



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**THIAGO VIEIRA PAULO**

**SENSOR ELETROQUÍMICO À BASE DE NANOTUBOS DE CARBONO**  
**E NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO PARA**  
**DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE HIDROQUINONA E**  
**RESORCINOL EM ÁGUAS SUPERFICIAIS**

**SÃO LUÍS, MA**

**2025**

THIAGO VIEIRA PAULO

**SENSOR ELETROQUÍMICO À BASE DE NANOTUBOS DE CARBONO  
E NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO PARA  
DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE HIDROQUINONA E  
RESORCINOL EM ÁGUAS SUPERFICIAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIA & TECNOLOGIA AMBIENTAL da Universidade Federal do Maranhão como requisito à obtenção do título de MESTRE.

Orientador: Prof. Dr. Ulisses Magalhaes Nascimento

Coorientadora: Prof. Dra. Helilma de Andrea Pinheiro

Linha de pesquisa: Biotecnologia e Tecnologias Aplicadas ao Meio Ambiente de acordo com as linhas do PPGC&TAmb

SÃO LUÍS, MA

2025

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

Paulo, Thiago Vieira.

Sensor eletroquímico à base de nanotubos de carbono e nanopartículas de óxido de ferro para determinação simultânea de hidroquinona e resorcinol em águas superficiais / Thiago Vieira Paulo. - 2025.

69 p.

Coorientador(a) 1: Helilma de Andrea Pinheiro.

Orientador(a): Ulisses Magalhaes Nascimento.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental/ccet, Universidade Federal do Maranhão, Ufma, 2025.

1. Nanopartículas de Óxido de Ferro. 2. Nanotubos de Carbono. 3. Eletrodo Modificado. 4. Hidroquinona. 5. Resorcinol. I. Nascimento, Ulisses Magalhaes. II. Pinheiro, Helilma de Andrea. III. Título.

Título: “Sensor eletroquímico à base de nanotubos de carbono e nanopartículas de óxido de ferro para determinação simultânea de hidroquinona e resorcinol em águas superficiais”.

**Thiago Vieira Paulo**

*Aprovado em 13/02/2025*

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>o</sup> Dr. Ulisses Magalhaes Nascimento (Orientador-UFMA)

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Regina Maria Mendes Oliveira (UFMA)

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Janyeid Karla Castro Sousa (UFMA)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pelo dom da vida e que iluminou o meu caminho em momentos difíceis me concedendo resiliência e sabedoria para superar os desafios e abraçar as oportunidades com gratidão e humildade.

À minha mãe, Maria Vieira, pelo amor, incentivo e apoio incondicional. Com o coração cheio de saudade e gratidão, agradeço à minha Vó (*in memoriam*), Bibiana Vieira, por me ensinar tanto, não apenas com palavras, mas com exemplos. À minha esposa, Milena Oliveira, pelo amor, carinho, compreensão e paciência, especialmente nos momentos mais difíceis ao longo de minha jornada acadêmica. Ao meu filho, João Paulo, pelo carinho e amor, pois mesmo sem compreender o propósito deste trabalho, me encorajava de maneira única na contínua busca por conhecimento.

Agradeço aos meus orientadores, Prof. Dr. Ulisses Magalhaes Nascimento e Prof<sup>ª</sup>. Dra. Helilma de Andrea Pinheiro, pelo suporte inestimável, orientação paciente, confiança, ensinamentos, correções, incentivos e encorajamento constante ao longo deste percurso acadêmico. Suas contribuições foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho mesmo com inúmeros compromissos.

À Prof<sup>ª</sup>. Dra. Janyeid, pela sua disposição e apoio nos momentos que precisei durante o desenvolvimento deste trabalho no laboratório LPQA, bem como pelo esclarecimento de dúvidas e pelas valiosas sugestões de melhoria.

Ao Dr. José, por sua paciência e disposição constantes, bem como por oferecer sugestões valiosas e dedicar total atenção para contribuir no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus colegas de laboratório e amigos do curso de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental, Distinto, João Durval, Luís Fernando, João Vitor, Diana, Jennifer, Thomas, Allan Jones, Allan Bastos, que compartilharam momentos de intensa dedicação, discussões produtivas e companheirismo. Em especial, agradeço a Djanira e Danilo, que estiveram sempre dispostos a ajudar e oferecer feedback valiosos no laboratório NARP.

À todos os professores do curso de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da UFMA. Ao IEMA-IP Pindaré-Mirim/MA, minha sincera gratidão por ter concedido o meu afastamento para realização desta pesquisa. Agradeço a todos que, de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para a concretização desta pesquisa.

## RESUMO

Hidroquinona (HQ, 1,4-di-hidroxibenzeno) e resorcinol (RS, 1,3-di-hidroxibenzeno) são derivados do benzeno extensivamente empregados em atividades agrícolas, indústrias química e farmacêutica. Além disso, são considerados microcontaminantes emergentes devido à sua persistente toxicidade para plantas e animais, mesmo em concentrações extremamente baixas. O presente trabalho propõe um sensor eletroquímico baseado em eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com grupos carboxila e nanopartículas de óxido de ferro (ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para determinação simultânea de hidroquinona (HQ) e resorcinol (RS) em amostras de águas superficiais. As propriedades físico-química dos materiais (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NTCPM-COOH e NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e difração de raios X (DRX). As propriedades eletroquímicas do sensor foram avaliadas utilizando técnicas de voltametria cíclica (CV) e voltametria de pulso diferencial (DPV). O sensor ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou um aumento das correntes de pico voltamétricos de HQ e RS em comparação ao ECV não modificado e ao ECV modificado com os materiais individuais (ECV/NTCPM-COOH e ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Sob condições otimizadas, o sensor proposto apresentou um excelente desempenho para a determinação simultânea dos analitos, mostrando um comportamento linear na faixa de 10 a 150 µM para HQ e de 15 a 150 µM para RS. Os limites de detecção (LODs) calculados para HQ e RS foram 0,49 µM e 0,70 µM, respectivamente. Além disso, bons resultados em termos de precisão, exatidão e estabilidade foram observados. O sensor proposto foi aplicado com sucesso para determinação de HQ e RS em água de rio, com valores de recuperação satisfatórios. Os resultados indicam do ponto de vista analítico e estatístico, que o sensor proposto é adequado como um método alternativo para realizar a determinação de HQ e RS em amostras de água.

**Palavras-chave:** Nanopartículas de óxido de ferro; nanotubos de carbono; eletrodo modificado; hidroquinona; resorcinol.

## ABSTRACT

Hydroquinone (HQ, 1,4-dihydroxybenzene) and resorcinol (RS, 1,3-dihydroxybenzene) are benzene derivatives extensively used in agricultural activities, chemical and pharmaceutical industries. Furthermore, they are considered emerging microcontaminants due to their persistent toxicity to plants and animals, even at extremely low concentrations. This work proposes an electrochemical sensor based on a glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes functionalized with carboxyl groups and iron oxide nanoparticles (GCE/MWCNT-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) for simultaneous determination of hydroquinone (HQ) and resorcinol (RS) in surface water samples. The physicochemical properties of the materials (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MWCNT-COOH and MWCNT-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray diffraction (XRD). The electrochemical properties of the sensor were evaluated using cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) techniques. The GCE/MWCNT-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sensor showed an increase in the voltammetric peak currents of HQ and RS compared to the unmodified GCE and the GCE modified with the individual materials (GCE/MWCNT-COOH and GCE/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Under optimized conditions, the proposed sensor showed an excellent performance for the simultaneous determination of the analytes, showing a linear behavior in the range of 10 to 150 μM for HQ and 15 to 150 μM for RS. The calculated limits of detection (LODs) for HQ and RS were 0.49 μM and 0.70 μM, respectively. Furthermore, good results in terms of precision, accuracy, and stability were observed. The proposed sensor was successfully applied for the determination of HQ and RS in river water, with satisfactory recovery values. The results indicate from an analytical and statistical point of view that the proposed sensor is suitable as an alternative method to perform the determination of HQ and RS in water samples.

**Keywords:** Iron oxide nanoparticles; carbon nanotubes; modified electrode; hydroquinone; resorcinol

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>10</b>
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>12</b>
2.1 Hidroquinona (HQ, 1,4 – dihidroxibenzeno).....	12
2.2 Resorcinol (RS, 1,3-di-hidróxibenzeno).....	13
2.3 Eletrodos quimicamente modificados.....	13
2.4 Métodos eletroanalíticos .....	14
2.5 Métodos eletroquímicos para análise de HQ e RS .....	16
2.6 Nanotubos de carbono .....	17
2.7 Óxido de ferro.....	19
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>21</b>
3.1 Objetivo geral .....	21
3.2 Objetivos específicos .....	21
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>21</b>
4.1 Área de estudo e coleta da amostra.....	21
4.2 Reagentes e soluções .....	22
4.3 Instrumentação.....	23
4.4 Síntese do óxido de ferro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	24
4.5 Preparo do compósito NTCPM-COOH/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	24
4.6 Modificação do eletrodo de carbono vítreo (ECV) .....	24
4.7 Caracterização física do Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e do compósito NTCPM-COOH/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	25
4.8 Avaliação da área eletroativa do ECV .....	25
4.9 Comportamento eletroquímico do ECV sem modificação, ECV/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ECV/NTCPM-COOH e ECV/NTCPM-COOH/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na presença de HQ e RS.....	26
4.10 Estudo voltamétrico do processo de oxidação da HQ e RS.....	26
4.11 Otimização dos parâmetros experimentais .....	27
4.12 Parâmetros Operacionais do equipamento.....	27
4.13 Estudo de interferência na resposta analítica.....	27
4.14 Repetibilidade, reprodutibilidade e estabilidade.....	28
4.15 Determinação simultânea de HQ e RS em amostras de água empregando o sensor ECV/NTCPM-COOH/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	28
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>29</b>
5.1 Caracterização do NTCPM-COOH/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	29

5.1.1	Caracterização morfológica.....	29
5.1.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho – FT-IR .....	30
5.1.3	Difração de Raios X.....	31
5.2	Caracterização eletroquímica.....	32
5.2.1	Área eletroativa do eletrodo de carbono vítreo .....	32
5.2.2	Resposta eletroquímica do eletrodo de carbono vítreo modificado com NTCPM-COOH /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	34
5.3	Estudo do comportamento eletroquímico do ECV sem modificação, ECV/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ECV/NTCPM-COOH e ECV/NTCPM-COOH /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na presença de HQ e RS .....	35
5.4	Efeito da velocidade de varredura na resposta eletroquímica de HQ e RS .....	36
5.5	Otimização dos parâmetros experimentais para análise de HQ e RS .....	38
5.5.1	Estudo de pH do eletrólito suporte.....	38
5.5.2	Estudo da concentração.....	40
5.6	Otimização dos parâmetros operacionais para análise de HQ e RS .....	40
5.6.1	Estudo da amplitude de pulso .....	41
5.6.2	Estudo da velocidade de varredura .....	42
5.6.3	Estudo do tempo de pulso .....	43
5.7	Curvas analíticas individuais para HQ e RS .....	43
5.8	Curvas analíticas simultâneas para HQ e RS.....	45
5.9	Estudo de interferência .....	47
5.10	Precisão do sensor eletroquímico .....	48
5.11	Aplicação do ECV/NTCPM-COOH/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em amostras reais .....	51
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>53</b>
<b>7.</b>	<b>CONTRIBUIÇÕES ATRELADAS A DISSERTAÇÃO.....</b>	<b>54</b>
7.1	Importância social.....	54
7.1	Importância econômica.....	54
7.1	Importância ambiental .....	55
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>56</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Um dos principais problemas associados à contaminação ambiental envolve os hidrocarbonetos de petróleo, especialmente os hidrocarbonetos monoaromáticos, como benzeno, tolueno e xileno. Esses compostos, conhecidos como BTXs, representam um risco à saúde humana, apresentando toxicidade crônica mesmo em baixas concentrações e podendo causar danos ao sistema nervoso central. Dentre eles, o benzeno é considerado o mais nocivo, sendo uma substância comprovadamente carcinogênica (Gomes *et al.*, 2023; Oliveira, 2024).

De acordo com Sawczuk *et al.* (2023) cinco subprodutos da degradação do benzeno, conhecidos como dihidroxibenzenos (fenol, catecol, hidroquinona, p-benzoquinona e resorcinol), são considerados tóxicos para animais e seres humanos, além de serem compostos de difícil degradação.

Esses compostos representam uma das principais fontes de contaminação ambiental, especialmente devido ao seu alto potencial de poluição da água natural. Essa contaminação está relacionada às características intrínsecas dos compostos fenólicos, como solubilidade, acidez e toxicidade (Baig *et al.*, 2021; Arpitha *et al.*, 2023).

