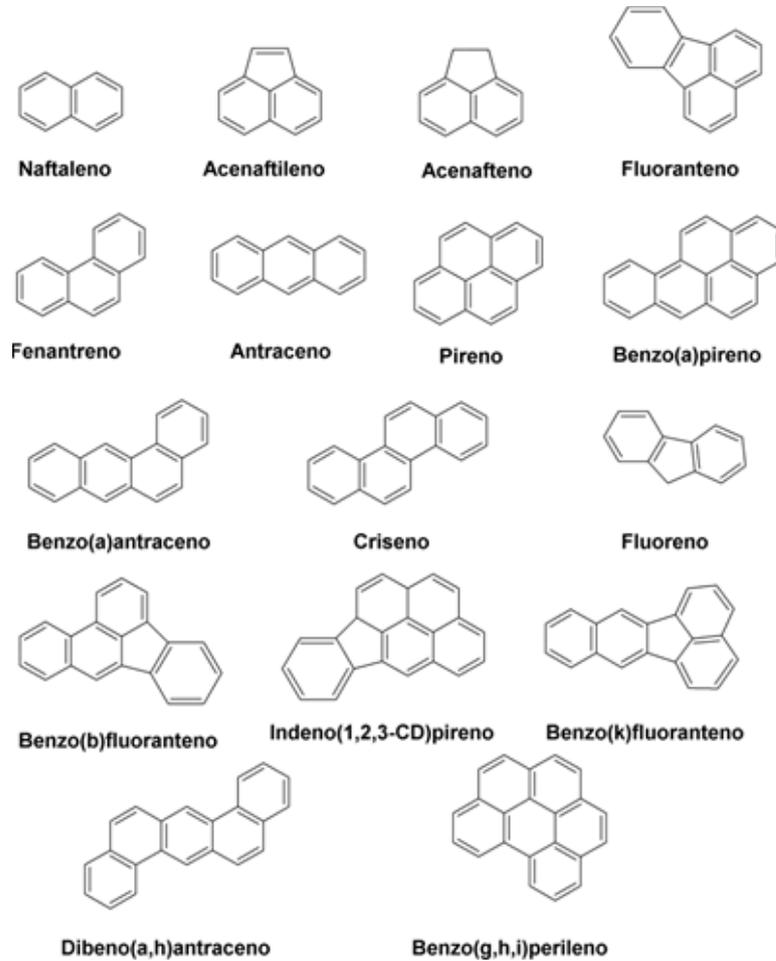
Em um possível derramamento de gasolina, umas das principais preocupações é contaminação das águas subterrâneas. Segundo a Agência de Proteção Ambiental da British Columbia (2013), os principais contribuintes para a contaminação do solo e das águas subterrâneas são os derramamentos e/ou vazamentos de fluídos contendo HPAs (óleos usados, gasolina etc.), efluentes industriais e domésticos, escoamentos urbanos e descargas provenientes de aterros sanitários, sendo os derramamentos ou vazamentos

de petróleo o maior contribuinte para o lançamento de hidrocarbonetos aromáticos, BTEX no meio aquático (EPDBC, 2013).

Após atingir a água subterrânea os contaminantes, derivados do petróleo, são transportados como fase dissolvida e podem atingir os rios e as captações, por meio de poços rasos e profundos. Os HPAs e BTEX, são geralmente mais tóxicos que os compostos alifáticos com o mesmo número de carbonos e possuem maior mobilidade em água, chegando primeiramente nos lençóis freáticos (TIBURTIUS, 2004).

1.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

A Agência de Proteção Ambiental Americana identificou atualmente mais de 500 HPAs e classificou 16 HPAs, Figura 1, como sendo poluentes prioritários são substâncias tóxicas para a saúde humana e podem afetar o sistema nervoso central (ALEGRETTI, A. P.; et al., 2004). 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. Eles representam uma família de mais de 100 compostos orgânicos, formados por carbono e hidrogênio, contendo 2 ou mais anéis aromáticos condensados. São formados, principalmente, em processos de combustão incompleta de matéria orgânica e encontram-se na natureza como contaminantes de solos, ar, água e alimentos (CAMARGO, M.C.R.; TOLEDO M.C.F , 2002).

Figura 1 - Estrutura e Nomenclatura dos 16 HPAs Prioritários

Fonte: (TORRES, J. P. M, 2007).

As propriedades físico-químicas desses HPAs são definidas pelo sistema de duplas conjugadas presentes nas estruturas desta classe de compostos. À temperatura ambiente todos apresentam-se sólidos e geralmente possuem altas temperaturas de fusão e ebulição, baixas pressão de vapor. Alguns HPAs são semi-voláteis, porém, muitos deles podem ser transportados por longas distâncias e serem adsorvidos em material particulado (CARUSO, F. S. M; ALABURDA, J. 2008; SOUSA, L. R.C. 2012).

Os HPAs são poluentes orgânicos de importância ambiental e de interesse toxicológico, pois muitos apresentam propriedades carcinogênicas e mutagênicas para homens e outros animais (BETTIN, S.M.; FRANCO D,W 2005). Segundo a Agência Internacional de Pesquisas sobre o Câncer (IARC), alguns HPAs são identificados como

carcinogênicos porque seus metabólitos ligam-se covalentemente ao DNA e proteínas, resultando em interferências da informação genética (IARC,1983) Sua presença na água representa um risco iminente à saúde humana e apesar da hidrofobicidade destes compostos, diversos estudos evidenciaram a presença de HPAs na água (LIMA, C.B.S. et. al ; In: MENEGAT, R. et al. 1998; SILVA, R. C. A.; ARAÚJO, T. M 2003).

A introdução de HPAs no ambiente é originada de atividades antrópicas e ocorre através de uma grande variedade de rotas. As principais rotas são as indústrias químicas e as refinarias, a produção de petróleo e gás natural, processos de combustão estacionária, transporte e postos de gasolina (MONTEIRO, D. D. S., DE OLIVA, S. T., & Tavares, T. M , 2016).

1.2 Hidrocarbonetos Pireno

O pireno (PI) é considerado um dos 16 HPAs por sua predominância em ambientes contaminados por petróleo (KANALY, R.A., HARAYAMA, S; 2000 ; LATIMER, J.S., ZHENG, J. 2003), podendo ser encontrado em vários ambientes nas seguintes concentrações: no ar, (USDHS. *Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons*. Washington, 1995.) $0,03 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$; em água (RESOLUÇÃO CONAMA nº 396, de 03 de abril de 2008) $0,15 \text{ mg L}^{-1}$; no criseoto, $21,13 \text{ g L}^{-1}$; no piche, $8,51 \text{ g L}^{-1}$ e em petróleo bruto, $0,017 \text{ g L}^{-1}$. (OKAY, O.S. et al. 2006.). É um hidrocarboneto composto de 4 anéis aromáticos, com fórmula química $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$, conforme visto na Figura 2 (KANALY, R.A., HARAYAMA, S. 2000.). A solubilidade deste composto (NEFF, J.M., ANDERSON, J.W. 1975; MACKAY, D. et al. 2006);na água é de $0,132 \text{ mg L}^{-1}$ e seu peso molecular é relativamente elevado e igual a $202,25 \text{ g mol}^{-1}$.

Figura 2. Estrutura molecular do HPA pireno



Fonte: Próprio Autor

O pireno é um dos HPAs predominantes no ambiente (OKAY, O.S. et al., 2006.) e representa grande parte dos hidrocarbonetos encontrados em áreas contaminadas (LATIMER, J.S., ZHENG, J. 2003; ZHANG, Y. et al., 2004.; DISSANAYAKE, A., BAMBER, S.D. 2010.) o que ressalta a importância deste composto no monitoramento de águas contaminadas (ALMEIDA, J.R. et al. 2012) O padrão de potabilidade da água para substâncias químicas que representam risco à saúde, não há uma preocupação com o análogo em estudo, o único HPA que é referenciado é o benzo (a) pireno, 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, prescreve somente o benzo (a) pireno, com valor máximo permitido de 0,7 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 os HPAs.

1.3 Métodos de análises para os HPAs

Várias técnicas são empregadas para determinação de HPAs, tais como a espectroscopia de fluorescência (RODRIGUES, J. M et. al. 2014) cromatografia gasosa (GEBARA, S.S.; RÉ-POPPI, N.; NASCIMENTO, A. 2013; WU, R. et al., 2017) cromatografia líquida de alta eficiência (QIAO, M., QI, W., LIU, H., & QU, J. 2013).

A cromatografia é uma das técnicas mais utilizada para análise dos HPAs. Na literatura são encontrados diversos trabalhos utilizando essa técnica. (Wu et al., 2017) desenvolveram um método para a determinação de HPAs utilizando a cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massa obtendo limites de detecção de 0,1 a 2,0 ng/mL. Zachara, Gałkowska e Juszczak, (2017a, 2017b) determinaram o teor de 4 HPAs (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

Além dessas, as técnicas eletroquímicas têm se mostrado alternativas promissoras para a detecção de HPAs. Os métodos eletroquímicos são simples, em termos de instrumentação e materiais utilizados, quando comparados, por exemplo, com os métodos cromatográficos (VYSKOCIL, V., & BAREK, J. 2011; BAREK, J., PUMERA, M., MUCK, A., KADEŘÁBKOVÁ, M., & ZIMA, J. 1999).

1.4 Determinação dos HPAs usando técnicas voltamétricas

Ni et al., (2014), modificaram um eletrodo de carbono vítreo com hemina/nafion-grafeno/DNA, esse novo tipo de bioeletrodo de DNA foi construído para análise do HPA.

benzo(a)pireno. Esse bioeletrodo foi montado em camada por camada e, foi caracterizado utilizando voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e microscopia de força atômica. Após a caracterização do bioeletrodo foi desenvolvido um método analítico utilizando a voltametria de pulso diferencial, a resposta obtida era proveniente do sinal do dano oxidativo no DNA causado pelo benzo(a)pireno, logo a sua determinação foi realizada de forma indireta.

Yardim et al., (2011) desenvolveram um método voltamétrico, em tampão Britton-Robison (pH 2,0) para a determinação de benzo(a)pireno em amostras de águas, utilizando o EDDB como eletrodo de trabalho na presença do surfactante dodecil sulfato de sódio (DSS). O que resultou numa faixa de concentração de 16-200 nM (4,04-50,46 ng mL⁻¹), com um limite de detecção de 2,86 nM (0,72 ng mL⁻¹).

Costa et al., (2017) para determinação dos HPAs: benzo(a)pireno ($E_p \approx 0,85V$, irreversível), pireno ($E_p \approx 1,03V$, irreversível) e fluoranteno ($E_p \approx 1,35V$, irreversível) em alimentos utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de zinco, como eletrodo de trabalho. Obtendo uma faixa analítica de 0,49 – 31,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para o benzo(a)pireno, 0,25 – 15,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para o pireno e 0,75 – 47,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para o fluoranteno, limites de detecção de 0,17, 0,08, 0,22 $\mu\text{mol L}^{-1}$, e limites de quantificação de 0,33, 0,19, 0,45 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. O método foi aplicado em amostras de cachaças, açúcar e carnes defumadas apresentando recuperações acima de 90%.

Este trabalho utilizou um eletrodo de carbono vítreo quimicamente modificado com oxido de grafeno reduzido (OGR) para a detecção de pireno em amostras de água subterrânea coletadas em poços de postos de combustível, utilizando as técnicas de voltamétricas.

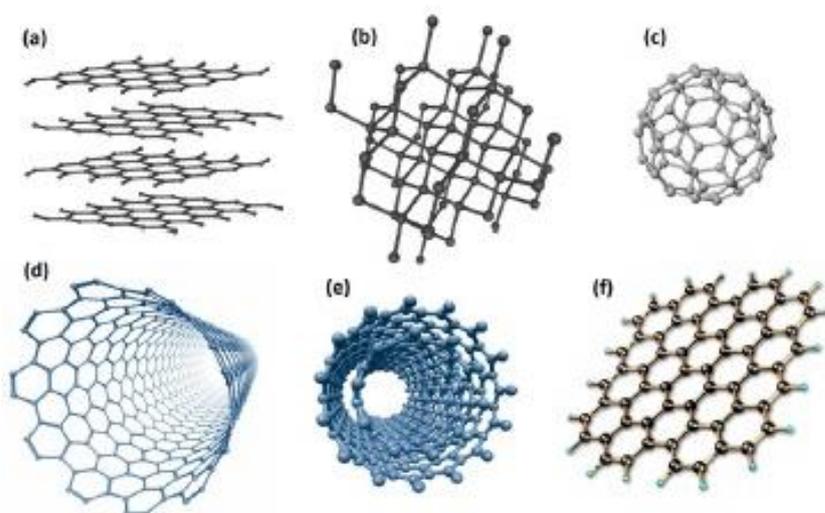
1.5 Nanomateriais de carbono

O nome carbono é originário da palavra grega carbo, que significa carvão. De fato, na forma de carvão, o carbono é um dos elementos mais antigos conhecidos, com

registros de sua utilização pelo homem no período da pré-história, embora sua identificação como elemento químico seja muito mais tardia. Há evidências que os chineses utilizavam o diamante em aproximadamente 2500 anos a.C, mas foi o químico francês Antoine Lavoisier o primeiro a descrever que o diamante era uma forma elementar de carbono. Da mesma forma, detectou-se que no quarto milênio a.C. algumas civilizações no sudeste da Europa usavam grafite como pigmento para decoração de peças cerâmicas, enquanto que sua identificação como outra forma elementar do carbono fosse descrita somente em 1779, pelo químico sueco/alemão Carl Wilhelm Scheele. Em 1779, em seu livro icônico “Tratado Elementar da Química” (cuja publicação é considerada por muitos historiadores da ciência como o marco do nascimento da química moderna), Lavoisier lista o carbono mostrando que esse elemento era o componente de ambos diamante e grafite (ZARBIN, A. J.G 2019).