Os derivados do benzeno, como a hidroquinona (HQ, 1,2-di-hidroxibenzeno) e o resorcinol (RS, 1,3-di-hidroxibenzeno), são considerados microcontaminantes emergentes pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA) e pela União Europeia (UE) (Alsahrani *et al.*, 2018). Isso se deve à sua persistente presença no ambiente e à alta toxicidade que apresentam para seres humanos, plantas e animais, mesmo em concentrações muito baixas (Ganesh & Kim, 2022; Fabri *et al.*, 2023).

A Resolução CONAMA nº 357/2005, dispõe sobre a classificação dos corpos de água doce e define diretrizes ambientais para o seu enquadramento, além de estabelecer as condições e padrões para o lançamento de efluentes, especificando uma concentração máxima permitida de  $5\mu\text{gL}^{-1}$  para benzeno.

A legislação brasileira estabelece um limite máximo diferenciado de fenóis totais em cada tipo de corpo d'água natural, conforme estabelecido pelo capítulo II da Resolução CONAMA nº 430, publicada em 13 de maio de 2011, que define como padrão de lançamento para efluentes industriais o teor de  $0,5\text{ mg L}^{-1}$  para fenóis totais.

Os isômeros do dihidroxibenzeno têm sido amplamente estudados devido à sua importância biológica e ambiental, incluindo sua toxicidade, carcinogenicidade e impactos no sistema imunológico (Ganesh & Kim, 2022). No entanto, esses compostos vêm causando vários problemas de poluição ambiental em diversas partes do mundo (Baig *et al.*, 2021).

Devido à complexidade das matrizes em que essas substâncias se encontram, há uma necessidade urgente de desenvolver métodos analíticos eficientes e confiáveis para a identificação e quantificação dos dihidroxibenzenos em águas superficiais (Wang *et al.*, 2012; Dubey *et al.*, 2023; Ahmed *et al.*, 2024).

Esses métodos são complexos e caros, requerem instrumentação sofisticada e demandam muito tempo devido aos processos de pré-tratamento das amostras, como separação, extração e adsorção (Kumar *et al.*, 2021). Os isômeros do dihidroxibenzeno são moléculas eletroquimicamente ativas. Assim, uma alternativa para sua detecção é o uso de técnicas eletroquímicas (Feng *et al.*, 2013; Song *et al.*, 2015; Ekram *et al.*, 2018; Baig *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2022; Zuo *et al.*, 2023; Harini & Ponraj, 2024; Ait Lahcen & Zor, 2024).

Várias técnicas são utilizadas para a determinação desses compostos em amostras aquosas como técnicas espectrofotométricas (Abdullah & Abass, 2021), cromatografia gasosa/espectrometria de massa (Pan *et al.*, 2021), fluorescência (Pistonesi *et al.*, 2006; Ren *et al.*, 2021) e quimioluminescência por injeção em fluxo (Yang *et al.*, 2017).

Os sensores eletroquímicos se tornam atraentes em comparação a outros métodos analíticos devido ao seu baixo custo de manutenção, rapidez, alta sensibilidade, ausência de necessidade de pré-tratamento, pequeno volume do analito, seletividade, reprodutibilidade e ampla faixa linear de detecção (Chen *et al.*, 2017; Iftikhar *et al.*, 2024). No entanto, um dos maiores desafios nessa área é desenvolver novos sensores que sejam estáveis, seletivos e eficientes na detecção simultânea de HQ e RS.

Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs) são ideais para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos devido à sua alta condutividade elétrica, alta área de superfície, estabilidade química e resistência mecânica. A modificação do eletrodo com NTCPMs fornece propriedades notáveis, incluindo uma ampla janela de potencial, baixa resistência à transferência de carga e efeito eletrocatalítico. Além disso, os NTCPMs atuam como um canal para o movimento de elétrons entre a superfície ativa do sensor e as espécies de interesse (Oliveira & Morais, 2018; Rashed *et al.*, 2021).

Por outro lado, os NTCPMs podem ter suas propriedades melhoradas para aplicações específicas por modificação química (Adekunle *et al.*, 2010). Em particular, a combinação de NTCPMs com nanopartículas de óxido metálico, que são conhecidas por suas excelentes propriedades catalíticas, ganhou destaque para a determinação de uma ampla gama de analitos (George *et al.*, 2018).

As nanopartículas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) são materiais valiosos para aplicações eletroanalíticas porque são baratas, não tóxicas, biocompatíveis, quimicamente estáveis e têm

propriedades elétricas distintas. A alta área de superfície das nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  facilita a interação do analito porque fornece um aumento nos sítios ativos disponíveis, o que resulta em detecção mais sensível (Chen *et al.*, 2024). Por outro lado, o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  isolado tem condutividade eletrônica limitada, o que dificulta sua aplicação em sensores eletroquímicos (Gao *et al.*, 2015). Assim, uma das alternativas utilizadas para melhorar suas propriedades eletroquímicas é a incorporação de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em materiais altamente condutores, como os nanotubos de carbono (Sawczuk *et al.*, 2023).

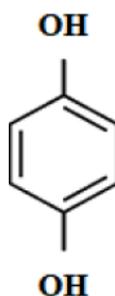
No presente trabalho, foi desenvolvido um sensor eletroquímico à base de nanotubos de carbono com paredes múltiplas funcionalizados com carbonila (NTCPM-COOH) e nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para determinação simultânea de HQ e RS, em amostras de água do Rio Pindaré-Mirim/MA.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Hidroquinona (HQ, 1,4 – dihidroxibenzeno)

A hidroquinona é uma substância orgânica fenólica de fórmula molecular  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ . Apresenta-se na forma sólida cristalina na cor, branca, possuindo ponto de fusão entre  $173^\circ\text{C}$  e  $174^\circ\text{C}$ ; é inodora e é solúvel em água, éter, etanol, clorofórmio e glicerina (Ahmed *et al.*, 2024). Sua fórmula estrutural (Figura 1), possui dois grupos hidroxila ligados a um anel benzênico na posição *para*.

**Figura 1.** Fórmula estrutural para o 1,4-di-hidróxibenzeno (hidroquinona)



Fonte: Próprio autor

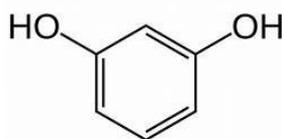
A HQ é considerada um poluente ambiental, mesmo em uma concentração muito baixa este isômero é considerado tóxico para animais e seres humanos e difícil de se degradar.

Por causa desses fatores, a HQ é considerada uma das principais fontes de poluição do ambiente. A determinação deste composto é de grande importância para o controle ambiental (Ahammad *et al.*, 2011; Ganesh; Swamy, 2015).

## 2.2 Resorcinol (RS, 1,3-di-hidróxibenzeno)

É um composto pertencente à classe dos fenóis (Figura 2). É utilizado em síntese orgânica, indústrias de borracha e plástico, aditivos farmacêuticos e alimentares. Pode ser usado como desinfetante e antisséptico para o tratamento da pele devido às suas propriedades antibacterianas e antifúngicas. Enquanto seu contato direto pode queimar e irritar os olhos com possíveis danos oculares. Além disso, ressecamento da pele, erupção cutânea e coceira com vermelhidão também podem ocorrer (Romagnoli *et al.*, 2016; Kumar *et al.*, 2021).

**Figura 2.** Fórmula estrutural para o 1,3-di-hidróxibenzeno (Resorcinol)



Fonte: Próprio autor

Da mesma forma, o RS inalado pode afetar os pulmões, o nariz e a garganta, causando chiado, falta de ar e tosse. Altos níveis de RS podem causar deficiência de oxigênio no sangue, que é responsável pela metemoglobinemia, fadiga e até mesmo a morte. A exposição constante ao RS também pode levar a danos no sistema nervoso, fígado e rins (Shahinozzaman *et al.*, 2019).

Existem numerosos compostos fenólicos que têm efeitos perniciosos na qualidade da água, o RS é um deles (Jin & Maduraiveeran, 2017; Ahmad *et al.*, 2019). Devido à sua alta toxicidade, baixa degradabilidade e carcinogenicidade no ambiente ecológico, o RS é considerado poluente ambiental (Dabhade *et al.*, 2020; Fabri *et al.*, 2023).

## 2.3 Eletrodos quimicamente modificados

Os eletrodos quimicamente modificados (EQM) correspondem à incorporação de espécies quimicamente ativas na superfície dos eletrodos, com o objetivo de aprimorar as

propriedades eletroanalíticas e as interações com o analito, promovendo maior reatividade e seletividade na interface eletrodo/solução (Monteiro *et al.*, 2020).

Um aspecto imprescindível na construção da plataforma eletroquímica é a escolha do material do eletrodo de trabalho utilizado como suporte. Esse material deve possuir propriedades eletroquímicas adequadas, como corrente, transferência de elétrons e aumento dos picos de oxidação e redução do analito, para o método de modificação escolhido. Entre os materiais convencionais utilizados estão ouro, platina, carbono vítreo, filme de mercúrio, fibras de carbono, pasta de carbono, diamante dopado com boro e grafite pirolítico (Pereira *et al.*, 2002; Bard *et al.*, 2022).

O carbono vítreo (CV) se destaca nesse tipo de aplicação devido à sua boa condutividade elétrica, estabilidade térmica e robustez. Essas características tornam os eletrodos de carbono vítreo ideais para modificação, permitindo o monitoramento de processos de transferência de carga e servindo como suporte para materiais eletroativos e modificadores de superfície (Gibi *et al.*, 2024; de Sá & Pereira, 2024).

Uma estratégia amplamente utilizada para melhorar a seletividade e a eficiência dos sensores eletroquímicos é a modificação da superfície do eletrodo. Isso é feito imobilizando espécies quimicamente ativas na superfície do eletrodo, com o objetivo de otimizar a interface eletrodo-solução e atender aos requisitos essenciais para um sensor eletroquímico, como boa condutividade, estabilidade química, ampla faixa de potencial, sensibilidade e seletividade (Lowinsohn; Bertotti, 2006; Chen; Harini & Ponraj, 2024).

Vários nanomateriais têm sido usados como modificadores em detecção eletroquímica e alguns são empregados na forma de nanorods, nanofios, nanoflores e nanofibras etc., como grafeno (GR), grafite (G), 3D GR, nanotubos de carbono, incluindo nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) e nanotubos de carbono de parede múltipla (NTCPM), óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reduzido (rGO), pontos quânticos de carbono, polímeros nanoestruturados e nanoestruturas controladas morfológicamente por metais ou não metais (Georgakilas *et al.*, 2015; Peng *et al.*, 2018; Baig *et al.*, 2019, Arpitha *et al.*, 2023).

## 2.4 Métodos eletroanalíticos

Os métodos eletroquímicos vêm ganhando destaque nas pesquisas analíticas e nas aplicações ambientais, graças a suas vantagens, como resposta rápida, instrumentação acessível, baixo custo, operação simplificada, economia de tempo, alta sensibilidade e excelente seletividade (Aragó *et al.*, 2016; Naik & Swamy, 2018; Dubey *et al.*, 2023; Ahmed

*et al.*, 2024). Estas técnicas apresentam consideráveis vantagens em relação a outros métodos tais como a cromatografia líquida de alta performance, cromatografia gasosa e absorção atômica (Silva *et al.*, 2018; Pan *et al.*, 2021).

Dentre as técnicas voltamétricas mais amplamente utilizadas em estudos eletroquímicos e no desenvolvimento de métodos eletroanalíticos, destacam-se a voltametria cíclica (CV) (Oliveira *et al.*, 2016; Hassan *et al.*, 2018; Huang *et al.*, 2020) e as voltametrias baseadas em pulsos, como a voltametria de pulso diferencial (DPV) (Aravindan & Sangaranarayanan, 2017; Huang *et al.*, 2020).

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica qualitativa e quantitativa que se baseia na medida da corrente em função do potencial do eletrodo (Arpitha *et al.*, 2023). Esta técnica fornece informações rápidas sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos (Wang, 2000; Kumar *et al.*, 2021).

Especificamente, a voltametria cíclica possibilita localizar e determinar rapidamente os potenciais redox das espécies eletroativas, além de oferecer uma avaliação conveniente do efeito da visualização nos processos redox (Iftikhar *et al.*, 2024). A CV possui aplicações em diversos campos, como as áreas biomédicas (Schindler & Bechtold, 2019; Dung *et al.*, 2019), análise de fármacos (Alawad *et al.*, 2019; Rabiee *et al.*, 2020) e metais (Fetoh *et al.*, 2019; El-Hady *et al.*, 2020) em diferentes amostras.

A voltametria de pulso diferencial (DPV) é uma técnica eletroanalítica amplamente utilizada para quantificar espécies em concentrações extremamente baixas, na ordem de  $10^{-7}$  a  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>, além de ser aplicada na caracterização de processos de eletrodo (Bard; Faulkner, 2001; Scholz, 2009; Huang *et al.*, 2020). O voltamograma obtido na DPV é em forma de picos de corrente ( $\Delta i_p$ ) na forma de curvas gaussianas cuja altura e área são proporcionais à concentração do analito (Bard *et al.*, 2022).

Na voltametria de pulso diferencial, a corrente medida tem duas componentes, a corrente faradaica, gerada pela oxidação ou redução do analito no eletrodo de trabalho, e a corrente capacitiva, causada pelo acúmulo de cargas na dupla camada elétrica. A corrente capacitiva, que decai mais rapidamente após a aplicação do pulso, é o principal fator limitante da sensibilidade dessa técnica. Para minimizar sua influência, a corrente é medida em um ponto do pulso ( $\tau$ ) onde a contribuição capacitiva é mínima (Saputra, 2023).

## 2.5 Métodos eletroquímicos para análise de HQ e RS

Há trabalhos publicados na literatura que relatam o desenvolvimento de sensores eletroquímicos para a determinação de HQ e RS em amostras ambientais. Li *et al.* (2013) construíram um sensor para detecção de HQ baseado no nanocompósito  $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{CNT}$  o qual exibiu características atraentes, como detecção rápida e alta sensibilidade, que foram atribuídas ao efeito sinérgico de nano- $\text{TiO}_2$ , nano-Au e CNTs.

Wang *et al.* (2022) desenvolveram um sensor eletroquímico com temperatura controlada à base de um filme composto de polímero poli (N-vinilcaprolactama) (PNVCL), o nanomaterial rGO/Au e o metavanadato de bismuto monoclinico ( $\text{m-BiVO}_4$ ) para a detecção de HQ, apresentando excelente estabilidade e reversibilidade. Esse sensor, baseado em um compósito, exibe um desempenho eletroquímico notável para HQ, com uma ampla faixa de detecção linear e um baixo limite de detecção.

Arpitha *et al.* (2023) fabricaram um eletrodo de pasta de carbono modificado com o nanocompósito  $\text{ZnO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  para a detecção de HQ e RS. O sensor de baixo custo, apresentou excelente seletividade e alta sensibilidade na detecção desses analitos, com um limite de detecção baixo. Além disso, o sensor eletroquímico se destacou por não apresentar interferências durante a análise de HQ e RS, demonstrando ser seletivo e sensível para essas aplicações. Ahmed *et al.* (2024) desenvolveram um eletrodo à base de nanomaterial de ZnO incorporado em  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  para a detecção eletroquímica de HQ.

Amare e Begashaw (2019) utilizaram um eletrodo de carbono vítreo modificado com compósito de zeólito-grafite dopado com Fe (III) para a determinação voltamétrica de RS em amostras de água. Zhang *et al.* (2019) aplicaram um eletrodo de carbono vítreo com nanovaras de NaOH para detecção simultânea de HQ, catecol e RS. Ren *et al.* (2019) estudaram a síntese de esferas ocas de  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{carbono}$  e sua aplicação na detecção eletroquímica simultânea de HQ, catecol e RS.

Ershadifar *et al.* (2017) utilizaram as Au-NPs para modificar NTCPM tratados com ácido, que foram estabilizados pelo líquido iônico 1-dodecil-3-metilimidazólio brometo. Este eletrodo modificado, MWCNTs-Au-IL/GCE, demonstrou excelente desempenho na determinação de RS.

O eletrodo de pasta de carbono (CPE) modificado com óxido de cobre (CuO) e nanocompósito de óxido de grafeno (GO), foi empregado com sucesso na detecção de HQ, catecol e RS. O sensor demonstrou boa sensibilidade e seletividade, permitindo a determinação simultânea dos isômeros em amostras reais (Kumar *et al.*, 2021).

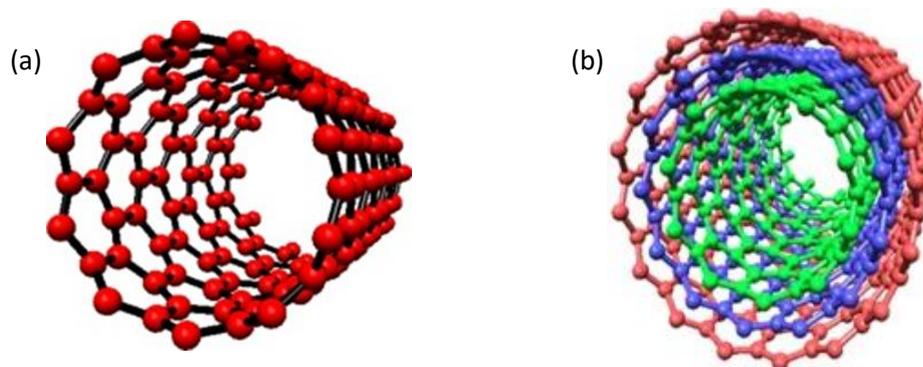
Garkani Nejad *et al.* (2023) construíram um eletrodo de pasta de carbono modificado com um nanocompósito de óxido de grafeno-PAMAM e líquido iônico para a determinação simultânea de catecol e RS. O sensor eletroquímico se destaca como altamente eficiente, sensível e seletivo.

Fabri *et al.* (2023) desenvolveram um dispositivo impresso em 3D integrado a sensores baseados em filamentos de negro de fumo e ácido polilático (CB/PLA), para a determinação eletroquímica *in situ* de RS em amostras de água reais.

## 2.6 Nanotubos de carbono

Na figura 3(a), os nanotubos de carbono (NTCs) são classificados com base no número de camadas de grafite em nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS), que consistem em uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico. No entanto, os nanotubos de parede múltipla (NTCPM), são formados por várias folhas de grafeno dispostas concêntricamente, conforme ilustrado na Figura 3(b) (Sawczuk *et al.*, 2023).

**Figura 3** – Nanotubos de carbono (a) parede simples (NTCPS) e (b) paredes múltiplas (NTCPM).



Fonte: Rathinavel *et al.*, 2021

Os NTCPM possuem diâmetros externos e internos que variam de 2 nm a 50 nm e podem alcançar vários nanômetros de comprimento. Em comparação com os NTCPS, os NTCPM são superiores em termos de rigidez, disponibilidade, custo reduzido e viabilidade para produção em larga escala (Rathinavel *et al.*, 2021).

Os nanotubos de carbono são produzidos principalmente por três técnicas: descarga de arco, ablação a laser e deposição de vapor químico. Cada método gera nanotubos com diferentes estruturas e níveis de pureza. Embora esses métodos permitam a produção em grande quantidade, o custo ainda é elevado para aplicações em larga escala (Saboor & Ataei, 2024).

Os NTCPs também possuem características eletroquímicas interessantes, incluindo capacitância interfacial, reatividade e dimensões dos eletrodos. O principal propósito dos NTCPM na modificação de eletrodos é aumentar a taxa de transferência de elétrons entre a superfície do eletrodo e as espécies eletroativas na solução em massa (Raval *et al.*, 2018).

Os nanotubos de carbono (NTCs) são ideais para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos devido à sua rápida transferência de elétrons, alta área superficial e presença de grupos funcionais, tornando-os atrativos para modificação com diversas espécies (Sawczuk *et al.*, 2023).

A formação de grupos funcionais nos NTCs ocorre por funcionalização química em meio oxidante, oxidando átomos de carbono e gerando grupos carboxila, hidroxila e carbonila nas paredes dos nanotubos, principalmente nos planos de borda, localizados nos defeitos do tubo e em suas extremidades (Ferrier & Honeychurch, 2021; Kharlamova *et al.*, 2022).

Atualmente há na literatura uma variedade de sensores que empregam os NTCs para a modificação de superfície de eletrodos, bem como os materiais compósitos à bases de NTC. Rajkumar *et al.* (2018) utilizou um eletrodo serigrafado modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas dopados com nitrogênio e nanopartículas de níquel (Ni/N-NTCPM) para a determinação voltamétrica de catecol e HQ. Este sensor apresentou alta atividade eletroquímica e baixos limites de detecção para a determinação dos analitos.

Sawczuk *et al.* (2023) desenvolveram um nanosensor eletroquímico sensível baseado em nanopartículas de óxido de ferro e nanotubos de carbono paredes múltiplas para determinação simultânea de benzoquinona e catecol em águas subterrâneas. Os limites de detecção encontrados foram de 3,46  $\mu\text{M}$  para benzoquinona e 1,52  $\mu\text{M}$  para catecol, respectivamente.

## 2.7 Óxido de ferro

Os óxidos de ferro são materiais abundantes na crosta terrestre, pois o ferro compõe cerca de 35% da massa total do planeta, sendo possível encontrá-lo em quase todas as rochas e solos. A maior parte do ferro é encontrado no estado de oxidação  $\text{Fe}^{2+}$ , mas em contato com a superfície é rapidamente oxidado para o estado de  $\text{Fe}^{3+}$  (Oliveira *et al.*, 2013).

Há mais de 17 tipos de hidróxidos e óxidos de ferro que podem ser obtidos, alguns encontrados naturalmente e outros sinteticamente, como: goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), acaganeita ( $\beta\text{-FeOOH}$ ), ferroxita ( $\delta'\text{-FeOOH}$ ), ( $\delta\text{-FeOOH}$ ), goethita de Alta Pressão ( $\text{FeOOH}$ ), “schwertmannite” ( $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z.n\text{H}_2\text{O}$ ), ferridrita ( $\text{Fe}_5\text{HO}_8.4\text{H}_2\text{O}$ ), bernalita ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) e hidróxido de Ferro (III) ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ). Os óxidos são: hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), “wusite” ( $\text{FeO}$ ),  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Alves *et al.*, 2019).

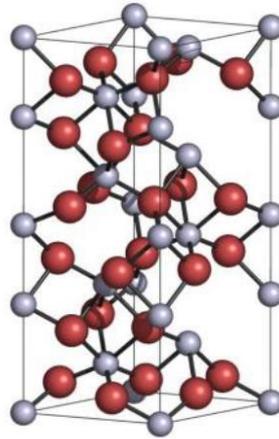
O óxido de ferro, devido às suas propriedades, tem sido amplamente empregado em várias áreas científicas e tecnológicas, como catálise, gravação magnética e aplicações biomédicas. (Arosio, 2021). Existem várias nanopartículas de óxidos metálicos, mas as nanopartículas de maghemita (M-NPs) ganharam muita atenção, pois são as mais baratas entre elas, com biocompatibilidade significativa e magníficas características de superfície eletrônica (Bhakta *et al.*, 2019; Iftikhar *et al.*, 2021).

A hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), em sua forma pura, é composta por 69,94% de ferro e 30,06% de oxigênio. Além de ser amplamente encontrada na natureza, esse óxido também pode ser sintetizado em laboratório através de diversas técnicas, como o método sol-gel, hidrotermal, precursores poliméricos, entre outros. (Sharma *et al.*, 2024). Dentre os diversos óxidos metálicos, o óxido de ferro na forma de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) é o estado mais estável dos óxidos de ferro sob condições ambientais (Zhou *et al.*, 2023).

O óxido de ferro é conhecido por seu baixo custo de produção, ampla gama de propriedades eletroquímicas e fotoeletroquímicas, além de sua baixa toxicidade. Como materiais magnéticos, os óxidos de ferro são amplamente estudados e podem exibir diversas propriedades, que variam conforme a estrutura cristalina ou o tamanho das partículas (Majetich *et al.*, 2013).

Sua densidade é de aproximadamente  $5,3 \text{ g/cm}^3$ . A estrutura consiste em uma camada de octaedros que compartilham arestas, com dois terços dos sítios ocupados por íons  $\text{Fe}^{3+}$  ligados a íons  $\text{O}^{2-}$ , enquanto os demais íons estão organizados de forma regular, formando anéis hexagonais compactos (Alves *et al.*, 2019), conforme ilustrado na Figura 4.

**Figura 4** - Estrutura cristalina da hematita, as esferas cinzas representam os átomos de ferro e as esferas vermelhas os átomos de oxigênio.



Fonte: Jezini, 2015.

Esses materiais nanoparticulados podem ser empregados para funcionalizar outros materiais, resultando em materiais híbridos que combinam as propriedades de ambos, ampliando suas funcionalidades. Esses materiais magnéticos podem ser facilmente empregados em eletroquímica, para modificar eletrodos possibilitando um aumento na área superficial, melhorando algum efeito catalítico (Bagher *et. al.*, 2014).

A literatura reporta vários trabalhos utilizando o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para a construção de sensores eletroquímicos, dentre os quais podemos destacar o trabalho desenvolvido por Silva *et. al.* (2018), que utilizaram um eletrodo de pasta de carbono modificado com  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NTCPM-O}$  para a quantificação do pesticida Metribuzin. O eletrodo modificado apresentou um intervalo linear entre  $0,5\text{-}4,2 \mu\text{molL}^{-1}$ , com limites de detecção de  $0,15 \mu\text{molL}^{-1}$  e quantificação de  $0,46\mu\text{molL}^{-1}$ .