Desde então, mais alótropos de carbono foram relatados e uma grande parte da comunidade científica tem trabalhado decifrando as propriedades deste elemento, que pode adotar muitas estruturas, que vão desde como ilustrado na Figura 3. (ALDO J. G. ZARBIN; MARCELA M. OLIVEIRA, 2013).

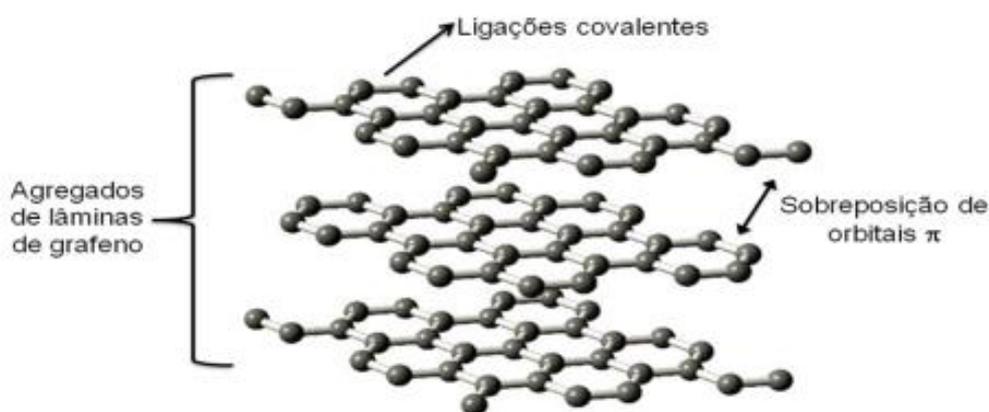
Figura 3. Representação esquemática de diferentes alotropos de carbono a) grafite; b) diamante; c) fuloreno; d) nanotubo de carbono; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno.



Fonte : Aldo J. G. Zarbin, I; Marcela M. Oliveirall 2013.

No grafite (Figura 4) adaptado de GOPAKUMAR, 2004, cada átomo de carbono hibridizado em sp^2 forma ligações σ com três átomos de carbono adjacentes, resultando na formação de camadas planares distribuídas numa rede hexagonal; cada átomo desta rede oferece um elétron num orbital perpendicular ao plano da camada estrutural, e os elétrons formam ligações π deslocalizados. As camadas estruturais adjacentes estão ligadas por forças de Van der Waals (SENGUPTA, 2011; SUN, 2011).

Figura 4. Representação estrutural do grafite



Fonte : GOPAKUMAR, 2004

Em 2004, o grupo do professor GEIM conseguiu obter em laboratório o grafeno, nome dado a uma monocamada plana de átomos de carbono ligados entre si, com hibridização em sp^2 , formando uma rede bidimensional (2D), lembrando a estrutura de favo de mel, sendo a base para outros nanomateriais baseados no carbono: pode ser embrulhado na forma de fulerenos, enrolados em nanotubos ou empilhados, constituindo o grafite (GEIM, 2007; SHIH, 2012).

1.6 Grafeno

O termo grafeno surgiu em 1962, ano em que esse material foi observado de fato pela primeira vez pelos químicos alemães Ulrich Hofmann e Hanns-Peter Boehm, que o batizaram como grafeno devido à junção de grafite com o sufixo -eno relacionado as ligações duplas existentes (K. S. NOVOSELOV, et al., 2004).

No entanto, foi somente em 2004 que o grafeno foi isolado e caracterizado pela primeira vez pelos pesquisadores Geim e Novoselov da Universidade de Manchester (K. S. NOVOSELOV, et al., 2004), por meio da esfoliação de pequenas placas de grafite pirolítico para a obtenção de camadas individuais de grafeno.

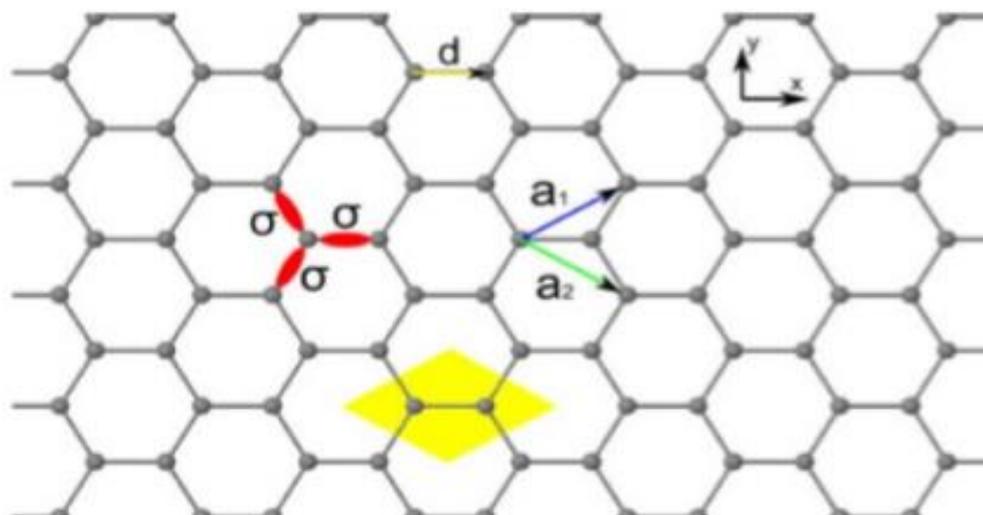
Através da obtenção do grafeno na forma livre, juntamente com as propriedades observadas para esse material, ambos os cientistas receberam o prêmio Nobel de Física no ano de 2010 (MILDRED S. DRESSELHAUS, P. T. A. 2010).

Sendo assim, é possível perceber que outros materiais também a base de carbono, mas com diferentes dimensionalidades, possuem o grafeno em sua estrutura, por exemplo, o grafite, que é um material tridimensional (3D). (KUMAR, A.; HUEI, C. O 2013), grafeno pode ser descrito como um arranjo bidimensional (2 D) de uma única camada de átomos de carbono com hibridização sp^2 , análogo à face de uma colmeia.

A Figura 5, apresenta a estrutura do grafeno, onde anéis hexagonais ligados entre si por meio de ligações σ com outros três átomos de carbono vizinhos, proporcionando a esse material uma dureza nunca antes alcançada por nenhum outro material (LEE, C. et al., 2008).

A ligação π deslocalizada, resultante do tipo de hibridização dos átomos de carbono presentes na estrutura do grafeno, é responsável pela alta condutividade elétrica. (HLA, S. W. 2012).

Figura 5. A estrutura atômica de uma superfície de grafeno onde a_1 e a_2 são vetores reticulados, d é o vetor que une os dois átomos na célula e σ são as ligações híbridas sp^2 que permite a ligação covalente entre átomos vizinhos. A célula unitária é destacada em amarelo.

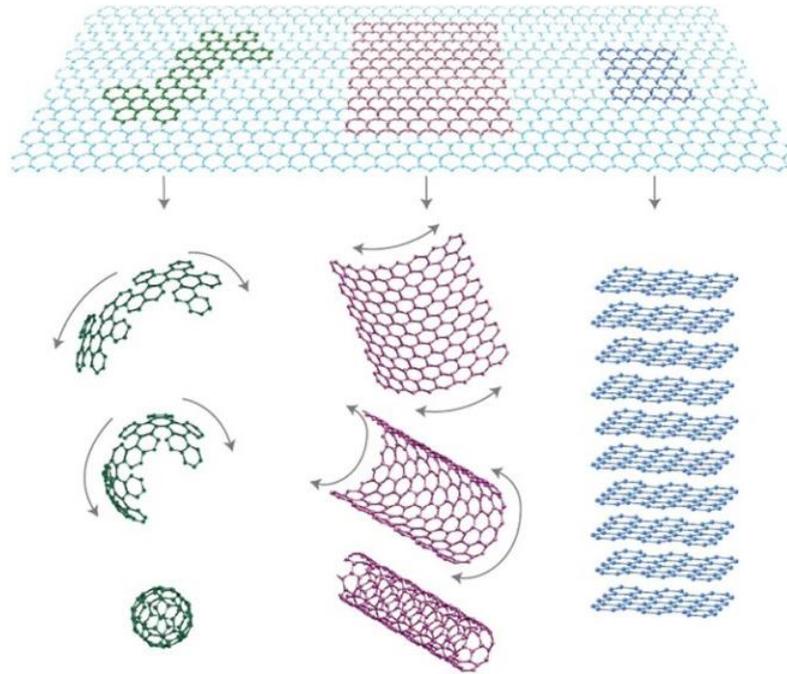


Fonte: DERETZIS, I.; LA MAGNA, A, 2011

A Figura 6 retrata a estrutura do grafeno como bloco básico de construção para quase toda a família de alótropos de carbono. Os fulerenos e nanotubos de carbono podem ser visto como sendo uma folha de grafeno enrolada, formando uma esfera e acima do próprio eixo formando um cilindro, na devida ordem. O grafite, ainda assim, é capaz de ser descrito como uma pilha de folhas de grafeno transpostas alternadamente (JESUS, K. A 2012).

A estrutura do grafeno é composta de átomos de carbono sp ligados e dispostos em um retículo bidimensional. A rede pode ser vista como composta de dois subretículos interpenetrados em forma triangular.

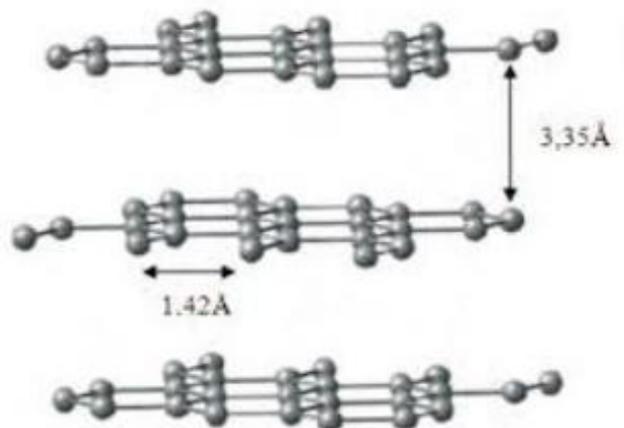
Figura 6 Forma geométrica do grafeno



Fonte : LQES NEWS, 2010

Sendo a distância entre esses retículos igual a $3,35\text{\AA}$ e o comprimento da ligação entre os átomos de carbono de $1,42\text{\AA}$, conforme mostra a Figura 7.

Figura 7. Distância entre esses retículos



Fonte : SOLDANO et al. 2010

Combinado com outros materiais, o grafeno abre novas perspectivas para obtenção de compósitos altamente resistentes e leves, os quais são utilizados, por exemplo, na construção de satélites e aviões. Também pode ser aplicado na produção de dispositivos de detecção de gás, onde a absorção da molécula de gás induz uma alteração na condutância elétrica do grafeno. Inspirado por este conceito, muitos eletrodoes baseados em grafeno têm sido desenvolvidos para a detecção de uma larga variedade de moléculas, tais como H_2O , NO_2 , CO e NH_3 (SHESHMANI, 2013; WEN, 2014).

1.7 Óxido de grafeno

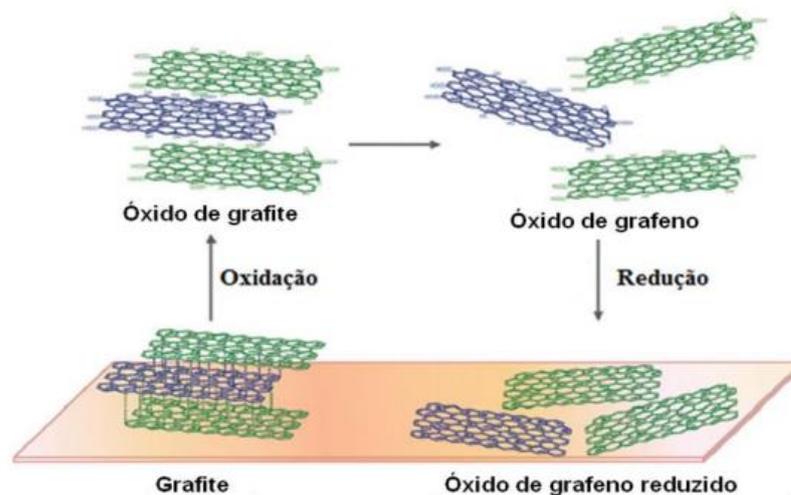
Óxido de grafeno (OG), que é quimicamente semelhante ao grafite oxidado, consiste em estruturas gráficas constituídas de uma camada de grafeno funcionalizada com grupos epóxi, hidroxila, carboxílicos e carbonila. É geralmente preparado pela oxidação de flocos de grafite, dando ao OG características de hidrofiliçidade, dispersibilidade e compatibilidade com diversas matrizes poliméricas (EDWARDS, 2013; NANDA, 2015; POTTS, 2011).

No entanto, a quantidade, tipo e localização dos grupos funcionais pode variar de acordo com as condições de obtenção, já que as propriedades do OG estão associados com a natureza dos grupos funcionais e a morfologia do óxido obtido, estas características dependem do grafite de partida e das condições de reação, tais como o tempo oxidação, a temperatura e dos agentes oxidantes, o que apresenta forte influência sobre a reatividade destes materiais (BOTAS, 2012; SHAMAILA, 2016). A introdução de grupos funcionais (tais como hidroxila e epóxi) resulta no aumento do espaçamento interlamelar, bem como na alteração da hibridação dos átomos de carbono oxidados, de sp^2 (planar) para sp^3 (tetraédrica); os níveis de oxidação variam com base no método de preparação e do tipo de grafite precursor. Estes grupos intercalados são responsáveis pela quebra das ligações de Van Der Waals e o efeito mais visível da oxidação é a mudança de cor de cinza para marrom (CISZEWSKI, 2014; GAO, 2015; MCALLISTER, 2007; SHAH, 2015).