Galvão (2024) desenvolveu um método eletroanalítico para a quantificação do hormônio  $17\beta$ -estradiol (E2) em amostras de medicamentos, urina sintética e água do lago Igapó (Londrina-PR). Para isso, utilizou-se o ECV modificado com  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CNT/ECV}$ . O sensor apresentou uma faixa linear de concentração entre  $5,0$  e  $100,0 \text{ nmol L}^{-1}$  com um limite de detecção e quantificação de  $4,4 \text{ nmol L}^{-1}$  e  $14,6 \text{ nmol L}^{-1}$ , respectivamente.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo geral

Desenvolver um sensor eletroquímico à base de nanotubos de carbono de paredes múltiplas e nanopartículas de óxido de ferro para a determinação simultânea de HQ e RS em amostras de água do Rio Pindaré-Mirim/MA.

#### 3.2 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar o compósito NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- ✓ Caracterizar os materiais (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NTCPM-COOH e NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) através dos métodos: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Forrier (FT-IR) e Difração de Raios-X (DRX);
- ✓ Estudar o comportamento eletroquímico do ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- ✓ Otimizar o procedimento analítico tanto das condições da solução como das técnicas de voltametria cíclica e pulso diferencial;
- ✓ Avaliar possíveis interferências na resposta analítica do estudo proposto;
- ✓ Avaliar, estatisticamente, a precisão e a exatidão dos procedimentos eletroanalíticos;
- ✓ Aplicar o procedimento otimizado, para determinar HQ e RS em amostras de água do Rio Pindaré-Mirim/MA.

### 4. MATERIAL E MÉTODOS

#### 4.1 Área de estudo e coleta da amostra

As amostras de água foram coletadas em três pontos distintos do Rio Pindaré-Mirim/MA (Figura 5), de acordo com o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras de Água e Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos – CETESB (2023). Onde o ponto C1, está localizado próximo a área urbana do Rio com latitude (3°36'11.94"S) e longitude (45°20'30.91"O), o ponto V3 está localizado o povoado praia volta morta com latitude (3°36'50.15"S) e longitude (45°20'43.40"O), o ponto A2, está localizado o povoado areias com latitude (3°35'40.71"S) e longitude (45°18'28.03"O). Dados extraídos do sistema de coordenadas geográficas UTM DATUM SIRGAS 2000.

**Figura 5.** Mapa de localização da área de estudo



Fonte: Próprio autor

As amostras foram acondicionadas em frascos de vidro borossilicato de boca larga, com tampas revestidas de teflon, garantindo a ausência de espaços vazios internos para evitar a perda dos compostos mais voláteis. Em seguida, foram armazenadas em uma caixa térmica com banho de gelo e transportadas ao laboratório NARP (Núcleo de Análises de Resíduos e Pesticidas) da Universidade Federal do Maranhão. No laboratório, as amostras foram conservadas em um refrigerador a aproximadamente 4°C até o momento do preparo para análises eletroquímicas subsequentes. Todos os frascos de cor âmbar utilizados na coleta foram lavados com detergente comum em água corrente, seguidos por imersão em banho de extran neutro a 5% por cerca de 12 horas. Após o banho, os frascos foram enxaguados com água ultrapura e secos em estufa a 100°C por 24 horas.

#### 4.2 Reagentes e soluções

Os reagentes de grau analítico disponíveis no laboratório de pesquisa foram utilizados neste trabalho. As soluções foram preparadas utilizando-se água deionizada pelo sistema Milli-Q com resistividade  $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ . Os reagentes cloreto de ferro (II) tetra hidratado, ácido cítrico, etilenoglicol, dimetilformamida, cloreto de potássio e ferricianeto de potássio foram adquiridos da Merck. O resorcinol e hidroquinona (pureza  $\geq 98\%$ ), foram fornecidos

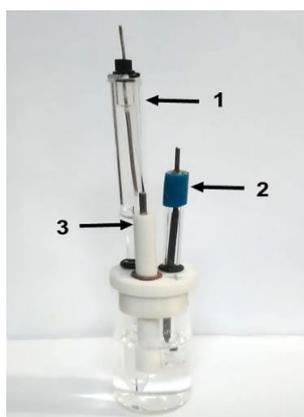
pela Sigma-Aldrich® e Merck, respectivamente. A solução tampão fosfato foi constituída de fosfato de sódio monobásico e fosfato de sódio dibásico ambos da Merck, o pH foi ajustado com hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich®), o nanotubo de carbono de parede múltiplas carboxilados adquirido do DropSens, S.L. e o Nafion® da Sigma-Aldrich. A solução estoque de concentração 10mM de HQ e RS foram preparadas dissolvendo a massa do reagente, em uma mistura de água e etanol em uma proporção de 1:1 (v/v).

### 4.3 Instrumentação

As respostas eletroquímicas de potenciais e correntes de pico foram obtidas à pressão atmosférica e à temperatura ambiente por meio das técnicas de voltametria cíclica (CV) e voltametria de pulso diferencial (DPV). Esses experimentos foram realizados utilizando-se um potenciostato modelo PGSTAT 302 da Metrohm-Autollab, acoplado a um computador, com auxílio do software NOVA 2.1.7 para controle de potencial, aquisição e tratamentos de dados.

Para as medidas voltamétricas, foi utilizado uma célula eletroquímica de três eletrodos, um eletrodo de carbono vítreo ( $A_{\text{geom}} = 0,05 \text{ cm}^2$ ), modificado com NTCPM-COOH/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como um eletrodo de trabalho, o sistema  $\text{Ag(s)}|\text{AgCl(s)}|\text{Cl}^-(\text{KCl}_{\text{sat}})$  como um eletrodo de referência e um fio de platina como eletrodo auxiliar, respectivamente (Figura 6).

**Figura 6.** Célula para a realização das medidas eletroquímicas.



Fonte: Próprio autor

- (1) - Eletrodo de referência ( $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$ )
- (2) - Eletrodo auxiliar (Fio de Pt)
- (3) - Eletrodo de trabalho (ECV)

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).

#### 4.4 Síntese do óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

A nanopartícula do óxido metálico ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) foi sintetizada pelo método dos precursores poliméricos. Primeiramente, 7,0 g do precursor metálico (cloreto de ferro (II) tetra hidratado) foi adicionado em 50 mL de água. Essa mistura foi mantida sob agitação constante a 80 °C até a completa dissolução do sal. Em seguida, adicionou-se ácido cítrico (20,29 g) na proporção metal/ácido de 1:3 em mol para a formação do citrato metálico do respectivo metal. A temperatura foi elevada para 120°C e adicionou-se etilenoglicol (12,18 mL) na proporção de 60:40 (% em massa) do ácido/etileno glicol para ocorrer a polimerização. O gel obtido foi seco em estufa (~100°C) por 24 horas para a remoção do excesso de água. Após esse período, o material foi submetido a um processo de calcinação no qual utilizou-se uma temperatura de 300°C durante 2 horas para a formação do “puff”, logo após o material foi moído e novamente calcinado a 500 °C por 2 horas para obtenção dos óxidos metálicos (Mirzaei *et al.*, 2016; Gunnewiek *et al.*, 2016).

#### 4.5 Preparo do compósito NTCPM-COOH/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$

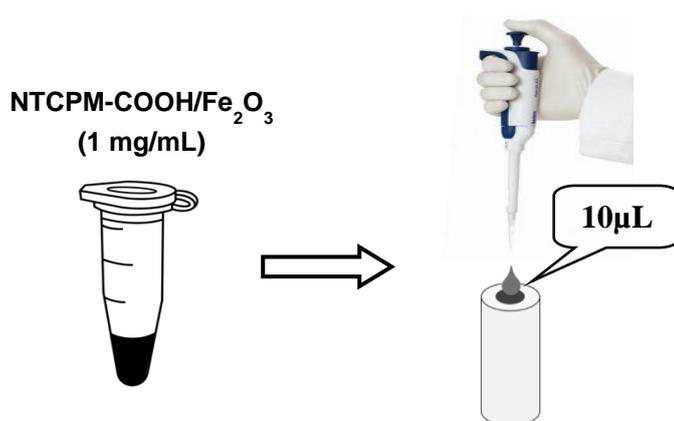
Para o preparo do compósito NTCPM-COOH/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  inicialmente, 0,1g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foram dispersos em dimetilformamida utilizando ultrassom durante 30 minutos, logo após, 0,3g de NTCPM-COOH foram adicionados a suspensão que ficou por mais 30 minutos em sonicação. Logo após, a suspensão foi agitada a temperatura ambiente por 24 h. A solução resultante foi centrifugada para se obter os precipitados, em seguida levado a estufa a 100° C por 15 minutos, obtendo-se o compósito NTCPM-COOH/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Santos *et al.*, 2019).

#### 4.6 Modificação do eletrodo de carbono vítreo (ECV)

Antes de iniciar as modificações, a superfície do eletrodo de carbono vítreo foi polida em feltro com alumina e, posteriormente, lavado com água deionizada. Em seguida, realizou-

se a limpeza do eletrodo e uma suspensão de NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na concentração 1 mg/mL foi preparada em metanol e 0,5% de Nafion®. Uma alíquota de 10 µL da suspensão foi depositada diretamente na superfície do eletrodo e, em seguida, foi seco à temperatura ambiente para permitir a evaporação do solvente e a obtenção do NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ECV e, logo após, o eletrodo foi mergulhado na solução eletrolítica na célula para as medidas eletroquímicas conforme pode ser observado na Figura 7.

**Figura 7** - Esquema da modificação do eletrodo de trabalho.



Fonte: Próprio autor

#### 4.7 Caracterização física do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e do composto NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a 15kV e a Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Hitachi TM3030 Plus, para o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Utilizando o espectrômetro Shimadzu, modelo IR Prestige-21, foram obtidos os espectros de infravermelho das amostras entre 400-4000 cm<sup>-1</sup> empregando pastilhas de KBr (1%). Para as análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Bruker modelo D8 Advance, utilizando radiação Cu- K $\alpha$  no intervalo de ângulo 2 $\theta$  entre 5 e 80°.

#### 4.8 Avaliação da área eletroativa do ECV

A área ativa do ECV foi avaliada por meio de experimento de voltametria cíclica, utilizando o sistema redox ferricianeto/ferrocianeto. As medidas foram realizadas na presença

de  $K_3[Fe(CN)_6]$   $1 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> em solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, sob diferentes velocidades de varredura (0,01; 0,02; 0,04; 0,05; 0,06; 0,08; 0,1; 0,12 e 0,14 V.s<sup>-1</sup>).

Pressupondo que o sistema demonstre um comportamento sob condições de controle difusional das espécies eletroativas próximas a superfície do eletrodo, a área ativa do eletrodo pode ser determinada utilizando a equação de Randles–Sevick (Ganesh, 2015).

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

onde  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica,  $A$  é a área ativa do eletrodo (cm<sup>2</sup>),  $D$  é o coeficiente de difusão (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>),  $C$  é a concentração de espécies em solução (mol cm<sup>-3</sup>) e  $v$  a velocidade de varredura (V s<sup>-1</sup>). Esta equação indica um comportamento linear, resultando em uma reta que passa pela origem, com um coeficiente angular de  $2,687 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C$ .

#### **4.9 Comportamento eletroquímico do ECV sem modificação, ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ECV/NTCPM-COOH e ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na presença de HQ e RS**

Para fins de comparação, investigou-se o comportamento voltamétrico dos picos redox de HQ e pico anódico de RS, através da técnica de voltametria cíclica. Avaliou-se os voltamogramas obtidos para o ECV sem modificação, ECV/NTCPM-COOH, ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na presença dos analitos. Os voltamogramas foram obtidos utilizando-se solução tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0), à velocidade de varredura ( $v$ ) de 50 mV s<sup>-1</sup>.

#### **4.10 Estudo voltamétrico do processo de oxidação da HQ e RS**

Avaliou-se individualmente através da técnica de voltametria cíclica, o estudo voltamétrico para oxidação de hidroquinona e resorcinol no ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Com o objetivo de obter mais informações sobre o processo redox, analisou-se o comportamento do analito em diferentes velocidades de varredura. O estudo foi realizado utilizando 10,0 mL de solução tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) como eletrólito suporte, com HQ e RS em concentrações de 100  $\mu$ mol L<sup>-1</sup> para ambos.

#### 4.11 Otimização dos parâmetros experimentais

Para melhor desempenho analítico do sensor, os parâmetros experimentais que influenciam na sensibilidade, estabilidade e perfil da resposta analítica foram investigados.

A influência do pH do eletrólito suporte na resposta voltamétrica de HQ e RS foi avaliada. Para isso, variou-se o pH do tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  nos valores de 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 e 8,0, contendo HQ e RS  $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ , em busca do pH que apresentasse o melhor perfil voltamétrico e maior sensibilidade para a resposta analítica dos analitos estudados. Posteriormente, na condição de pH otimizada, avaliou-se os sinais analíticos em diferentes concentrações ( $0,05$ ;  $0,1$  e  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ) do tampão fosfato.