1.8 Óxido de grafeno reduzido

O OGR é normalmente considerado como um tipo de grafeno quimicamente derivado e também pode ser denominado como grafeno funcionalizado, grafeno quimicamente modificado, grafeno quimicamente convertido ou grafeno reduzido (PEI; CHENG, 2012). A rota de obtenção do OGR a partir do grafite é apresentada na Figura 8 adaptada de CHUA, 2014.

Figura 8. Obtenção de OGR partindo do grafite: diferenças estruturais entre óxido de grafite e óxido de grafeno (OG).



Fonte : CHUA, 2014

A redução do GO é uma reação importante devido às similaridades entre o produto obtido, RGO, e o grafeno puro. O grafeno possui diversas propriedades que o tornam um material com potencial para revolucionar a tecnologia dos nossos dias. (SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E 2010). Assim, para pesquisadores que buscam aplicar o grafeno em larga escala, a redução do GO é um processo de grande interesse. (DREYER, D.R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C.W.; RUOFF, R.S 2010).

Para detecção de HPAs diversos nanomateriais podem ser utilizados, como é o caso do óxido de grafeno reduzido no qual a utilização do grafeno possui uma variedade de dispositivos, como: compósitos condutores térmicos e elétricos, eletrodos, eletrodos transparentes para displays e células solares, dentre muitas outras, destacando-se as propriedades excepcionais do grafeno, em especial a mobilidade eletrônica (ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B, 2010).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Métodos eletroquímico para a determinação de pireno em águas subterrâneas coletada em posto de revenda de combustíveis.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar os materiais através das técnicas de Espectroscopia de Infravermelho
- Estudar o comportamento eletroquímico do ECV/OGR /PIRENO;
- Otimizar o procedimento analítico tanto das condições da solução como) do equipamento;
- Avaliar possíveis interferências na resposta analítica;
- Validar a precisão e exatidão do eletrodo proposto;
- Aplicar os procedimentos otimizados à amostra real.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. As soluções foram preparadas utilizando-se água deionizada pelo sistema Milli-Q com resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$. Ácido clorídrico, pó de grafite, ácido sulfúrico, ácido bórico, ácido fosfórico, Nafion[®] e o HPA pireno (99%) foram obtidos da Sigma-Aldrich. Acetonitrila, ácido acético e hidróxido de sódio foram comprados da Merck. Sulfato de potássio e ferricianeto de potássio foram adquiridos da Merck. Permanganato de potássio foi obtido da CRQ e metanol da Labsynth. Para a eliminação da interferência do oxigênio nos experimentos eletroquímicos, as soluções utilizadas como eletrólito suporte foram saturadas com gás nitrogênio (White Martins, grau analítico 4.6).

3.2 Caracterizações e medidas eletroquímicas

Espectros de infravermelho do grafeno (OG) e óxido de grafeno reduzido (OGR) foram obtidos com o espectrômetro Shimadzu IR Prestige-21 na região de 400 a 4000 cm^{-1} , com amostras preparadas em pastilhas de KBr (1%).

Análises de DRX foram realizadas com difratômetro Bruker D8 Advance utilizando radiação Cu- K α no intervalo de ângulo (2θ entre 5 e 80°).

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos utilizando um potenciostato modelo PGSTAT 302 da Metrohm-Autolab. Carbono vítreo (area geometrica (Ageom) = 0,154 cm^2) e Ag|AgCl|KCl sat e platina, foram utilizados como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, respectivamente. As medidas de pH das soluções foram realizadas em um medidor de pH digital, modelo Q-400A da Quimis (Diadema - SP). As pesagens dos reagentes utilizados foram feitas numa balança analítica digital, modelo TE214S da Sartorius (Alemanha).

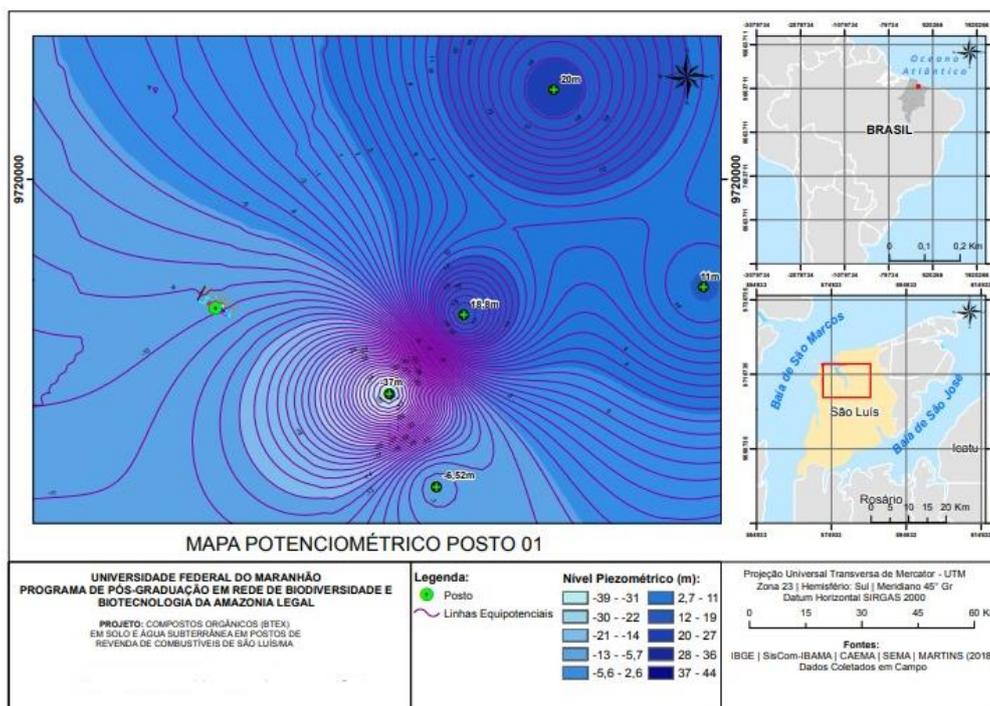
3.3 Limpeza das Vidrarias

Antes de cada experimento, os materiais de vidro foram imersos em solução sulfonítrica ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ v:v) e posteriormente lavados com água purificada.

3.4 Área de estudo e coleta da amostra

O posto revendedor de combustível escolhido para este estudo foi indicado pela SEMA de modo que a identidade do mesmo não fosse identificado no presente trabalho está localizado na região central de São Luís (Figura 9). As amostras de águas subterrâneas coletadas foram retiradas dos poços de monitoramento dos postos. 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 e armazenadas no refrigerador na temperatura de aproximadamente 4 °C, por um prazo máximo de 20 dias para a realização dos experimentos.

Figura 9. Mapa de localização da área de estudo



Fonte: Próprio autor

3.5 Equipamentos e materias

Os espectros de infravermelho foram registrados utilizando-se um espectrômetro Shimadzu IR Prestige-21 (Figura 10). Os epectros foram obtidos na região de 400 a 4000 cm^{-1} , para os NTCPM-COOH, para a nanopartícula Fe_2O_3 e para o composto NTCPM-COOH/ Fe_2O_3 . As amostras foram prensadas em pastilhas de KBr (1%).

Figura 10. Espectrofotômetro Shimadzu IR Prestige



Fonte: Próprio autor

As microestruturas dos materiais foram investigados pela técnica de microscopia de varredura eletrônica (MEV) a 15 kV dos NTCPM-COOH, Fe_2O_3 e para o compósito NTCPM-COOH/ Fe_2O_3 , a caracterização foi realizada em um equipamento TM 3030 PLUS TABLESTOP MICROSCOPE HITACHI (Figura 11).

Figura 11. Microscopio eletrônico de varredura Hitachi TM 3030

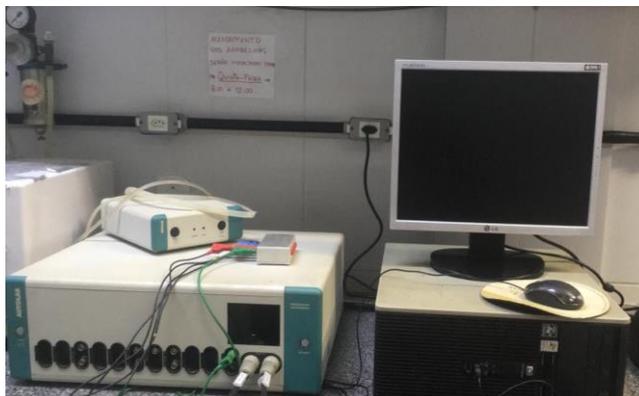


Fonte: Próprio autor

As determinações eletroquímicas foram realizadas utilizando-se um potenciostato modelo PGSTAT 12 da Metrohm-Autolab (Figura 12), acoplado a um computador, com auxílio do software GPS 1.10 para controle de potencial, aquisição e tratamentos de dados.

As respostas eletroquímicas de potenciais e correntes de pico foram obtidas pelas técnicas de voltametria cíclica (VC) e voltametria de pulso diferencial (VPD).

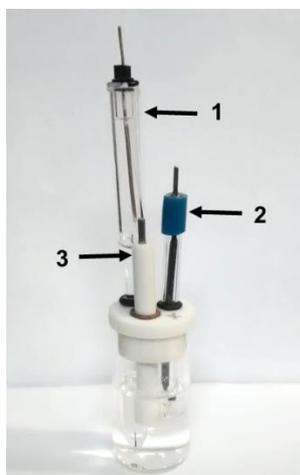
Figura 12. Potenciostato/galvanostato PGSTAT 12 da Metrohm-Autolab, utilizado para as medidas eletroquímicas



Fonte: Próprio autor

Para as medidas voltamétricas, foi utilizado uma célula convencional de três eletrodos, um eletrodo de carbono vítreo, $\text{Ag(s)}|\text{AgCl(s)}|\text{Cl}^-$ (KCl_{sat}) e platina, foram utilizados como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, respectivamente (Figura 13). O eletrólito de suporte utilizado foi tampão Britton – Robson $\text{pH} = 5,0$.

Figura 13. Célula eletroquímica para a realização das medidas eletroquímicas



Fonte: Próprio autor

1. Eletrodo de referência ($\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}_{\text{sat}}$)
2. Eletrodo auxiliar (Pt)
3. Eletrodo de trabalho (CV)

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

3.6 Preparo do eletrodo de trabalho modificado pelo óxido de grafeno reduzido

3.6.1 Síntese do óxido de grafeno

O óxido de grafite foi preparado a partir do pó de grafite, de acordo com o método proposto por Hummers e Offeman (1958) (HUMMERS JR, W. S.; OFFEMAN, R. E 1958). Inicialmente o pó de grafite foi tratado duas vezes com HCl 5%, depois filtrado, lavado abundantemente com água destilada e seco em estufa a 110 °C durante 24 h. Logo após, o pó de grafite (5 g) e H₂SO₄ concentrado (115 mL) foram misturados e agitados num banho de gelo, acrescentando-se gradativamente, com agitação e sob resfriamento a essa mistura, 15 g de KMnO₄. Após 40 minutos de agitação, adicionou-se lentamente água destilada (230 mL) produzindo um aumento de temperatura (98 °C). A temperatura foi mantida a 35 °C durante 30 min. Em seguida, a reação foi concluída pela adição de (700 mL) e solução de H₂O₂ a 30 % (50 mL). O material obtido foi filtrado à vácuo, lavado ininterruptamente com solução aquosa de HCl a 5 % até constatação de ausência de sulfato (reação com solução de BaCl₂). O produto obtido foi seco a 50 °C durante 24 h (DU, Q.; ZHENG, M.; ZHANG, L.; WANG, Y.; CHEN, J.; XUE, L.; DAI, W.; JI, G.; CAO, J.2010)

3.6.2 Obtenção do óxido de grafeno reduzido por hidrazina

Com a finalidade de obter do óxido de grafeno reduzido, procedeu-se da seguinte forma: 0,5 g do óxido de grafite foram adicionados em 170 mL de água deionizada. A mistura foi dispersa por sonicação durante 2 horas até obtenção de uma solução límpida. Em seguida, 450 mg de sulfato de hidrazina foram adicionados e a mistura foi aquecida a 80 °C e agitada por 24 h. A suspensão negra obtida foi filtrada e lavada duas vezes com 250 mL de água deionizada e 100 mL de acetona. O precipitado obtido foi seco a 40 °C durante 12 h (ROTETA, M.; et al., 2016).

3.6.3 Modificação do Eletrodo de Carbono Vítreo com o óxido de grafeno

Para a modificação do eletrodo de carbono vítreo preparou-se uma suspensão contendo uma concentração de 3 mg mL^{-1} óxido de grafeno reduzido em metanol e 0,5 % de Nafion. Antes da modificação, a superfície do eletrodo de carbono vítreo foi polida em feltro com alumina e, em seguida, lavado com água deionizada. Após a limpeza do eletrodo, uma alíquota de $10 \mu\text{L}$ da suspensão foi depositada diretamente na superfície do eletrodo, seco ao ar livre.

3.7 Avaliação da área eletroquimicamente ativa do eletrodo de carbono vítreo

A área ativa do eletrodo carbono vítreo foi avaliada através de experimentos de voltametria cíclica utilizando o sistema redox ferricianeto/ferrocianeto. A Figura 14 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos em solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ para o eletrodo sem modificação química e eletrodo modificado quimicamente com OGR. A área ativa do eletrodo foi determinada pela equação de Randles – Sevcik (PACIOS, M.; Valle, M.; BARTROLI, J.; ESPLANDIU, M. J 2008 ; GANESH, P. S.; SWAMY, B. E 2015).

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

Onde:

I_p = Corrente de pico (A)

n = número de elétrons envolvidos na reação

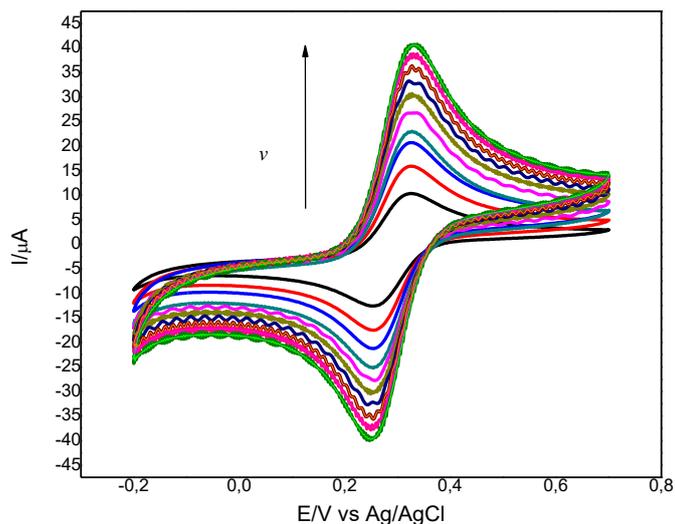
A = área ativa do eletrodo (cm^2)

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}).

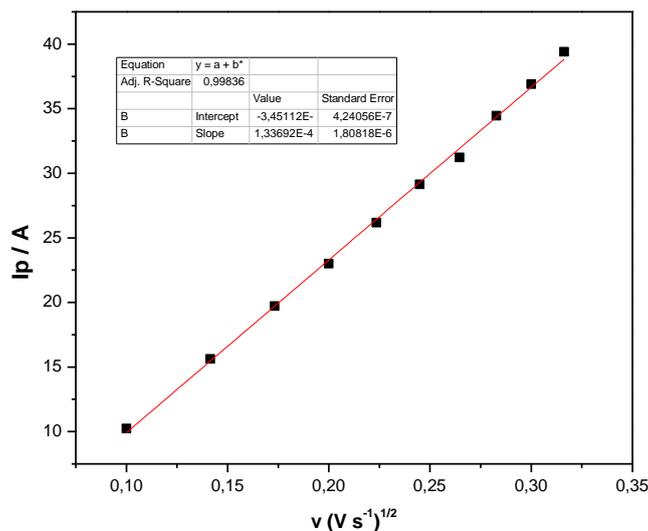
Figura 14. Voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varredura de potencial (0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09 e $0,1 \text{ V s}^{-1}$) para o sistema ferricianeto/ferrocianeto em uma solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em K_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: Próprio autor

Considerando $n = 1$, $D = 6,32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $C = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$, foi determinado o valor de A para a área eletroativa do eletrodo de carbono vítreo modificado com OGR. Mostrando que a modificação na superfície do eletrodo possibilitou um aumento na área ativa do eletrodo, sendo determinado o valor de $0,198 \text{ cm}^2$ para a área eletroativa do eletrodo de carbono vítreo com o óxido de grafeno reduzido.

Figura 15. Gráfico da dependência da corrente de pico anódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial para o sistema redox ferricianeto/ferrocianeto (Dados extraídos da Figura 14)



Fonte: Próprio autor

As correntes de pico catódicas e anódicas para os processos reversíveis mostraram uma relação linear com raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), de acordo com a figura 15, o que caracteriza um processo controlado por difusão de espécie eletroativa até a superfície do eletrodo.

3.8 Procedimento de medidas voltamétricas

Nas medidas voltamétricas, o eletrodo modificado recém preparado era introduzido na célula contendo um volume de 9,0 ml de tampão BR pH = 4 que era previamente desoxigenado e em seguida adicionada uma alíquota de 1,0 ml de amostra de água subterrânea *in natura*. Logo após, o potencial era varrido e o voltamograma era registrado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do óxido de grafeno (OG) e do óxido de grafeno reduzido (OGR)

4.1.1 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram empregados para a identificação de grupos funcionais presentes nos materiais sintetizados. A Figura 16 e na Tabela 1 apresenta os

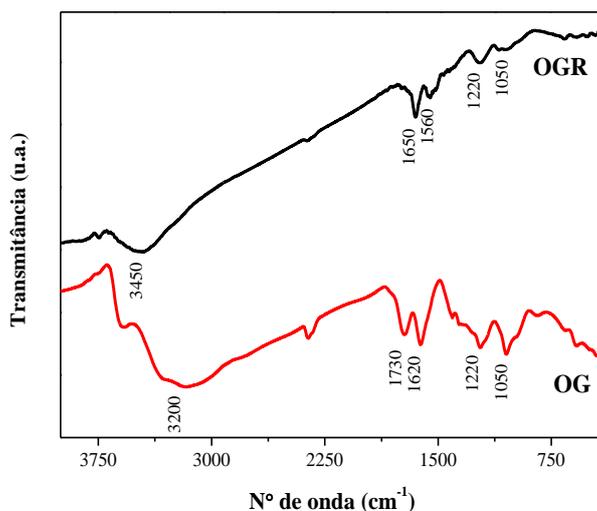
espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm^{-1} para óxido de grafeno (OG) e óxido de grafeno reduzido (OGR). O espectro obtido para o OG exibe uma série de bandas atribuídas a diferentes tipos de grupos funcionais oxigenados, resultantes do processo de oxidação. A presença destes grupos é confirmada em: 3200 cm^{-1} (relacionada a vibração de estiramento e deformação de O-H), 1730 cm^{-1} (vibração de estiramento C=O), 1220 cm^{-1} (vibração de estiramento C-OH) e 1050 cm^{-1} (vibração de estiramento C-O). A banda em 1620 cm^{-1} é atribuída à presença de H_2O adsorvido ou a domínios grafíticos não-oxidados correspondentes a ligações C=C de anéis benzênicos (SHEN, J.; et al., 2012).

Table 1 - Dados dos espectros de FTIR extraídos da Fig. 16

Amostra		
Atribuição		
GO	OGR	
3200	3450	$\nu(\text{OH})$
	-	H_2O absorvida
1730	-	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1620		
-	-	$\nu(\text{C}=\text{N})$
-	1560	Esqueleto rGO
-	-	Esqueleto Phen
1220	1220	$\nu(\text{C}-\text{OH})$
1050	1050	$\nu(\text{C}-\text{O})$

Fonte: próprio autor

Figura 16. Espectros de FTIR das amostras de OG e OGR



Fonte: Próprio autor

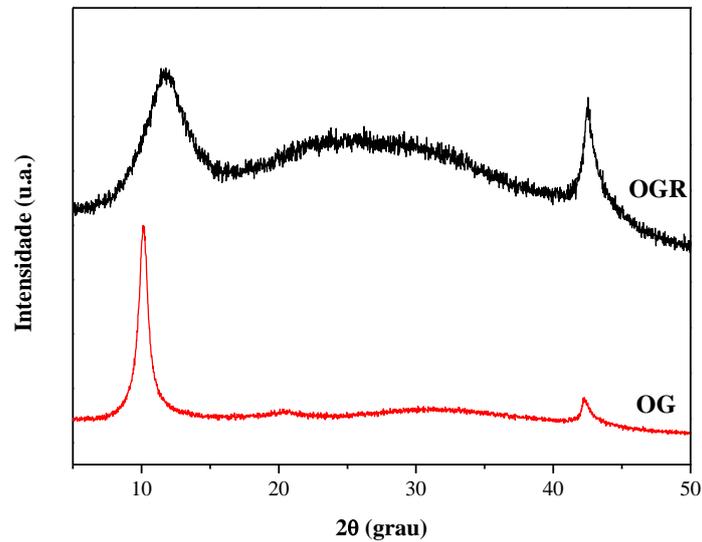
Para o OGR constata-se uma redução na intensidade das bandas conferido as vibrações de estiramento O-H e C-O, verificadas por volta de 3450 e 1050 cm^{-1} respectivamente. A banda em 1730 cm^{-1} desaparece indicando a retirada de C=O. Este resultado mostra que muitos grupos contendo oxigênio foram removidos e confirma o sucesso da redução do óxido de grafeno (LI; YANG, 2014). Além do mais, é analisado a formação de uma nova banda a 1560 cm^{-1} equivalente as vibrações de estrutura do OGR, o que relaciona-se com infromação precedente de Satheesh e Jayavel (2013). (SATHEESH, K.; JAYAVEL, R. 2013.)

4.1.2 Difração de raios X

Análises de difração de raio x foram utilizadas para investigar as fase e a estrutura dos materiais sintetizados (Figura 17). Os difratogramas obtidos para o óxido de grafeno apresentou picos de difração em 10,12° e 42,26° que correspondem as reflexões (002) e (10) do OG, respectivamente. Para o OGR foi observado um deslocamento dos picos

para valores mais positivos (11,70° e 42, 56°), sendo este resultado semelhante ao de trabalhos anteriores (STOBINSKI, L. et al. 2014).

Figura 17. Difratogramas das espécies OG, OGR



Fonte: Próprio autor

Segundo os difratogramas obtidos para o GO e OGR, as distâncias interlamelares e o tamanho dos cristais foram calculados aplicado, respectivamente, a lei de Bragg (Eq. 1) e a equação de Scherrer (Eq. 2) aplicadas a reflexão (002) (BRAGG, W. L. 1949.; SCHERRER, P. 1918.)

(Eq. 1)

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

(Eq. 2)

$$C = \frac{0,9\lambda}{\beta\cos\theta}$$

Correspondendo d_{002} a distância interlamelar, λ o comprimento de onda da radiação de Cu ($0,154 \text{ nm}$), C o tamanho do cristal, β a largura do pico em radianos e θ o ângulo de Bragg no plano referente ao pico. O número médio de lâminas por cristal foi obtido dividindo a equação (1) pela equação (2) (STOBINSKI et al., 2014):

$$\frac{C}{d} \approx N \text{ (n}^\circ \text{ de camadas)}$$

Table 2 - Parâmetros estruturais do OG e OGR, obtidos dos difratogramas de raios X

Amostr a	2θ (°)	Meia altura pico (°)	C (nm)	d_{002} (nm)	N
GO	10,12	3,31	8,81	0,87	10-11
OGR	11,70	0,91	2,41	0,75	3-4

Fonte: Próprio autor

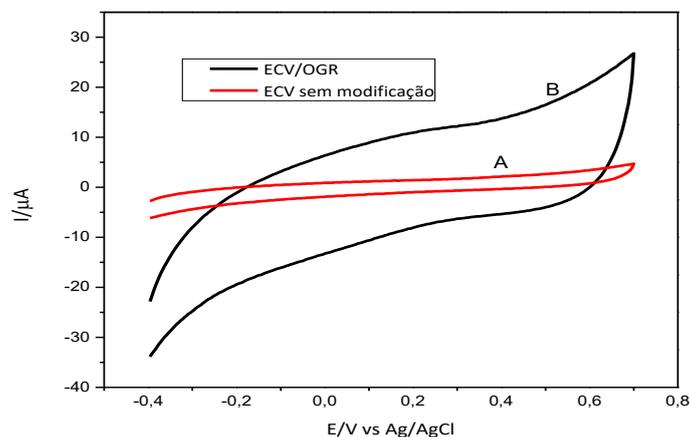
De acordo com a Tabela 2 as distâncias interlamelares calculadas para as amostras de GO e OGR foram, respectivamente, $0,87$ e $0,75 \text{ nm}$, que são valores maiores, quando comparados ao grafite ($0,335 \text{ nm}$). O aumento da distância entre as camadas observado no óxido de grafite e no óxido de grafeno reduzido em relação ao grafite, é atribuído a presença de grupos funcionais oxigenados, defeitos estruturais e à presença de moléculas de água intercaladas (ALEKSANDRZAK, 2017). É importante ressaltar que estes valores são apenas estimativas. Alguns fatores, entretanto, como a técnica de preparação da amostra e as limitações da equação de Scherrer podem interferir nos resultados.

4.2 Comportamento eletroquímico do ECV/OGR

Os voltamogramas cíclicos na Figura 18 mostram o comportamento do eletrodo de carbono vítreo (ECV) sem a modificação (curva A) e modificado com OGR (curva B), registrados entre $-0,4$ e $0,7 \text{ V}$ em solução tampão BR, pH 2,5. Nenhum processo redox foi

observado com ambos os eletrodos , tanto o modificado como o não modificado embora o eletrodo modificado tenha apresentado um alargamento pronunciado de corrente atribuido a incorporação da nanopartícula modificadora OGR na superfície do eletrodo.

Figura 18. Voltamogramas ciclicos do ECV (A) sem modificação e modificado com OGR (B)

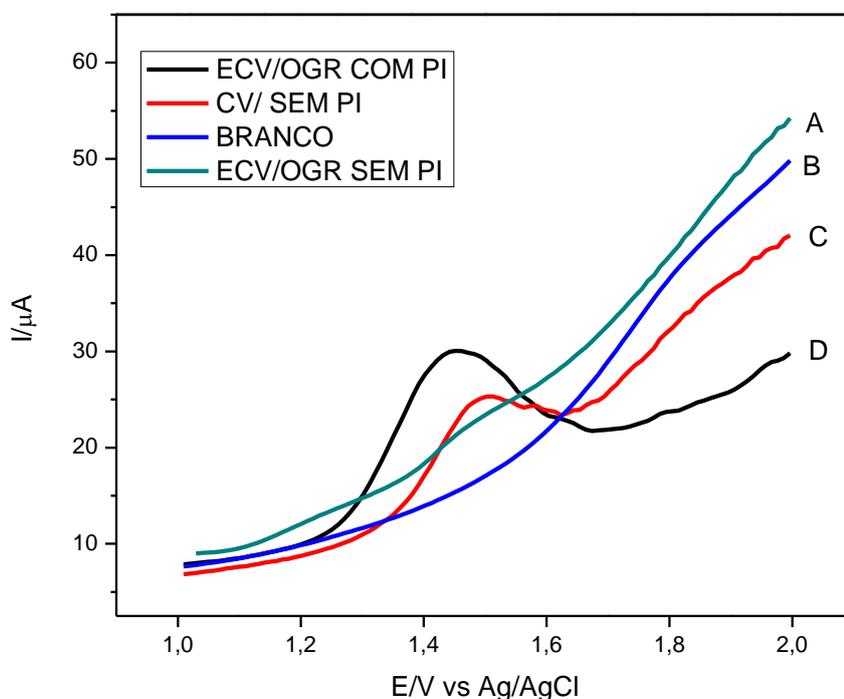


Fonte: Próprio autor

4.3 Comportamento eletroquímico do pireno

A Figura 19 apresenta voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o eletrodo CV sem modificação química e modificado com OGR na ausência e na presença de $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de pireno. Esse estudo foi realizado na faixa de potencial entre 1,0 a 2,0 V vs Ag/AgCl em tampão BR (pH 2,5), em cuja faixa de potencial está incluído o pico voltamétrico do analito PI, em torno de 1,45 V.