#### 4.12 Parâmetros Operacionais do equipamento

Para a construção da curva analítica, foram otimizados os parâmetros operacionais da técnica de voltametria de pulso diferencial, tais como: velocidade de varredura ( $v$ ), amplitude de pulso ( $A_p$ ) e tempo de pulso (ms), a fim de se obter o melhor sinal analítico, principalmente, a medida das correntes de pico e resolução dos voltamogramas. Inicialmente variou-se as amplitudes de pulso de  $0,01$ ;  $0,02$ ;  $0,03$ ;  $0,04$ ;  $0,05$ ;  $0,06$ ;  $0,07$ ;  $0,08$ ;  $0,09$  e  $0,1 \text{ V}$ , com velocidade fixa em  $0,02 \text{ V s}^{-1}$ , após determinar o valor ótimo de amplitude, foram avaliadas as velocidades de varredura de  $0,01$ ;  $0,02$ ;  $0,03$ ;  $0,04$ ;  $0,05$ ;  $0,06$ ;  $0,07$ ;  $0,08$ ;  $0,09$  e  $0,1 \text{ V s}^{-1}$ , sob as mesmas condições experimentais apresentadas anteriormente. Finalmente, após determinar a melhor amplitude e velocidade, foi avaliado o tempo de pulso em um intervalo de  $200\text{ms}$  até  $500\text{ms}$ .

#### 4.13 Estudo de interferência na resposta analítica

As interferências de outras espécies na resposta do sensor foram investigadas pela análise de uma solução contendo  $40,0 \text{ } \mu\text{M}$  de HQ e RS em solução tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0). Foi avaliado a interferência do catecol e bisfenol A sobre o sinal analítico do RS e HQ simultaneamente. Foram preparadas soluções dos interferentes orgânicos em concentrações 10 (dez) vezes superiores às concentrações dos analitos HQ e RS.

Foi avaliado a interferência dos íons  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  em uma concentração de 100 (cem) vezes superiores às concentrações dos analitos RS e HQ simultaneamente. Após o preparo das soluções dos interferentes e a montagem do sistema eletroquímico, iniciou-se o

estudo de voltametria de pulso diferencial. Repetiu-se o procedimento individualmente para cada um dos interferentes. As medidas foram obtidas em triplicata para maior confiabilidade dos resultados.

#### **4.14 Repetibilidade, reprodutibilidade e estabilidade**

Com o objetivo de verificar a precisão do sensor (ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sob as condições otimizadas, foi realizado o estudo da repetibilidade, avaliando-se dez medidas sucessivas de HQ (100 µmol L<sup>-1</sup>) e RS (100 µmol L<sup>-1</sup>), através da técnica voltametria de pulso diferencial. Para o estudo de reprodutibilidade, foram preparados seis sensores da mesma forma em diferentes dias e utilizados para determinar 100 µmol L<sup>-1</sup> de HQ e RS.

Essas medidas foram avaliadas pelo desvio padrão relativo ( $DPR = DP/\bar{x} * 100$ ) entre as correntes de pico anódicas obtidas para ambos os analitos simultaneamente, onde DP é o desvio padrão das correntes e  $\bar{x}$  representa a média dos valores das correntes de pico. A estabilidade do eletrodo modificado com NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi avaliada ao longo de quatro semanas, durante as quais o sensor foi mantido armazenado em solução tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) e analisado nos intervalos de 1, 7, 14 e 28 dias.

#### **4.15 Determinação simultânea de HQ e RS em amostras de água empregando o sensor ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Antes das análises, as amostras de água do Rio Pindaré-Mirim/MA foram filtradas utilizando um filtrilo com membrana de 0,22 µm, e em seguida uma alíquota de 4 mL de amostra real foi adicionada na célula eletroquímica, juntamente com um volume de 6 mL de solução tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0), somando-se um volume total de 10 mL de amostra para a realização das medidas voltamétricas.

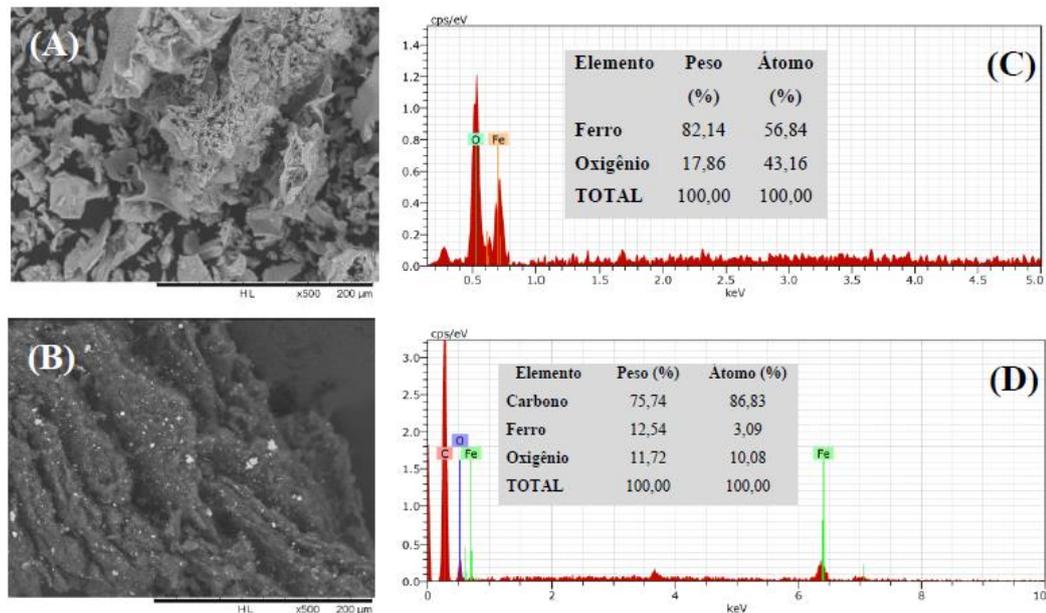
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização do NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 5.1.1 Caracterização morfológica

As caracterizações morfológicas do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e do compósito NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foram realizadas por meio da obtenção de imagens de MEV e EDS, conforme mostrado na Figura 8.

**Figura 8** – Imagens MEV para (A) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (B) NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Espectro EDS de (C) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (D) NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Fonte: Próprio autor

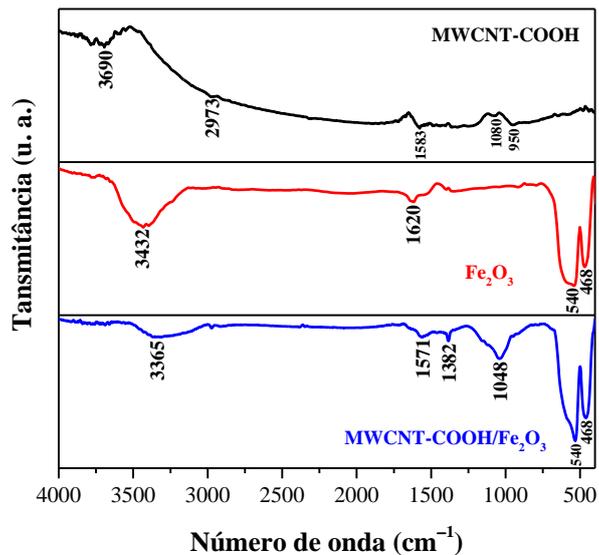
A Figura 8A, ilustra a imagem do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que apresenta aglomerados, resultantes do método de síntese dos precursores poliméricos. Na imagem de MEV do compósito NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 8B), é possível observar que as nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estão uniformemente distribuídas na superfície do NTCPM-COOH, o que contribui significativamente para o aumento da condutividade do compósito. Esses resultados indicam que a metodologia de síntese realizada promove uma interação física eficiente entre os materiais. Esse comportamento está em conformidade com a literatura (Gao *et al.*, 2017; Sawczuk *et al.*, 2023; Ponnarasi *et al.*, 2024).

A Figura 8C, corresponde ao espectro EDS do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que confirmou a presença dos elementos Fe e O. Os respectivos percentuais atômicos dos elementos Fe e O, foram de 56,84%, 43,16%. A figura 8D é referente ao espectro EDS do compósito NTCPM-COOH/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que confirmou a presença dos elementos C, Fe e O. Os percentuais atômicos dos elementos C, Fe e O, foram de 86,83%, 3,09% e 10,08%, respectivamente.

### 5.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho – FT-IR

A Figura 9 apresenta os espectros obtidos por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  para as amostras de NTCPM-COOH (linha preta),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (linha vermelha) e NTCPM-COOH/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (linha azul).

**Figura 9** - Espectros de FT-IR das amostras de NTCPM-COOH, NTCPM-COOH/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



Fonte: Próprio autor

Esses espectros foram utilizados para identificar os grupos funcionais presentes nos materiais sintetizados. O espectro obtido para o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresentou duas bandas intensas e distintas em 468  $\text{cm}^{-1}$  e 540  $\text{cm}^{-1}$  que está relacionada com as vibrações de estiramento das ligações de Fe-O (Wang *et al.*, 2024). Além disso, observou-se duas bandas em torno de 3432 e 1620  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde as ligações OH. A presença simultânea dessas bandas indica que a água de cristalização está presente na amostra (Suresh *et al.*, 2012).

No espectro de FT-IR de NTCPM-COOH, observou-se bandas em 3690 e 2973  $\text{cm}^{-1}$ , associadas às vibrações de alongamento H-O e C-H, que são considerados como resultado da

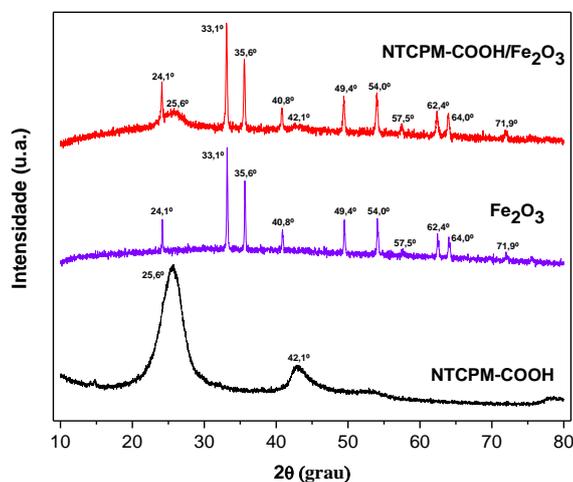
oxidação na formação dos grupos COOH na superfície dos NTCPM-COOH (Tehrani *et al.*, 2013; Stegarescu *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2024). Além disso, a banda que corresponde a  $1080\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a vibração de alongamento de C-O (Vukovic; Marinkovic, 2010; Sahoo; Satpati, 2017). As bandas de absorção em  $1583$  e  $950\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas à vibração de alongamento C=C dos NTCPM-COOH (Her & Lai, 2013).

No espectro de NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> há um deslocamento das bandas em  $3365$ ,  $1571$ ,  $1382$  e  $1048\text{ cm}^{-1}$ , devido às interações das nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na superfície dos NTCPM-COOH (Mitróová *et al.*, 2010). No espectro do NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a banda em  $1048\text{ cm}^{-1}$  é sugerida como decorrente das interações entre as nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e os grupos funcionais do NTCPM-COOH. Esse deslocamento, em relação à banda de  $1080\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao alongamento de C–O no NTCPM-COOH isolado, indica que a incorporação do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altera a vibração do grupo C–O, evidenciando a formação de interações interfaciais que contribuem para a estabilização do compósito. A presença de bandas características dos espectros de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NTCPM-COOH, indica que as nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estão efetivamente incorporadas nas estruturas dos NTCPM-COOH.

### 5.1.3 Difração de Raios X

Análises de DRX (Figura 10) foram realizadas para investigar a estrutura dos materiais sintetizados. O difratograma obtido para o NTCPM-COOH apresentou picos de difração em  $2\theta = 25,6^\circ$  e  $42,1^\circ$  que correspondem, respectivamente, à reflexão dos planos (002) e (100) característicos do grafite (Chen *et al.*, 2019).

**Figura 10** - Difratogramas das amostras dos NTCPM-COOH, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Fonte: Próprio autor

Para o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foram observados picos de difração em  $24,1^\circ$ ;  $33,1^\circ$ ;  $35,6^\circ$ ;  $40,8^\circ$ ;  $49,4^\circ$ ,  $54,0^\circ$ ;  $57,5^\circ$ ;  $62,4^\circ$ ,  $64,0^\circ$  e  $71,9^\circ$ , que correspondem aos planos cristalinos (012), (104), (110), (113), (024), (116), (122), (214), (300) e (1010), respectivamente, e que podem ser facilmente indexados a fase hexagonal de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Estes resultados são consistentes com relatos de trabalhos anteriores (Mirzaei *et al.*, 2016).