Figura 19. Figura 19. Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão BR (0,1 mol L⁻¹, pH 2,5); amplitude: 70 mV; velocidade: 50 mV s⁻¹. (A) ECV/OGR na ausência do analito;(B) ECV sem modificação na ausência de pireno; (C) ECV sem modificação na presença de



Fonte: Próprio autor

Conforme esperado, na ausência do analito (Figura 19 A e Figura 19 B) não foram observados picos voltamétricos, o que indica que não ocorre transferência de elétrons através da interface eletrodo-eletrólito, portanto, as correntes observadas são de natureza puramente capacitiva.

Table 3 - Correntes de pico e potenciais de pico voltamétrico do analito PI.

	I_p (μA)	E_p (V)
ECV	25	1,5
ECV/OGR	30	1,4

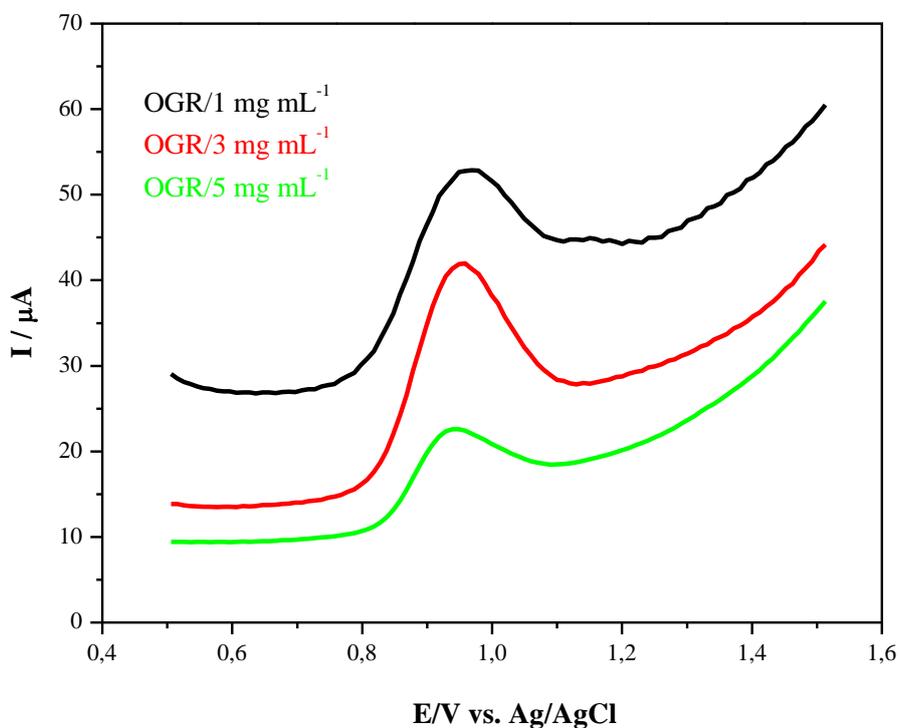
Fonte: próprio autor

De acordo com a tabela 3 na presença do pireno, os voltamogramas exibiram picos de oxidação bem definidos em torno de 1,35 e 1,5 V para o ECV/OGR e ECV, respectivamente. As correntes de pico obtidas foram de 30 μA para o /ECV e 25 μA para o ECV. Observa-se que além de aumentar a corrente do pico de oxidação do pireno, a modificação com ECV/OGR promoveu um deslocamento do pico para um potencial menos positivo. Estes resultados sugerem que melhora a transferência de carga entre o eletrodo e o pireno.

A partir dos resultados obtidos justifica-se a utilização do ECV/OGR para a determinação de PI, tendo em vista, que o eletrodo quimicamente modificado apresentou maior sensibilidade. No eletrodo não modificado a oxidação de pireno apresenta uma cinética de transferência de elétrons mais lenta, em comparação com o eletrodo modificado. O comportamento eletroquímico observado é semelhante ao do complexo níquel(II)-bis(1,10-fenantrolina) suportado em óxido de grafeno reduzido para a eletro-oxidação de etanol onde mostraram que o compósito OGR/Ni(II)(Phen)₂ aumenta significativamente a atividade catalítica (SANTOS, J. R.; et al., 2019).

A Figura 20 mostra o efeito da concentração de OGR na resposta eletroquímica do pireno. Foram avaliadas as concentrações de 1, 3 e 5 mg mL^{-1} de OGR. O objetivo desse estudo foi obter a concentração de OGR que proporcionasse a melhor resposta eletroanalítica. A melhor resposta voltamétrica foi observada para a concentração 3 mg mL^{-1} de OGR. Assim os experimentos posteriores foram realizados utilizando-se essa concentração.

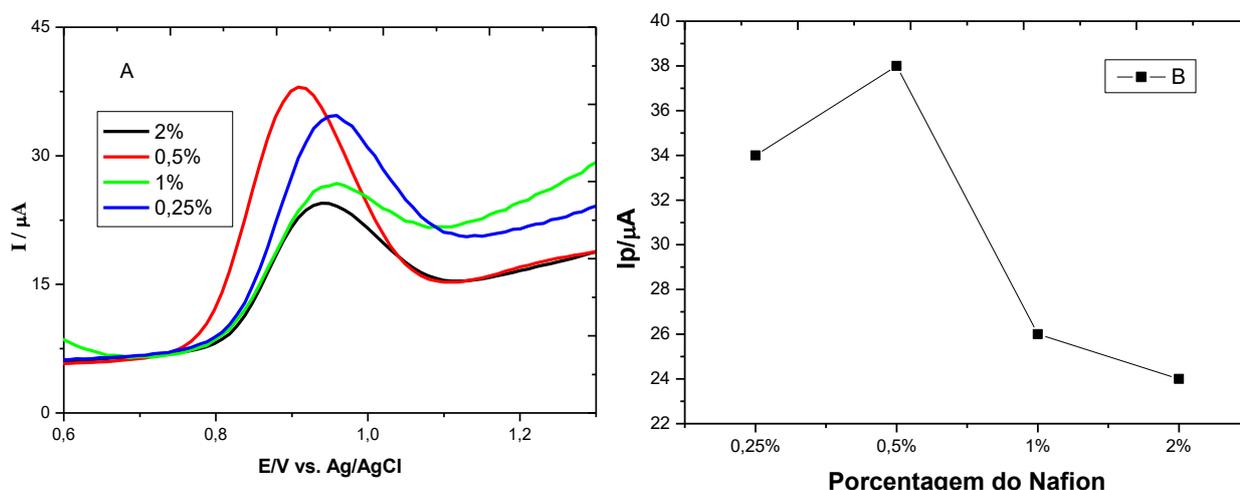
Figura 20. Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão BR ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5); amplitude: 70 mV; velocidade: 50 mV s^{-1} . ECV/OGR na presença de $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de pireno



Fonte: próprio autor.

Também foi avaliada a influência do percentual de nafion utilizado na preparação do eletrodo modificado com (OGR) para tanto, testou-se diferentes porcentagens do nafion (0.1, 0,25, 0,5, 1,0 e 2,0%) com a concentração de óxido de grafeno reduzido já fixada em 3 mg mL^{-1} . Na Figura 21, percebe-se que a porcentagem de 0,5% foi a que apresentou maior corrente e melhor resolução voltamétrica.

Figura 21. Voltamogramas de pulso diferencial do ECV/OGR com diferentes percentuais de Nafion (0,25, 0,5, 1,0 e 2,0%) obtidos em Tampão BR ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5) na presença de PI $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Amplitude: 70 mV; velocidade: 50 mV s^{-1} .



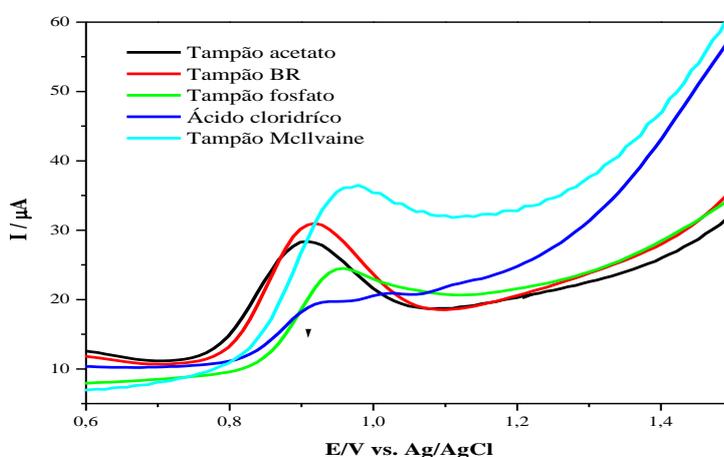
Fonte: próprio autor.

4.4 Otimização dos parâmetros

4.4.1 Influência do Eletrólito Suporte

A influência da natureza do eletrólito sobre o sinal analítico de PI foi avaliada em cinco soluções eletrolíticas diferentes: tampão BR, tampão McIlvaine, ácido sulfúrico e ácido clorídrico, conforme mostra a Figura 22.

Figura 22. Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o ECV/OGR na presença de PI ($4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em diferentes eletrólitos (tampão BR, tampão McIlvaine, ácido sulfúrico e ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,5). Amplitude: 70 mV; velocidade: 50 mV s^{-1} .



Fonte: próprio autor.

As correntes de pico referentes à oxidação de PI em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,5) para os diferentes tipos de eletrólitos, são apresentadas na Tabela 4. Como pode ser observado, o melhor sinal analítico para a oxidação do analito PI foi obtido em tampão BR. Esse comportamento pode estar associado à maior facilidade dos íons se difundirem através da superfície do filme de OGR em comparação com os íons dos outros eletrólitos estudados. Este eletrólito (tampão BR), portanto, foi escolhido e usado em todos os experimentos subsequentes.

Table 4 - Influência dos eletrólitos sobre a resposta analítica do eletrodo para o pireno

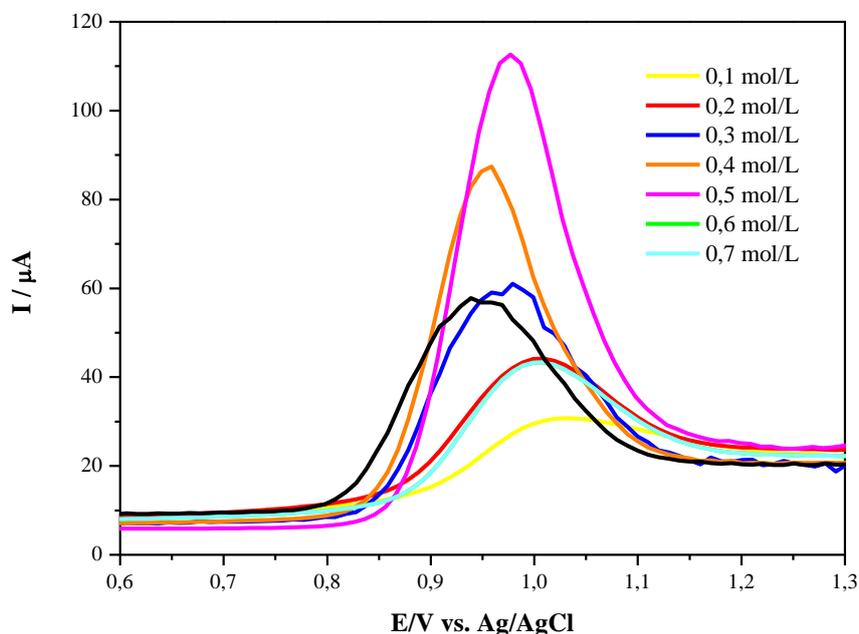
Eletrólito	Tampão McIlvaine	Tampão BR	Tampão Fosfato	Ácido Clorídrico	Tampão Acetato
Ip / μA	15,67996	16,2343	9,859367	3,563626	13,30421

Fonte: próprio autor.

4.4.2 Influência da Concentração do Eletrólito Suporte

Após a escolha do melhor eletrólito suporte, realizou-se um estudo de diferentes concentrações do tampão BR, conforme visto na Figura 23. Foram testadas as concentrações 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 mol L^{-1} (pH 2,5) na presença de $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de PI.

Figura 23. Voltamogramas de pulso diferencial do ECV/OGR na presença de PI $4,76 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ obtidos em diferentes concentrações do Tampão BR (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 mol L⁻¹); Amplitude: 70 mV; velocidade: 50 mV s⁻¹



Fonte: próprio autor.

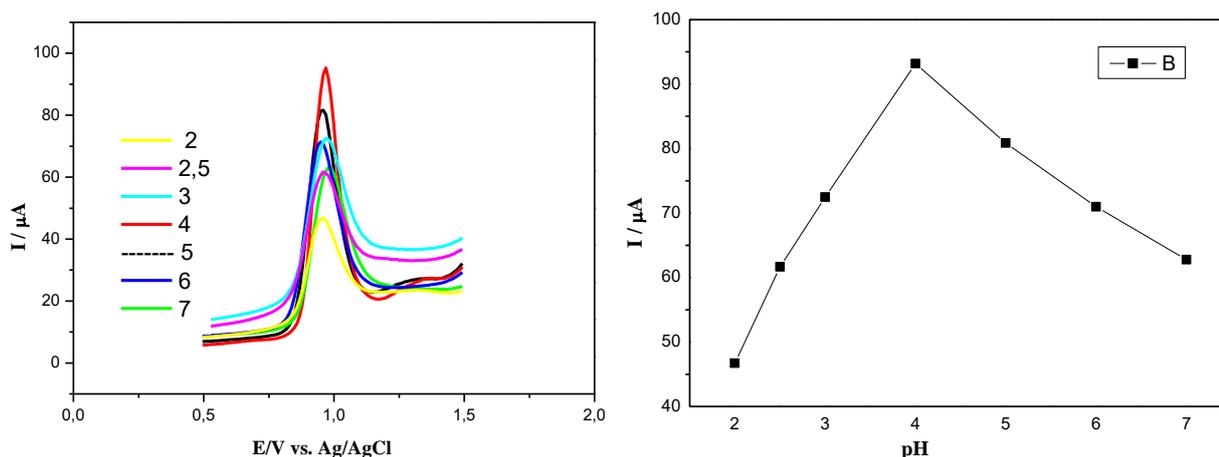
Analisando a Figura 23, verifica-se um significativo aumento da corrente na concentração 0,5 mol L⁻¹ do tampão BR. Nas concentrações 0,6 e 0,7 mol L⁻¹ houve uma diminuição nas correntes de pico durante a oxidação do analito. Por apresentar maior sensibilidade (maior corrente) a concentração de 0,5 mol L⁻¹ foi escolhida e usada nos demais experimentos.

4.4.3 Influência do pH

O pH do eletrólito suporte desempenha um papel fundamental na determinação eletroquímica de moléculas eletroativas, pois grande parte dos processos redox ocorridos na superfície do eletrodo sofrem forte influência do pH no meio (ALVES, I. C. B., SANTOS, J.R. et al., 2019). Portanto, é necessário estudar o efeito do pH da solução tampão na detecção de analitos no eletrodo modificado. Seguindo esta linha de raciocínio, a influência do pH na resposta voltamétrica do PI foi investigada por voltametria de pulso

diferencial, em solução tampão BR $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na faixa de pH de 3,0 a 7,0 contendo $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de PI (Figura 24).

Figura 24. Voltamogramas de pulso diferencial do ECV/OGR, gráfico da dependência da corrente de pico com a concentração hidrogeniônica do tampão na presença de $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de pireno, Amplitude: 70 mV ; velocidade: 50 mV s^{-1} , variação do pH (2 a 7).



Fonte: próprio autor.

A variação do pH mostrou que a corrente máxima foi obtida em pH 4,0, como pode ser visto na Figura 24. Os resultados deixaram evidente que a densidade de corrente de pico diminui com o aumento do pH. Com este resultado, o valor de pH igual a 4 foi escolhido como melhor valor e usado nos demais experimentos.

A relação potencial de pico versus pH, são proporcionais ao número de prótons envolvidos no processo redox, indicando que o número de prótons é igual ao número de elétrons envolvidos no processo redox de acordo com a método proposto por Laviron, I_{pa} é a intensidade de corrente de pico, F a constante de Faraday, e Q a área do eletrodo determinada pela equação. (Laviron, E. 1979).

$$I_{pa} = \frac{NFQ}{4RT}$$

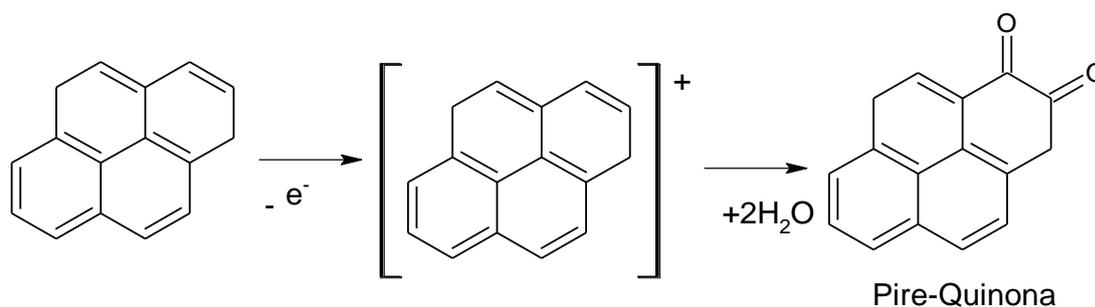
O número de elétrons transferidos como sendo igual $n=1$, foi determinado pela largura da meia altura do pico de oxidação do PI, sendo que esta reação eletroquímica envolve a transferência de um elétron (BRETT, C. M; BRETT, A.M.O, 1993). A medida

que o cátion radical é inicialmente formado serão solvatados 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, formando como produto final a acenaftenoquinona de acordo com a reação (LOPES, WILSON A.; ANDRADE, JB, 1996; R.E. SIODA, B. FRANKOWSKA; 2008; KLINGLER, R. J.; KOCHI, J. K.; J.1981).

Estas observações estão de acordo com a literatura (AHAMMAD, A. J.; et al 2011), que descreve processos de oxidação irreversíveis para PI, com transferência de um próton e um elétron. Com base nesses resultados, o provável mecanismo de reação são propostos na figura 25. Para a maioria dos derivados do pireno, o mecanismo predominante consiste na formação de um cátion radical, como estágio primário da reação:

$AH - e^- \rightarrow [AH]^+$, onde AH é o substrato e $[AH]^+$ é o cátion radical (RES, B. F 2004).

Figura 25. Processo redox do PI



Fonte: próprio autor.

4.5 Parâmetros Voltamétricos

No desenvolvimento de métodos eletroanalíticos faz-se necessário a otimização dos parâmetros que possam influenciar na resposta analítica, a fim de se obter o melhor sinal analítico, principalmente, a medida das correntes de pico (I_p). Dessa forma, diferentes amplitudes (0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09 e 0,1 V) e velocidades de varredura (0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09 e 0,1 $mV s^{-1}$)

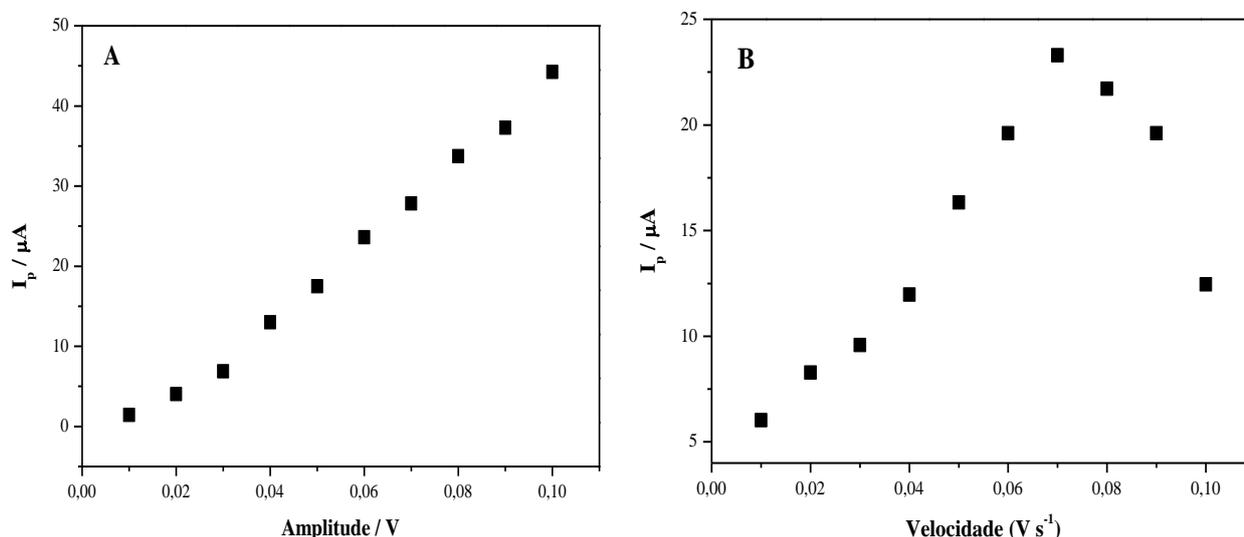
foram estudados. As faixas de estudo e as melhores condições obtidas são mostradas na Tabela 5 e Figura 26.

Table 5 - Parâmetros avaliados e melhores condições obtidas para detecção do pireno

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

Fonte: próprio autor.

Figura 26. (A) Gráfico de I_p em função da amplitude para o pico de oxidação do PI (valores de amplitude de pulso de 0,01 a 0,1 V e velocidade de varredura igual a $0,07 \text{ mVs}^{-1}$). **Figura 26** (B) Gráfico de I_p em função da velocidade de varredura para o pico de oxidação



Fonte: próprio autor.

Optou-se por trabalhar com a velocidade de $0,07 \text{ mV s}^{-1}$, pois esta proporcionou melhor sensibilidade e melhor resolução dos voltamogramas. No estudo da amplitude, observou-se um crescimento linear da corrente de pico, entretanto optou-se em utilizar uma amplitude de igual a $0,07 \text{ V}$ porque apresentou melhor resolução.

Na tabela 6 apresenta os parâmetros operacionais utilizando a técnica voltametria de pulso diferencial.

Table 6 - Tabela resumo dos parâmetros

CONCENTRAÇÃO DE OGR	3 mg mL^{-1}
---------------------	------------------------

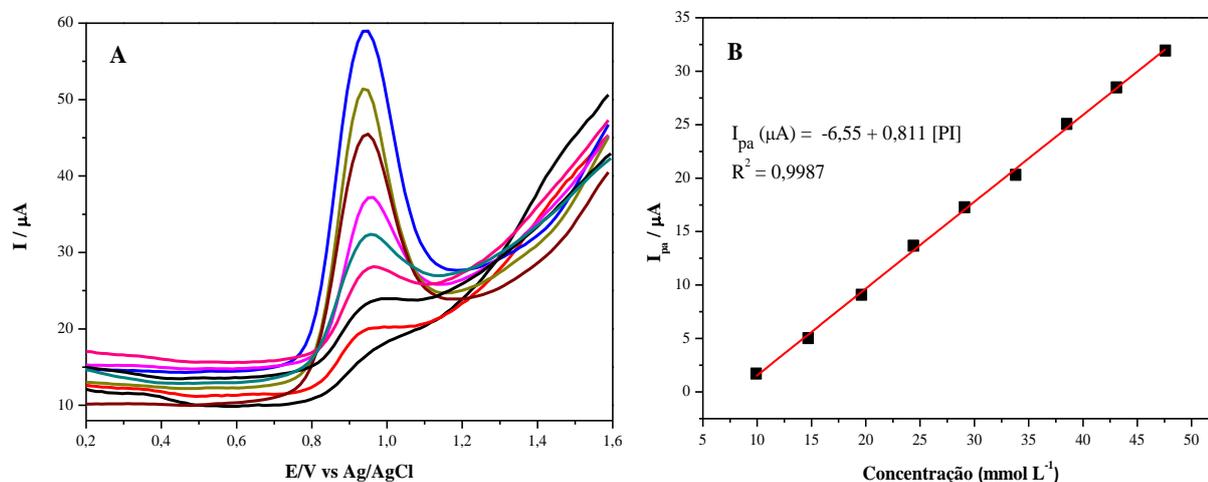
PORCENTAGEM DE NAFION	0,5%
INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO SUPORTE	BR
CONCENTRAÇÃO DO ELETRÓLITO SUPORTE	0,5 mol L ⁻¹
INFLUÊNCIA DO PH	4
AMPLITUDE (V)	0,07 V
VELOCIDADE DE VARREDURA (mV S ⁻¹)	0,07 V

Fonte: próprio autor.

4.6 Curvas analíticas para análise do pireno (PI)

Avaliadas as melhores condições analíticas para detecção e quantificação do PI, a relação entre a corrente de pico de oxidação e a concentração deste analito foi usada para construir curvas analíticas para diferentes concentrações. A Figura 27A mostra os voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o PI em diferentes concentrações em solução tampão BR 0,5 mol L⁻¹ (pH 4,0). A Figura 27B mostra a relação linear entre I_{pa} e as concentrações do analito, dada pela seguinte equação da reta $I_{pa} (\mu A) = 6,55 E + 0,811 E [PI]$, $R^2 = 0,9987$. Para a oxidação de PI obteve-se um limite de detecção (LD) de $5,6 \times 10^{-08}$, e um limite de quantificação (LQ) de $1,8 \times 10^{-07}$. Os limites de detecção e quantificação foram determinados usando a relação $3s/\text{coeficiente angular}$ e $10s/\text{coeficiente angular}$, respectivamente, de acordo com as recomendações da IUPAC (MEDEIROS, R. A.; CARVALHO, A. E.; FILHO, R. C. R.; FILHO, O. F.; 2008) onde s é o desvio padrão dos valores médios das correntes obtidas com 10 voltamogramas do branco.

Figura 27. Voltamogramas de pulso diferencial com eletrodo de OGR/ECV com parâmetros otimizados para determinação de pireno: $9,901 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $1,47 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $1,96 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $2,44 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $3,38 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $4,31 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ Inserção : Curva analítica do PI em solução tampão BR, pH 4.



Fonte: próprio autor.

4.7 Comparação do eletrodo eletroquímico proposto com outros da literatura

Table 7 - Mostra os resultados obtidos para o LD de alguns trabalhos encontrados na literatura.