As dimensões dos cristalitos foram estimadas aplicando-se a equação de Debye-Scherrer (Vijayaprasath *et al.*, 2019) usando as reflexões (002) e (104) aos difratogramas mostrados na Figura 10.

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (2)$$

Onde  $d$  é o tamanho médio do cristalito,  $K$  é uma constante adimensional chamada de fator de forma e geralmente é assumido um valor de 0,9 para sistemas cúbicos,  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-X (0,154 nm),  $\beta$  é a largura a meia altura do pico analisado e  $\theta$  é o ângulo de Bragg.

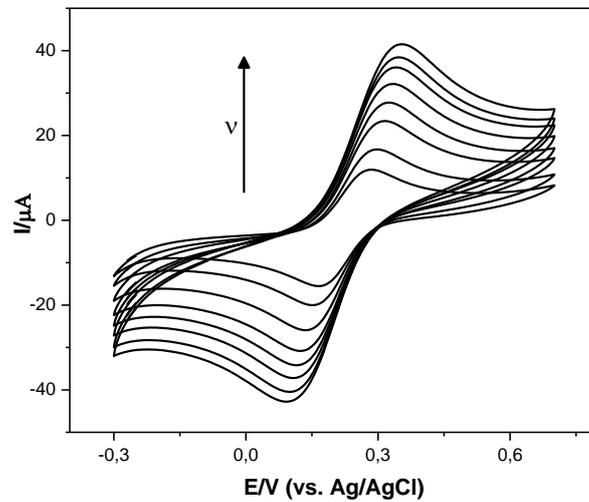
O tamanho médio dos cristalitos calculados foi de aproximadamente 2,3 nm para os nanotubos de carbono comerciais funcionalizados com o grupo (-COOH) e 34,76 nm para as nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . O tamanho calculado das nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é menor em comparação com alguns trabalhos encontrados na literatura, que reportam tamanhos de aproximadamente 39 nm (Balaraju *et al.*, 2017; Vivekanandan *et al.*, 2024), 70 nm (Mirzaei *et al.*, 2016), 45 a 65 nm (Bazrafshan *et al.*, 2017), e 57 a 98 nm (Ma *et al.*, 2012). Esses resultados demonstram a eficiência do método dos percussores poliméricos para a obtenção de partículas em escala nanométrica.

## 5.2 Caracterização eletroquímica

### 5.2.1 Área eletroativa do eletrodo de carbono vítreo

O comportamento redox na presença de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $1 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> em solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, sob diferentes velocidades de varredura, é mostrado conforme a Figura 11. Os voltamogramas cíclicos exibem picos tanto em varredura direta quanto em varredura reversa, correspondentes à oxidação e redução do sistema  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

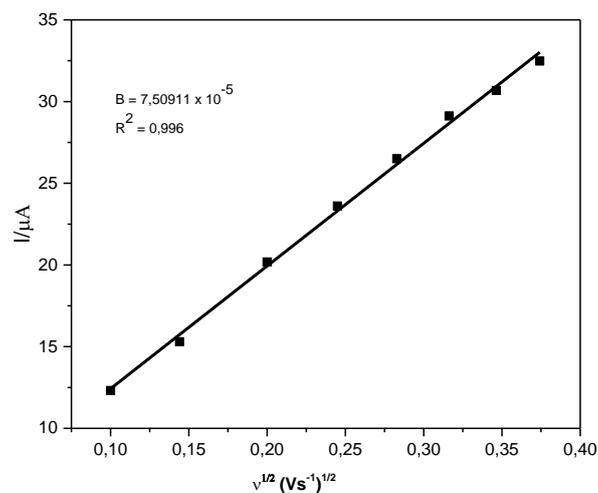
**Figura 11** - Voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varredura de potencial (0,01; 0,02; 0,04; 0,05; 0,06; 0,08; 0,1; 0,12 e 0,14  $\text{V.s}^{-1}$ ) para o sistema ferricianeto/ferrocianato em uma solução de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , em  $\text{KCl}$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  para ECV.



Fonte: Próprio autor

Os resultados indicam que, à medida que a velocidade de varredura aumenta, a intensidade da corrente também se eleva. Isso ocorre porque a velocidade de varredura do experimento determina a rapidez com que o potencial é escaneado. Assim, velocidades de varredura mais rápidas resultam em correntes de pico mais elevadas (Elgrishi *et al.*, 2018).

**Figura 12** - 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 11).



Fonte: próprio autor

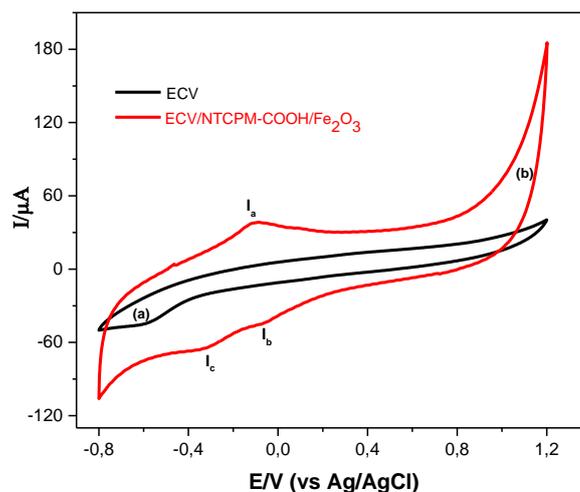
A Figura 12, mostra o gráfico de  $I_p$  versus a  $v^{1/2}$ , com os valores extraídos da Figura 11. Nesse estudo da velocidade de varredura para o ECV, é observado uma relação linear entre a corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura, com  $R^2=0,996$ , o que indica que a transferência de massa no sistema é controlada por difusão.

É possível estimar o valor experimental da área eletroativa do eletrodo de carbono vítreo extraindo o coeficiente angular igual a  $7,50911 \times 10^{-5} \text{ A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$  da reta formada, substituindo este valor na equação Randles–Sevick e considerando  $n = 1$ ,  $D = 6,32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $C = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ . Os dados experimentais revelaram uma área eletroativa de  $0,111 \text{ cm}^2$  para o ECV.

### 5.2.2 Resposta eletroquímica do eletrodo de carbono vítreo modificado com NTCPM-COOH /Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O comportamento eletroquímico do sensor NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi avaliado utilizando a técnica de voltametria cíclica. Os experimentos foram realizados em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tampão fosfato (pH 7,0) e velocidade de varredura de  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ . Conforme apresentado na Figura 13, os voltamogramas cíclicos para o ECV sem modificação (curva a) e ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (curva b) foram registrados entre -0,8 e 1,2 V.

**Figura 13** - Voltamogramas cíclicos para o ECV sem modificação e ECV/NTCPM-COOH /Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidos em solução de tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0), com velocidade de varredura de  $0,05 \text{ Vs}^{-1}$ .



Fonte: próprio autor

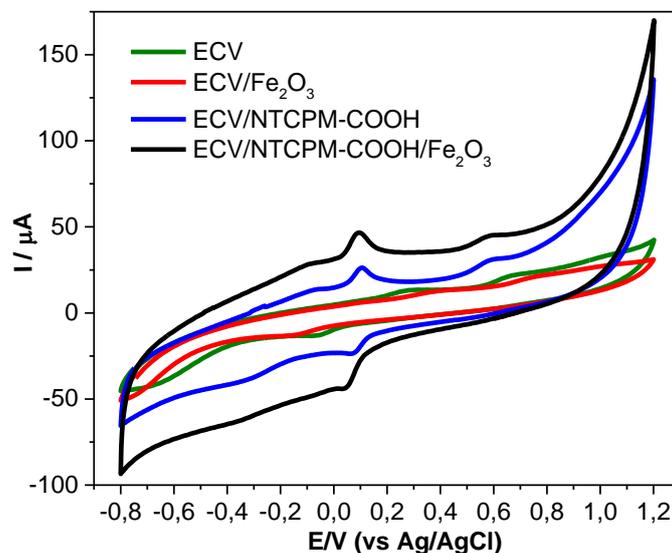
Nenhum processo redox foi observado no eletrodo não modificado, o que indica que não ocorre transferência de elétrons através da interface eletrodo-tampão, portanto, as correntes são de natureza capacitiva. No entanto, para o ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram observados um pico de oxidação em aproximadamente -0,1 V (I<sub>a</sub>) e dois picos de redução localizados em -0,07 V (I<sub>b</sub>) e -0,31 V (I<sub>c</sub>). Os picos I<sub>a</sub> e I<sub>b</sub> são atribuídos ao par redox Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>. O processo I<sub>c</sub> (Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>) está relacionado à dissolução química dos íons de ferro originados do óxido metálico (Alves *et al.*, 2019). As reações eletroquímicas referentes aos picos voltamétricos observados podem ser descritas como (Bazrafshan *et al.*, 2017):



### 5.3 Estudo do comportamento eletroquímico do ECV sem modificação, ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ECV/NTCPM-COOH e ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na presença de HQ e RS

O comportamento eletroquímico de HQ e RS nos eletrodos ECV não modificado, ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ECV/NTCPM-COOH e ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi avaliado através da técnica de voltametria cíclica, na faixa de potencial de -0,8 a 1,2 V, em tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) contendo 100 μmol L<sup>-1</sup> para ambos os analitos (Figura 14).

**Figura 14** - Voltamogramas cíclicos obtidos na presença de 100 μmol L<sup>-1</sup> de HQ e RS em tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) no ECV, ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ECV/NTCPM-COOH e ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Velocidade de varredura de 0,05 V s<sup>-1</sup>.



Fonte: próprio autor

Sob as condições avaliadas, o ECV sem modificação (curva verde) e o ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (curva vermelha) apresentaram picos redox de HQ e RS com baixa resolução e respostas de corrente reduzidas. No entanto, no ECV modificado com NTCPM-COOH (curva azul) e NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (curva preta), os picos voltamétricos de HQ e RS foram claramente observados. A melhoria das correntes de pico no NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser atribuída ao aumento dos sítios ativos na superfície do eletrodo, devido à incorporação uniforme das nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na superfície do NTCPM-COOH (Liu *et al.*, 2015).

No voltamograma obtido para o ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o pico anódico localizado em 0,091 V é atribuído a oxidação de HQ para *p*-benzoquinona (*p*-BQ) e o pico catódico em 0,041 V é referente a redução de *p*-BQ para HQ, o que está em conformidade com a literatura (Arpitha *et al.*, 2023; Iftikhar *et al.*, 2024). Além disso, o pico anódico em torno de 0,59 V é atribuído à oxidação irreversível do RS (Iftikhar *et al.*, 2021; Fabri *et al.*, 2023).

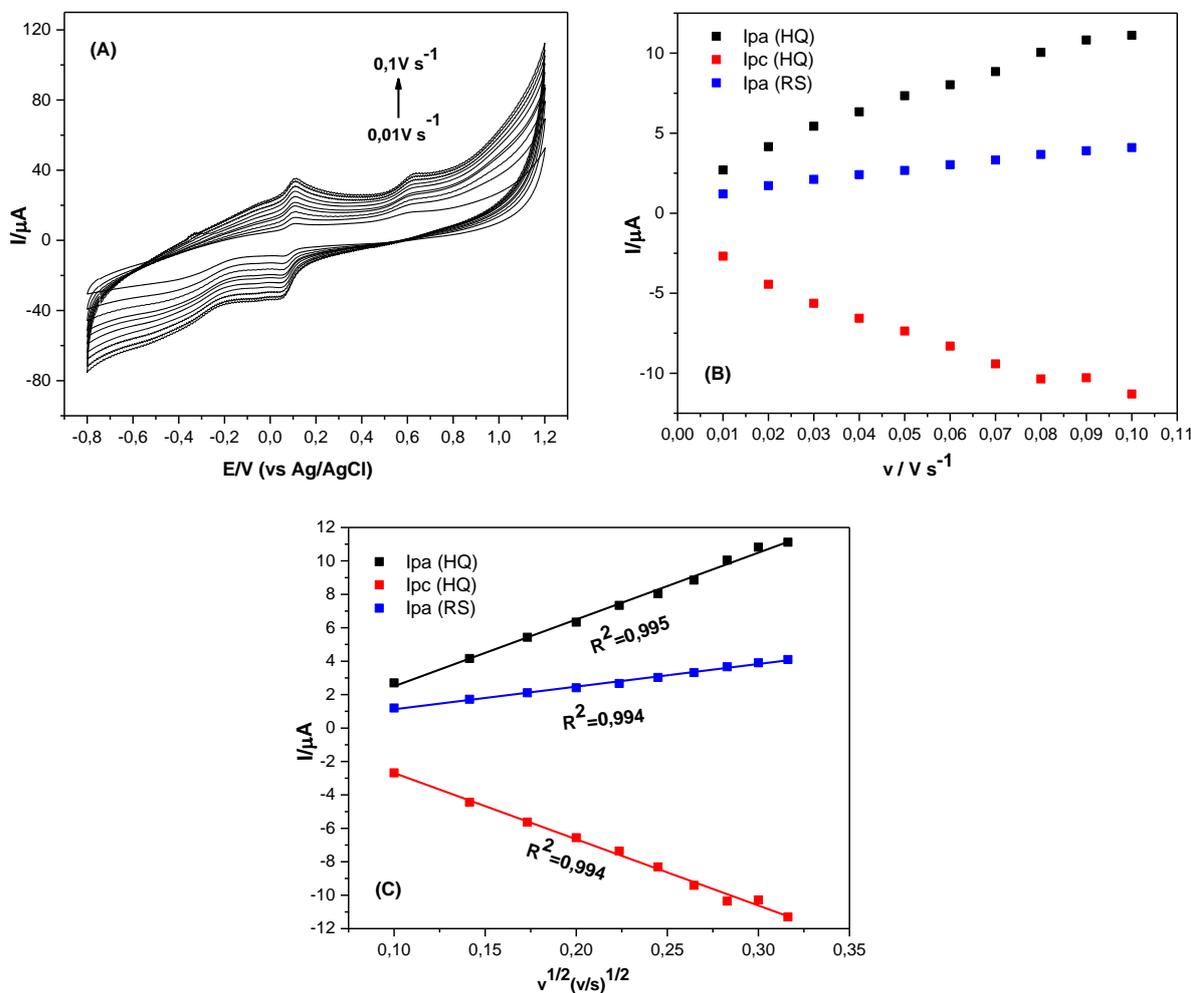
A diferença de potencial do pico de oxidação entre HQ e RS no ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é de 499 mV, demonstrando uma boa separação entre os analitos e possibilitando a determinação simultânea. Além disso, o ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta maiores correntes de pico em comparação aos demais eletrodos modificados na presença de HQ e RS, indicando um processo de transferência de elétrons mais rápido no ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

As intensidades das correntes de pico para HQ e RS dos diferentes eletrodos diminuem na seguinte ordem: ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > ECV/NTCPM-COOH > ECV > ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esses resultados demonstram que o sensor ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, é capaz de detectar tanto HQ quanto RS, além de melhorar a sensibilidade para a determinação simultânea desses analitos.

#### 5.4 Efeito da velocidade de varredura na resposta eletroquímica de HQ e RS

O efeito da velocidade de varredura no comportamento voltamétrico de HQ e RS em ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi avaliado por voltametria cíclica no intervalo de 0,01 a 0,1 V s<sup>-1</sup> em solução tampão fosfato 0,1 μmol L<sup>-1</sup> e presença de 100 μmol L<sup>-1</sup> dos analitos. A Figura 15A exibe um pico de oxidação e redução para HQ, enquanto para RS, apresenta somente um pico de oxidação, e para ambos os analitos há um aumento da corrente de pico à medida que se aumenta as velocidades de varredura.

**Figura 15** – (A) Voltamogramas cíclicos de ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em tampão fosfato 0,1 molL<sup>-1</sup> (pH 7,0) contendo 100 μmol L<sup>-1</sup> de HQ e RS a diferentes velocidades de varredura (0,01 – 0,1 V s<sup>-1</sup>). (B) Correntes de pico anódico de HQ e RS versus a velocidade de varredura. (C) Correntes de pico anódico de HQ e RS versus a raiz quadrada da velocidade de varredura



Fonte: próprio autor

Conforme mostrado na Figura 15B, não foi observada uma relação linear entre as correntes de pico e a velocidade de varredura para HQ e RS. No entanto, conforme mostra a Figura 15C, as correntes de pico anódicas (I<sub>pa</sub>) e catódicas (I<sub>pc</sub>) de HQ e RS variam linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura (v<sup>1/2</sup>), demonstrando que a reação eletroquímica dos analitos na superfície do eletrodo ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é um processo controlado por difusão (Dubey *et al.*, 2023).

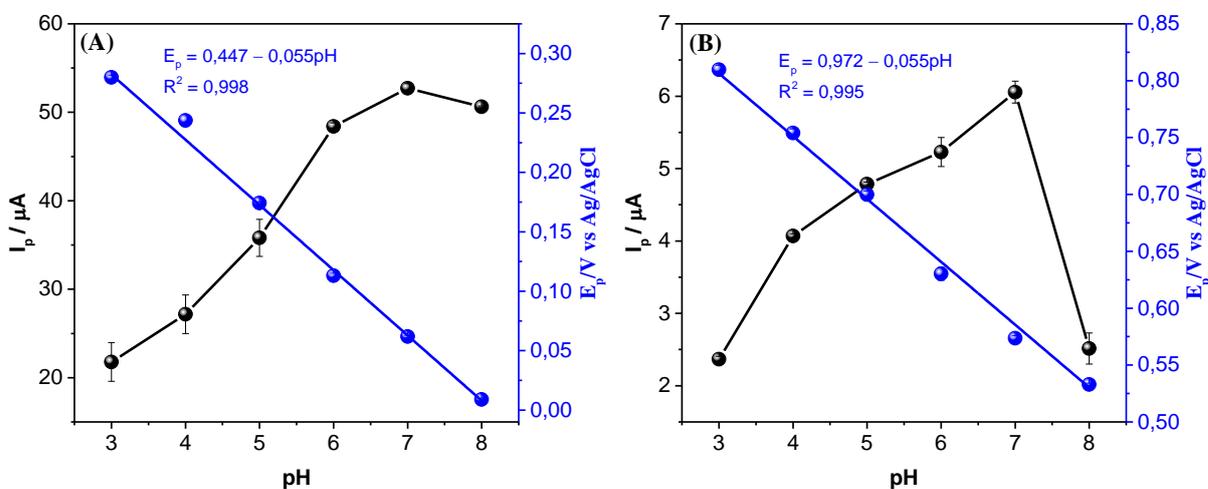
As equações de regressão linear podem ser expressas como I<sub>pa</sub>(μA) = -1,49 + 39,96 v<sup>1/2</sup>(V/s)<sup>1/2</sup>, R<sup>2</sup> = 0,995 e I<sub>pc</sub>(μA) = 1,27 - 39,64 v<sup>1/2</sup>(V/s)<sup>1/2</sup>, R<sup>2</sup> = 0,994 para HQ e I<sub>pa</sub>(μA) = -0,23 + 13,55 v<sup>1/2</sup>(V/s)<sup>1/2</sup>, R<sup>2</sup> = 0,994 para RS.

## 5.5 Otimização dos parâmetros experimentais para análise de HQ e RS

### 5.5.1 Estudo de pH do eletrólito suporte

A resposta eletroquímica pode ser influenciada pelo pH do eletrólito suporte, que desempenha um papel imprescindível na determinação eletroquímica de moléculas eletroativas. Além disso, muitos processos redox ocorridos na superfície do eletrodo são fortemente afetados pelo pH do meio (Song *et al.*, 2015). A influência do pH na resposta voltamétrica de HQ e RS no eletrodo ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi investigada por voltametria de pulso diferencial, em solução tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> na faixa de pH de 3,0 a 8,0 contendo 100 μmol L<sup>-1</sup> de HQ e 100 μmol L<sup>-1</sup> de RS. Os resultados são apresentados na Figura 16 (A e B).

**Figura 16** - Efeito do pH nas correntes de pico e potenciais de pico de (A) HQ e (B) RS. Os experimentos foram realizados em tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> contendo 100 μmol L<sup>-1</sup> dos analitos com velocidade de varredura de 0,02 V s<sup>-1</sup> e amplitude de pulso de 0,05 V.



Fonte: próprio autor

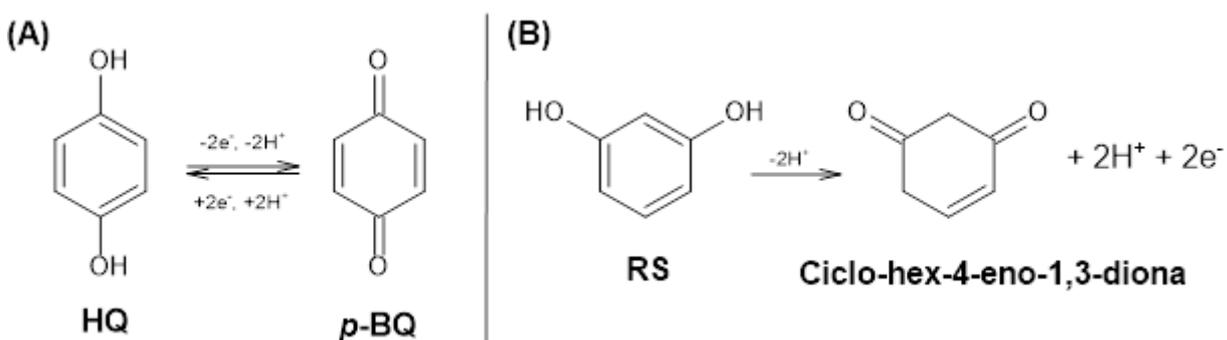
Observa-se, que tanto para HQ quanto para o RS, ocorre um aumento da corrente de pico partindo do pH 3,0 e atingindo seu valor máximo em pH 7,0, e em seguida há uma diminuição da corrente de pico do pH 7,0 para o pH 8,0. Isso pode estar relacionado ao fato do próton participar da reação eletroquímica, indicando que a escassez de prótons em valores de pH maiores dificultam a oxidação de HQ e RS (Liu *et al.*, 2011; Buleandra *et al.*, 2014; Iftikhar *et al.*, 2024).

Sabe-se que os dois isômeros são moléculas aromáticas próticas, que podem ser facilmente desprotonadas e convertidas em ânions em pH elevado. Portanto, à medida que o pH aumentava para valores mais altos, HQ e RS eram rapidamente convertidos em ânions, o que resultava em repulsão eletrostática entre os analitos e o eletrodo modificado (Ghanem, 2007; Du *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2012).

Os potenciais de pico ( $E_p$ ) de HQ e RS se deslocaram para valores menos positivos com o aumento do pH. Uma relação linear entre o potencial de pico e o pH foi observada, sendo obtidas as equações de regressão  $E_p = 0,447 - 0,055\text{pH}$  ( $R^2 = 0,998$ ) para HQ e  $E_p = 0,972 - 0,055\text{pH}$  ( $R^2 = 0,995$ ) para o RS, respectivamente. Ambas as equações apresentaram inclinação de 55 mV/pH, o que está próximo do valor teórico Nernstiano de 59 mV/pH, que é esperado para reações onde há uma equivalência no número de prótons e elétrons (Ganesh; Swamy, 2015; Zuo *et al.*, 2023).

Os dados experimentais sugerem que dois prótons e dois elétrons estão envolvidos no processo redox tanto para HQ quanto para RS, conforme é ilustrado na Figura 17 (A e B). Esses resultados estão em conformidade com os mecanismos propostos em trabalhos publicados anteriormente (Enache & Oliveira-Brett, 2011; Wei *et al.*, 2014; Silva *et al.*, 2018; Ahmed *et al.*, 2024; Naik & Swamy, 2018; Iftikhar *et al.*, 2024).

**Figura 17** – Reação de oxidação da (A) hidroquinona e (B) resorcinol.



Fonte: Adaptado de Oliveira *et al.*, 2024

A reversibilidade do processo redox para a reação de HQ (Figura 17A) se justifica pelo fato da hidroquinona possuir o anel aromático ativado devido a presença dos grupos -OH ativadores nas posições *orto* e *para*, permitindo a ativação de todos os carbonos adjacentes ao grupo cetônico facilitando a reversibilidade do processo redox (Nasr *et al.*, 2005). No entanto,

para o ciclo-hex-4-eno-1,3-diona (Figura 17B), a reação de oxidação do resorcinol considera a geração de uma quinona, produto de considerável instabilidade tal que é formado um filme polimérico na superfície do eletrodo. Este filme é estável de modo a inviabilizar o processo de redução do RS. Por isso, não se observa um pico de redução após o processo de oxidação do RS (Silva *et al.*, 2018; Oliveira *et al.*, 2024).

### 5.5.2 Estudo da concentração

Com o propósito de avaliar o efeito da concentração da solução tampão fosfato que proporciona a melhor resposta para o sensor proposto, diferentes concentrações do mesmo foram estudadas nos valores de 0,05; 0,1 e 0,2 mol L<sup>-1</sup> de acordo com a Tabela 1.

**Tabela 1-** Influência da concentração da solução tampão fosfato (pH 7,0) sobre as correntes de pico anódica referentes de HQ e RS, obtidas em concentração de 100 μmol L<sup>-1</sup> de HQ e RS.  $v = 0,025 \text{ V s}^{-1}$ ;  $A_p = 0,07 \text{ V}$ .