Eletrodo	Eletrólito	Analito	Técnica	LD (mol L^{-1})	R^2	Ref.
ECV/OGR	Tampão BR $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,0)	Pireno	DPV	$5,6 \times 10^{-08}$	0,998	Este trabalho
ECV	Tampão acetato (pH 7,0)	Benzopireno o Fluoranteno	DPV	$0,2 \times 10^{-6}$ $0,3 \times 10^{-6}$ $0,4 \times 10^{-6}$	0,996 0,995 0,992	GERMAN, D (2012)
PPyox/Ag-AuNPs/GCE	Tampão Fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6)	Antraceno	SWV	$1,7 \times 10^{-7}$	0,991	SOUZA, L. A 2003
Eletrodo de pasta de carbono	H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	Naftaleno, fluoreno e antraceno	SWV	$1,2; 6,4 \text{ e } 1,2 \times 10^{-6}$	-	COSTA, D.J.E 2017

Fonte: próprio autor.

O limite de detecção calculado para o eletrodo ECV/OGR, conforme descrito na parte experimental forneceu o valor de $5,6 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ sendo da mesma ordem de grandeza de outros métodos, conforme visto na tabela acima.

4.8 Estudo de interferentes

Com o objetivo de estudar a seletividade do presente eletrodo, alguns possíveis interferentes foram estudados. Os experimentos foram realizados nas condições experimentais otimizadas, contendo o analito estudado pireno e os interferentes. Por estarem presentes em águas naturais as espécies, antraceno, naftaleno, bezeno e xileno (Feng et al., 2014), foram escolhidas para avaliação da interferência sobre o analito em estudo. Os experimentos foram realizados em uma solução tampão BR de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,0), no intervalo potencial 0,5 à 1,5 v contendo $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do pireno. Os valores apresentados na Tabela I, mostram que a recuperação para as espécies estudadas na solução contendo o pireno variou entre 99,8 e 99,9% (LUZ, R.C S. 2007). Este estudo mostrou que os interferentes não apresentaram nenhuma interferência na determinação de pireno nestas condições.

Table 8 - Valores de recuperação obtidos com o eletrodo desenvolvido, para soluções de PI contendo espécies antraceno, naftaleno, bezeno e xileno na concentração $1,47 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $4,47 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ tampão BR de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,0), no intervalo potencial 0,4 à 1,3 v; Amplitude: 70 mV; velocidade: 70 mV s^{-1}

Espécies interferentes	[PI] adicionado (mol L^{-1})	[PI] encontrado (mol L^{-1})	Recuperação %
Antraceno	$1,47 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$1,45 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	99,8
	$2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$2,93 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	
	$3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$3,87 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	
	$4,47 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$4,46 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	
Naftaleno	$1,47 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$1,43 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	99,7
	$2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$2,92 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	
	$3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$3,86 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	
	$4,47 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$4,46 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	
Benzeno	$1,47 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$1,43 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	99,7
	$2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$2,92 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	
	$3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$3,86 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	

	$4,47 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$4,46 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	
Xileno	$1,47 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$1,46 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	99,9
	$2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$2,92 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	
	$3,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$3,86 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	
	$4,47 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$4,46 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	

Fonte: próprio autor.

4.9 Repetibilidade e reprodutibilidade do ECV/OGR

Sob as condições otimizadas, realizou-se o estudo da repetibilidade, avaliando-se dez medidas sucessivas de PI $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pela a técnica de DPV, com o eletrodo modificado, ECV/OGR. A partir das medidas de correntes de pico (I_p), obteve-se uma repetibilidade de 7,01 % pireno. As medidas de precisão intermediária foram realizadas no período de duas semanas, avaliando-se a corrente de pico obtida nos voltamogramas, obteve-se assim uma reprodutibilidade na resposta analítica do eletrodo de 1,57%. Estes resultados indicam que o eletrodo tem uma excelente repetibilidade e estabilidade a longo prazo, tornando-o atraente para a fabricação como eletrodo químico na análise desse analito.

Table 9 - Coeficientes de variação (precisão) das medidas eletroanalíticas do eletrodo

	Repetibilidade	Reprodutibilidade
PI	7,01 %	1,57%

Fonte: próprio autor.

4.10 Parâmetros analíticos e aplicação em amostra real

A Tabela 10 mostra a aplicação do eletrodo em amostra real, realizada por determinação de PI, em amostras de água de um determinado posto de combustível localizado na região central de São Luís. A determinação foi realizada pelo método do enriquecimento, por voltametria de pulso diferencial. Como não foi observado sinal analítico do pireno na amostra, esta foi enriquecida com uma concentração conhecida do

analito. Conforme mostrado na Tabela 10, a recuperação média de 5 determinações de pireno na amostra de água foi de 101,3 %.

Table 10 - Recuperação média de amostras de PI em amostras reais (n=5)

Amostra	Adicionada (mol L ⁻¹)	Encontrada (mol L ⁻¹)	% Recuperação
PI	1,47 x 10 ⁻⁵	1,49 x 10 ⁻⁵	101,3%.

Fonte: próprio autor.

5. CONCLUSÃO

Tendo em vista os estudos realizados através da técnica de voltametria de pulso diferencial, foi observado que a resposta do eletrodo de carbono vítreo (ECV) modificado com óxido de grafeno reduzido quando comparada ao eletrodo não modificado, para a oxidação dos analitos, apresentou um aumento significativo nas correntes de pico indicando maior sensibilidade, ou seja, uma melhor atividade eletrocalítica deste eletrodo na determinação dos mesmos.

A investigação do efeito do pH's sobre o sinal analítico do eletrodo mostrou que a obtenção da máxima sensibilidade na determinação do PI foi no pH 4,0. Os testes de detecção dos analitos sobre o eletrodo ECV/OGR mostraram que a resposta de corrente foi mais intensa em solução tampão BR 0,5 mol L⁻¹ (pH 4,0).

As correntes de pico de oxidação de PI exibiram um crescimento linear com o aumento da concentração de PI, apresentando um limite de detecção baixo o suficiente para a aplicação analítica e vantagens quando comparado com outros trabalhos da literatura, comprovando a possível utilização desse material como eletrodo para a análise de PI.

A repetibilidade e a reprodutibilidade do eletrodo proposto, avaliadas em termos de desvio padrão relativo, apresentaram valores bastante satisfatórios.

O teste de recuperação foi realizado através da adição do analito. Após a adição de quantidades conhecidas obteve-se os valores de recuperação onde os mesmos estavam dentro da faixa dos testes de recuperação de 103%. Para a técnica de voltametria de pulso diferencial foram realizadas variações de velocidade de varredura do potencial, amplitude de pulso e tempo de duração do pulso, onde a velocidade de varredura de 0,07 V s⁻¹, amplitude de pulso 0,7 V apresentaram melhor resposta em termos de corrente de pico e perfis voltamétricos.

Dessa forma, considerando a simplicidade e baixo custo, o eletrodo eletroquímico proposto apresenta-se como uma alternativa viável para a determinação do PI em amostras reais de água subterrânea. Trabalhar encima dos obeitivos .

6. REFERÊNCIAS

1. ALEKSANDRZAK, M.; KUKULKA, W.; MIJOWSKA, E. Graphitic carbon nitride/graphene oxide/reduced graphene oxide nanocomposites for photoluminescence and photocatalysis. *Applied Surface Science*, v. 398, p. 56-62, 2017.
2. AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). *Panorama da Qualidade das Águas 429 Subterrâneas no Brasil*. Brasília, 2005. Disponível em: Acesso em: 28 Fev. **2019**.
3. ALDO J. G. ZARBIN; MARCELA M. OLIVEIRA, *Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis?* Química Nova vol.36 no.10 **2013**.
4. ALCIDES, G. P. C. MACIEL; SOBREIRA, D. E. L. S.; PACHECO, G. A. G.; PONTES, L. F. M.; SILVA, P. L.; SILVA, G. SANTOS; Contaminação do subsolo por hidrocarbonetos do petróleo. *Ciências exatas e tecnológicas Maceió* v. 3 n.1 p. 57-64 2015.
5. AHAMMAD, A. J.; RAHMAN, M., XU, G.; KIM, S.; LEE, J. J.; *Highly sensitive and simultaneous determination of hydroquinone and catechol at poly(thionine) modified glassy carbon electrode*. *Electrochim. Acta*, 56, 5266-5271. **2011**.
6. ALVES, I. C. B., SANTOS, J.R., VIÉGAS, D., MARQUES, E., LACERDA, C., ZHANG, L., ZHANG, J., MARQUES, A. **2019**. *Nanoparticles of Fe₂O₃ and Co₃O₄ as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction in acid medium*. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.00, n. 00, pp. 1-10.
7. ALEGRETTI, A. P.; THIESEN, F. V.; MACIEL, G. P. *Analytical method for evaluation of exposure to benzene, toluene, xylene in blood by gas chromatography preceded by solid phase microextraction*. *Journal of Chromatography B*, v. 809, p. 183–187, **2004**.
8. ALMEIDA JR1, GRAVATO C, GUILHERMINO L. *Challenges in assessing the toxic effects of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine organisms: A case study on the*

acute toxicity of pyrene to the European seabass (Dicentrarchus labrax L.). Chemosphere 86, 926-937. **2012**

9. ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chem. Rev.*, v.110, p.132-145. **2010**.

10. BETTIN, S.M.; FRANCO D,W. *Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em aguardentes. Cienc Tecnol Aliment*, 25(2):234-8. **2005**

11. BRETT, C. M; BRETT, A.M.O, *Electrochemistry: principles, methods, and applications. Oxford: Oxford university press*, **1993**.

12. BRAGG, W. L. **The Crystalline State. London: Bell**, 1949.

13. BROMAN, D.; COLMSJÖ, A.; GANNING, B.; Näf, C.; ZEBÜHR, Y.; ÖSTMAN, C. 'Fingerprinting' petroleum hydrocarbons in bottom sediment, plankton, and sediment trap collected seston. *Marine Pollution Bulletin*, 18(7): 380-388, **1987**.

14. BOTAS, C. et al. *The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. Carbon*, v. 50, n. 1, p. 275–282, **2012**.

15. CAMARGO, MCR.; TOLEDO MCF. *Avaliação da contaminação de diferentes grupos de alimentos por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Braz J Food Technol* **2002a**; 5:19-26.

16. CARUSO, F. S. M; ALABURDA, Janete. Polycyclic aromatic hydrocarbons - benzo(a)pyrene: a review. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, 67(1):1-27, 2008.

17. CISZEWSKI, M.; MIANOWSKI, A. Capacitive behavior of highly-oxidized graphite. *Materials Science-Poland*, v. 32, n. 3, p. 307–314, 2014.

18. COMMITTEE, A.M. *Analys*, 112, 199. **1987**.

19. COSTA, D.J.E *determinação voltamétrica de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e de aminas biogênicas em alimentos; João Pessoa PB Brasil* **2017**.

20. CUSTANCE, S.R.; MCCAWE, P.A.; KOPF, A.C.; SULLIVAN, M.J. *Environmental fate of the chemical mixtures: crude oil, jp-5, mineral spirits, and diesel fuel. J. Soil Contam.*, 1:379-386, **1992**.
21. CHUA, C. K.; PUMERA, M. *Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. Chemical Society reviews*, v. 43, n. 1, p. 291–312, **2014**.
22. DERETZIS, I.; LA MAGNA, A. Coherent electron transport in quasi one-dimensional carbon-based systems. *The European Physical Journal B*, v. 81, n. 1, p. 15-36, .10.1140/epjb/e2011-20134-x. **2011**.
23. DISSANAYAKE, A., BAMBER, S.D. *Monitoring PAH contamination in the field (South west Iberian Peninsula): Biomonitoring using fluorescence spectrophotometry and physiological assessments in the shore crab Carcinus maenas (L.) (Crustacea: Decapoda)*. *Marine Environmental Research* 70, 65-72. **2010**.
24. DU, Q.; ZHENG, M.; ZHANG, L.; WANG, Y.; CHEN, J.; XUE, L.; DAI, W.; JI, G.; CAO, J. *Preparation of functionalized graphene sheets by a low-temperature thermal exfoliation approach and their electrochemical supercapacitive behaviors*. *Electrochimica Acta*, v. 55, n. 12, p. 3897-3903, **2010**.
25. DREYER, D.R.; PARK, S.; Bielawski, C.W.; Ruoff, R.S. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39, 228. [CrossRef] [PubMed]. **2010**
26. EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. *Graphene synthesis: relationship to applications*. *Nanoscale*, v. 5, n. 1, p. 38–51, **2013**.
27. ENVIRONMENTAL PROTECTION DIVISION OF BRITISH COLUMBIA (EPDBC). *Ambient Water Quality Criteria for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)*. 2013. Disponível em: <http://www.env.gov.bc.ca>. Acesso em: janeiro. 2020.
28. FENG, X.; GAO, W.; ZHOU, S.; SHI H.; HUANG, H.; SONG, W.; *Discrimination and*

simultaneous determination of hydroquinone and catechol by tunable polymerization of 131 imidazolium-based ionic liquid on multi-walled carbon nanotube surfaces. Analytica Chimica Acta, v. 805, p. 36-44, **2014**.

29. FORTE, E. J.; A. M. S. A.; OLIVEIRARO, N.; C.; ALMEIDA, R.; *Contaminação de aquífero por hidrocarbonetos: estudo de caso na Vila Tupi, Porto Velho – Rondônia*, Quím. Nova vol.30 no.7 São Paulo **2007**.

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

31. GEBARA, S. S.; RÉ-POPPI, N.; NASCIMENTO, A. L. C. S.; JUNIOR, J. L. R. LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. *Métodos para análises de HPA e BTEX em aquíferos subterrâneos de postos de revenda de combustíveis: um estudo de caso em Campo Grande, MS, Brasil*. Quimica Nova., 36, 1030 – 1037. **2013**.

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

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

34. GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, v. 6, p. 183–191, **2007**.

35. GOPAKUMAR, T. G.; PAGÉ, D. J. Y. S. Polypropylene/graphite nanocomposites by thermo-kinetic mixing. *Polymer Engineering & Science*, v. 44, n. 6, p. 1162–1169, **2004**.

36. GAO, W. *The chemistry of graphene oxide. Graphene Oxide: Reduction Recipes, 92 Spectroscopy, and Applications*, v. 39, n. 1, p. 61–95, **2015**.
37. HLA, S. W. Graphene: Conductivity measurements pick up. *Nat Nanotechnol*, v. 7, n. 11, p. 693-694,.10.1038/nnano.2012.195. **2012**.
38. HIRATA, R.; VIEIRA, A, S.; MARCELLINI,S,S.; CAROLINA, V, P.; MARCELLINI ,L.; *Estudo de Águas Subterrâneas* Realizado por: Instituto Trata Brasil. **2018**.
39. HUMMERS JR, W. S.; OFFEMAN, R. E. *Preparation of graphitic oxide. Journal of the American Chemical Society*, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, **1958**.
40. IARC, International Agency for Research on Cancer. *Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans: Polynuclear Aromatic Compounds*, 32, IARC, Lyon, **1983**.
41. KANALY, R.A., HARAYAMA, S. *Biodegradation of High-MolecularWeight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Bacteria. J Bacteriol* 182, 2059-2067. **2000**.
42. K. S. NOVOSELOV, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666-669,.10.1126/science.1102896. **2004**.
43. KUMAR, A.; HUEI, C. Synthesis and Biomedical Applications of Graphene: Present and Future Trends (Chapter 3). *Advances in Graphene Science*,.10.5772/55728 **2013**.
44. KLINGLER, R. J.; KOCHI, J. K.; *J. Phys, Chem.*, v. 85, n0 12, p. 1731-1741, 1981.
45. JESUS, K. A.; FREIRE, E.; GUIMARÃES, M. J. O. C. *Grafeno: Aplicações e Tendências Tecnológicas*, Rio de Janeiro, v.1, n. 1, p. 14 19, set. **2012**.
46. JURDÁKOVÁ, H.; KUBINEC, R.; JURČIŠINOVÁ, M.; KRKOŠOVÁ, Ž.; BLAŠKO, J.; OSTROVSKÝ, I.; BEREZKIN, V. G. Gas chromatography analysis of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes using newly designed needle trap device in aqueous samples. *Journal of chromatography A*, v.1194, n.2, pp.161-164, 2008.

47. LATIMER, J.S., ZHENG, J. *The Sources, Transport, and Fate of PAHs in the Marine Environment: An Ecotoxicological Perspective*. John Wiley & Sons, Ltd, p. 7-33.

2003.

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

49. LEE, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, v. 321, n. 5887, p. 385-388,.10.1126/science.1157996.

2008.

50. LIMA, C.B.S; MENEGAT, R. *Efluentes: a qualidade da água comprometida*. In: MENEGAT, R. et al. (Ed). *Atlas ambiental de Porto Alegre*. Porto Alegre: Universidade/UFRGS,. p.157-158. **1998**.

51. LUZ, R.D. C S. Desenvolvimento de eletrodos eletroquímicos à base de filmes com TCNX (tetracianoquinodimetano e tetracianoetileno) para a determinação de compostos fenólicos. 2007. 137 p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP. Disponível em: <<http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/248406>>. Acesso em: 29 janeiro. 2020.

52. LI, W.; YANG, Y. J. The reduction of graphene oxide by elemental copper and its application in the fabrication of graphene supercapacitor. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 18, n. 6, p. 1621-1626, **2014**.

53. 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**

54. MILDRED S. DRESSELHAUS, P. T. A. Perspectives on the 2010 Nobel Prize in Physics for Graphene. *ACS Nano*, v. 4, p. 6297–6302, 10.1021/nn1029789 **2010**.

55. MONTEIRO, D. D. S., de OLIVA, S. T., & TAVARES, T. M.. *Investigação da Presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Poços Freáticos ao Norte do Recôncavo da Bahia*, *Brasil Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais*, 4(2), 129-140. **2016**.

56. MACKAY, D. *Introduction and Hydrocarbons. In: Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. 2nd ed. Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group*, v. 1, p. 748-759. **2006**.

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

58. MCALLISTER, M. J. et al. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of Materials*, v. 19, n. 18, p. 4396–4404, **2007**.

59. NANDA, S. S.; PAPAETHYMIU, G. C.; YI, D. K. *Functionalization of Graphene Oxide and its Biomedical Applications. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, v. 40, n. 5, p. 291–315, **2015**.

60. NEFF, J.M., ANDERSON, J.W. *An ultraviolet spectrophotometric method for the determination of naphthalene and alkylnaphthalenes in the tissues of oil-contaminated marine animals. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 14, 122-128. **1975**.

61. NI, Y.; WANG, P.; SONG.; LIN, X.; KOKOT, S. Electrochemical detection of benzo(a)pyrene and related DNA damage using DNA/hemin/nafion-graphene bioeletrodo. *Analytica Chimica Acta*, 821 .34. (2014).

62. OLIVEIRA, L. I.; LOUREIRO, C. D. O. *X Paracterização Preliminar do Aqüífero Jardim Canadá Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*, Belo Horizonte, Brasil, **1998**.
63. OKAY OS, TOLUN L, TÜFEKÇI V, TELLI-KARAKOÇ F, DONKIN P. ENVIRON INT *Effects of pyrene on mussels in different experimental conditions. Environ Int* 32, 538-544. **2006**.
64. PACIOS, M.; VALLE, M.; BARTROLI, J.; ESPLANDIU, M. J.; *Electrochemical behavior of rigid carbon nanotube composite electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry* 619–620. 117–124. **2008**.
65. PEI, S.; CHENG, H. M. *The reduction of graphene oxide. Carbon*, v. 50, n. 9, p. 3210-3228, **2012**.
66. PERALTA,Z.P.; TIBURTIUS, E. R. L. *Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados* Química Nova, 27, 441. **2005**
67. Portaria SEMA Nº 001 de 16-01-2018.
68. POTTS, J. R. et al. *Graphene-based polymer nanocomposites. Polymer*, v. 52, n. 1, p. 5–25, **2011**.
69. QIAO, M., QI, W., LIU, H., & QU, J. *Simultaneous determination of typical substituted and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in water and solid matrix by gas chromatography– mass spectrometry. Journal of Chromatography A*; Journal of Chromataphy A, 1291, 129- 136. **2013**.
70. REGO, ECP & NETTO, ADP. PAHs and BTEX in groundwater of gasoline station from Rio de Janeiro city, Brasil. *Bull Environm Contam Toxicol*, v. 79, p. 660-664, **2007**.
71. RE S , B. F. Electrochemical synthesis of new benzodifurans *Eletroanal. Chem.* 568 . **2004** , p. 365.

72. R.E. Sioda, B. Frankowska. Voltammetric oxidation of naphthalene derivatives. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. V.612 , p.147–150,2008.

73. RESOLUÇÃO CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004 Publicada no DOU no 87, de 7 de maio de 2004, Seção 1, páginas 56-57, **2004**.

74. RESOLUÇÃO No 430, DE 13 DE MAIO DE 2011 Complementa e altera a Resolução nº 357/2005. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

75. RODRIGUES, J. M.; SALMAZZO, G. R.; CAPATO, C. F.; FALCÃO, E. A.; CAIRES, A. R. L.; BOTERO, E. R. *A espectroscopia de fluorescência sincronizada aplicada na 50 análise qualitativa e quantitativa de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostras d'água*. Ciência e Natura, Santa Maria, v. 36, n. 2, p. 782–788, **2014**.

76. RANGTIAN WU, NA LI, RONG SHU, NA AN, FENG YI, WEI YANG 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, 2 jan. **2017**.

77. ROTETA, M.; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, R.; MEJUTO, M.; RUCANDIO, I. *Preparation of graphene thin films for radioactive samples*. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 109, p. 217- 221, **2016**.

78. SHAH, R. et al. *Progression from Graphene and Graphene Oxide to High Performance Polymer-Based Nanocomposite: A Review*. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 54, n. 2, p. 173–183, **2015**.

79. SATHEESH, K.; JAYAVEL, R. Synthesis and electrochemical properties of reduced graphene oxide via chemical reduction using thiourea as a reducing agent. *Materials Letters*, v. 113, p. 5-8, **2013**.

80. SÂMIA S. GEBARA, NILVA RÉ-POPPI, ANDRÉ L. C. S. DO NASCIMENTO E JORGE L. RAPOSO JR., *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, São Paulo, v. 36, n. 7. **2013**.

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

82. SATHEESH, K.; JAYAVEL, R. Synthesis and electrochemical properties of reduced graphene oxide via chemical reduction using thiourea as a reducing agent. **Materials Letters**, v. 113, p. 5-8, **2013**.

83. SENGUPTA, R. et al. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. Progress in Polymer Science (Oxford), v. 36, n. 5, p. 638–670, **2011**.

84. SILVA RLB, BARRA CM, MONTEIRO TCN, Brilhante OM. *Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil*. Cad Saúde Pública; 18:1599-607. **2002**.

85. SILVA, S.T. *Aspectos jurídicos da proteção das águas subterrâneas*. Revista de Direito Ambiental, São Paulo, v. 32, p. 159-182, out./dez. **2003**.

86. SILVA, R. C. A.; ARAÚJO, T. M. *Qualidade da água do manancial subterrâneo em áreas urbanas de Feira de Santana (BA)*. Ciência & Saúde Coletiva, Rio de Janeiro, v. 8, n. 4, p. 1019-1028, **2003**.

87. SOLDANO C, MAHMOOD A, DUJARDIN E. *Produção propriedades e potencial do grafeno*. Carbon., 48: 2127-2150. **2010**.

88. SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A.; Voltametria de Onda Quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos Quim. Nova, 26, 81. **2003**.

89. SOUSA, L. R.C. Determinação de Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em água e material particulado em suspensão na baía de todos os Santos e Aratu. 2012. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) Universidade Federal da Bahia, Bahia, **2012**.

90. SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. Production, properties and potential of graphene. Carbon, 48, 2127. [CrossRef] **2010**.

91. SUN, H.; YANG, Y.; HUANG, Q. Preparation and Structural Variation of Graphite Oxide and Graphene Oxide. Integrated Ferroelectrics, v. 128, n. 1, p. 163–170, **2011**.

92. SOUSA, L. R.C. Determinação de Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em água e material particulado em suspensão na baía de todos os Santos e Aratu. 2012. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2012.

93. STOBINSKI, L.; LESIAK, B.; MALOLEPSZY, A.; MAZURKIEWICZ, M.; MIERZWA, B.; ZEMEK, J.; JIRICEK, P.; BIELOSHAPKA, I. *Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 195, p. 145-154, **2014**.

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

95. SHAMAILA, S.; SAJJAD, A. K. L.; IQBAL, A. *Modifications in development of graphene oxide synthetic routes. Chemical Engineering Journal*, v. 294, p. 458– 477, **2016**.

96. SHEN, J.; LI, T.; LONG, Y.; SHI, M.; LI, N.; YE, M. *One-step solid state preparation of reduced graphene oxide. Carbon*, v. 50, n. 6, p. 2134-2140, **2012**.

97. SHESHMANI, S.; FASHAPOYEH, M. A. *Suitable chemical methods for preparation of graphene oxide, graphene and surface functionalized graphene nanosheets*. *Acta Chimica Slovenica*, v. 60, n. 4, p. 813–825, **2013**.

98. SHIH, C. J. et al. Understanding surfactant/graphene interactions using a graphene field effect transistor: Relating molecular structure to hysteresis and carrier mobility. *Langmuir*, v. 28, n. 22, p. 8579–8586, **2012**.

99. STOBINSKI, L.; LESIAK, B.; MALOLEPSZY, A.; MAZURKIEWICZ, M.; MIERZWA, B.; ZEMEK, J.; JIRICEK, P.; BIELOSHAPKA, I. *Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods*. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 195, p. 145-154, **2014**.

100. TORRES, J. P. M; *Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos*. *Oecol. Bras.*, 11 (2): 188-201, 2007.

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

102. UNITED STATES DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES-USDHS. *Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons*. Washington, **1995**.

103. WU, R. 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, 2 jan. **2017**.

104. WEN, L.; RAO, F.; DONG, L. Graphene Eletrodos: Interlayered. In Dekker *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 3, p. 1685–1694, **2014**.

105. VYSKOCIL, V., & BAREK, J. *Electroanalysis of nitro and amino derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons". Current Organic Chemistry*; **2011**. *Current Organic Chemistry*, 15(17), 3059-3076. **2011**.
106. YARDIM, Y.; KESKIN, E.; LEVENT, A.; ÖZSÖZ, M.; ŞENTÜRK. Z. 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*, 80 (2010) 134
107. ZHANG Y , ZHU YX , KWON KK , PARK JH , KIM SJ *Novel method for determining pyrene biodegradation using synchronous fluorimetry. Chemosphere* 55, 389-394. **2004**.
108. ZACHARA, A.; GAŁKOWSKA, D.; JUSZCZAK, L. Method Validation and Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Vegetable Oils by HPLC-FLD. *Food Analytical Methods*, v. 10, n. 4, p. 1078–1086, 1 abr. **2017a**.
109. ZACHARA, A.; GAŁKOWSKA, D.; JUSZCZAK, L. Contamination of smoked meat and fish products from Polish market with polycyclic aromatic hydrocarbons. *Food Control*, v. 80, p. 45–51, 1 out. **2017b**.
110. ZARBIN, A. J.G. ; ALDO J.G: São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, Carbono 2019. p.39. - Coleção Química no Cotidiano, v. 11. **2019**.