Concentração (mol L <sup>-1</sup> )	I <sub>pa</sub> (μA) HQ	I <sub>pa</sub> (μA) RS
0,05	17,43 (±1,03)	8,46 (±0,29)
0,1	71,77 (±0,58)	26,15 (±0,18)
0,2	24,35 (±1,16)	9,78 (±2,74)

Fonte: próprio autor

Através dos resultados obtidos, verifica-se que a concentração do eletrólito suporte que forneceu os melhores valores de correntes de pico para oxidação de HQ e RS, foi de 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Então, este valor foi escolhido para os próximos experimentos.

### 5.6 Otimização dos parâmetros operacionais para análise de HQ e RS

Para a construção da curva analítica, faz-se necessário a otimização dos parâmetros operacionais que possam influenciar na resposta analítica, a fim de se obter o melhor sinal analítico, principalmente, a medida das correntes de pico (I<sub>p</sub>). Dessa forma, avaliou-se a influência dos parâmetros utilizados na técnica de voltametria de pulso diferencial, tais como: efeito da velocidade de varredura, amplitude de pulso e tempo de pulso para determinação de HQ e RS, pois estes foram os que mais influenciaram a corrente de pico e a sensibilidade do método.

Assim, avaliou-se diferentes velocidades de varredura (0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09; 0,1 V s<sup>-1</sup>), amplitude (0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09; 0,1 V) e tempo de pulso (200; 300; 400; 500 ms). As faixas de estudo e as melhores condições obtidas são apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2** - Parâmetros estudados e melhores condições obtidas para determinação de HQ e RS.

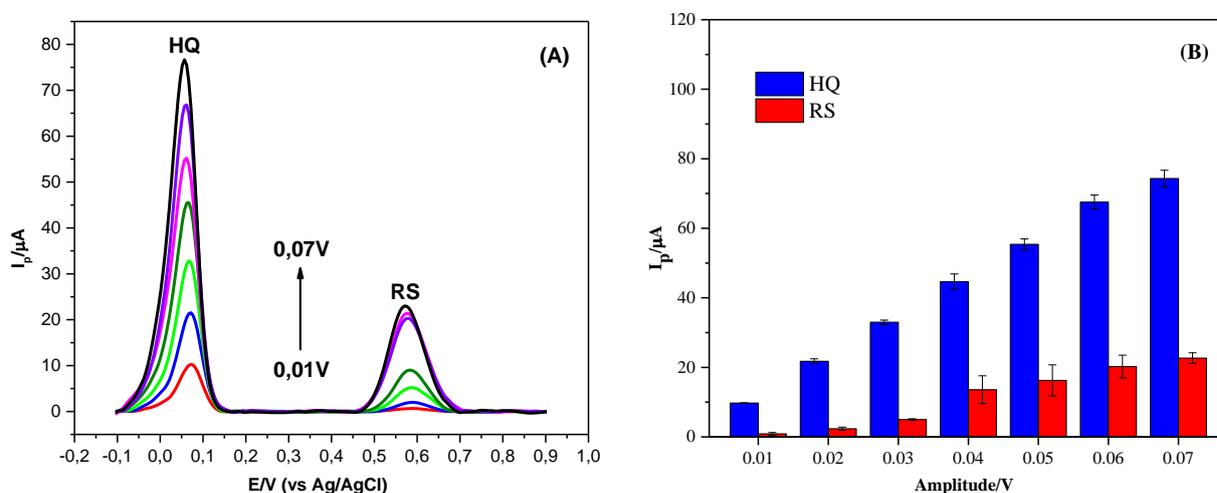
Parâmetros	Faixa de Estudo	Melhor Condição
Velocidade de varredura (V s <sup>-1</sup> )	0,01 – 0,1	0,02
Amplitude (V)	0,01 – 0,1	0,07
Tempo de pulso (ms)	200 – 500	200

Fonte: próprio autor

### 5.6.1 Estudo da amplitude de pulso

Inicialmente variou-se a amplitude de 0,01 a 0,1 V, em tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) na presença de 100 μmol L<sup>-1</sup> de HQ e 100 μmol L<sup>-1</sup> de RS. Para cada valor de amplitude de pulso, foi registrado um voltamograma conforme se observa na Figura 18 (A e B), sendo selecionada a amplitude que apresentasse um pico bem definido e com o maior valor de I<sub>p</sub>.

**Figura 18** - (A) DPVs em diferentes amplitudes (0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07 V) em tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) na presença de 100 μmol L<sup>-1</sup> de HQ e RS. Velocidade de varredura: 0,025 V s<sup>-1</sup>, tempo de pulso=200 ms. (B) Gráfico da dependência da corrente de pico em relação a amplitude.



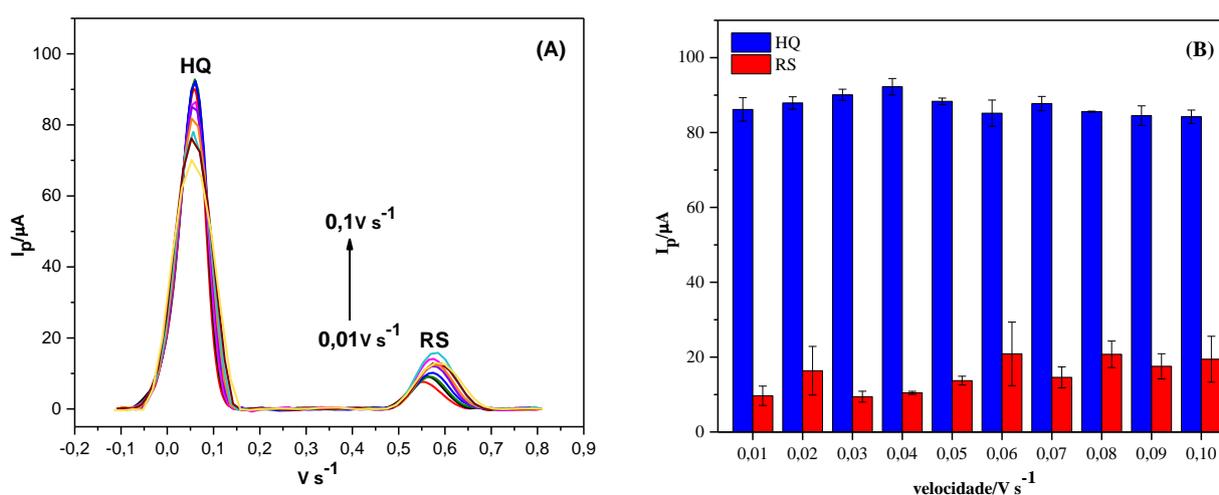
Fonte: próprio autor

Conforme observa-se na Figura 18 (A e B), com o aumento da amplitude ocorre um aumento da intensidade das correntes de pico de HQ e RS, porém, para amplitudes superiores a 0,07 V, os voltamogramas exibiram distorção e alargamento dos picos. O que está de acordo com a literatura (Aleixo, 2003; Pacheco *et al.*, 2013; Sawczuk *et al.*, 2023; Moro *et al.*, 2024). Por essa razão os gráficos são apresentados até 0,07 V. Portanto, a amplitude de 0,07 V foi escolhida como a mais adequada, pois proporcionou a melhor corrente e perfil voltamétrico tanto para HQ quanto para RS, permitindo a continuidade do estudo proposto neste trabalho.

### 5.6.2 Estudo da velocidade de varredura

Os resultados obtidos para o estudo da velocidade mostraram que maiores valores de velocidade podem ocasionar alargamento nos picos obtidos e, conseqüentemente, comprometer a sua resolução (Sawczuk, *et al.*, 2021; Moro *et al.*, 2024), optando-se em trabalhar com  $0,02 \text{ V s}^{-1}$  como melhor velocidade, pois esta proporcionou melhor sensibilidade e melhor resolução dos voltamogramas, conforme observa-se na Figura 19 (A e B).

**Figura 19** - (A) DPVs em diferentes velocidades ( $0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09; 0,1 \text{ V s}^{-1}$ ) em tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) na presença de  $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de HQ e RS. Amplitude:  $0,07 \text{ V}$ , tempo de pulso= $200 \text{ ms}$ . (B) Gráfico da dependência de corrente de pico com a variação da velocidade de varredura.

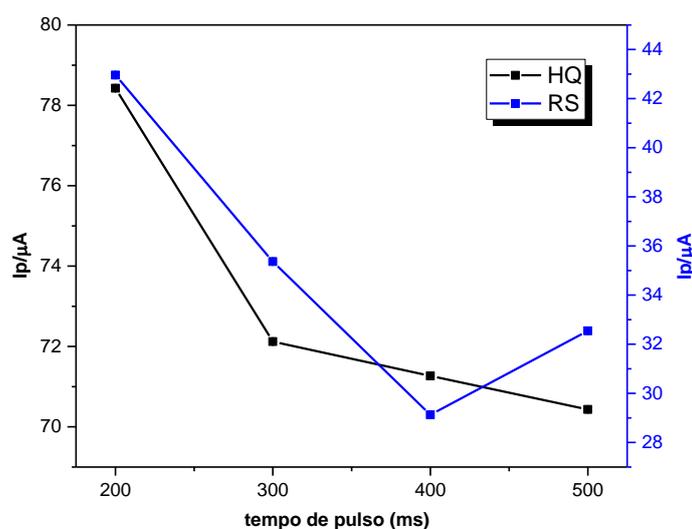


Fonte: próprio autor

### 5.6.3 Estudo do tempo de pulso

O parâmetro tempo de pulso foi otimizado variando-se de 200 a 500 ms, conforme observa-se na Figura 20.

**Figura 20** - Gráfico da dependência de tempo de pulso com a corrente de HQ e RS, em uma velocidade de varredura de  $0,025 \text{ V s}^{-1}$  e uma amplitude de pulso de  $0,07 \text{ V}$  em tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0).



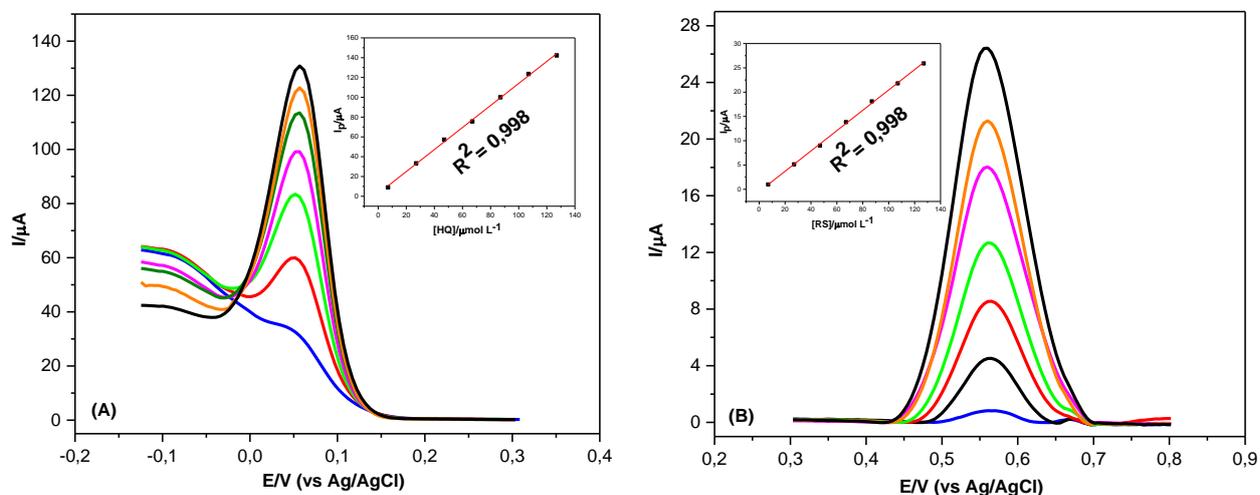
Fonte: próprio autor

O tempo de pulso selecionado para HQ e RS foi de 200 ms, pois, para ambos os analitos, esse valor conciliou a melhor corrente e resolução. Dessa forma, os experimentos subsequentes foram realizados utilizando esse tempo de pulso.

### 5.7 Curvas analíticas individuais para HQ e RS

Após a otimização dos parâmetros experimentais e operacionais, a determinação individual de HQ e RS foi realizada por voltametria de pulso diferencial, utilizando-se o sensor ECV/NTCPM-COOH/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . As curvas analíticas individuais para HQ e RS foram obtidas utilizando-se uma solução estoque cuja concentração foi de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  para ambos os analitos em solução tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0). A Figura 21 (A e B), exibe os voltamogramas obtidos em diferentes concentrações para ambos os analitos em uma faixa linear de  $7,0$  a  $127,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

**Figura 21** – DPVs com parâmetros otimizados na presença de (A) HQ e (B) RS ambos nas seguintes concentrações 7,0; 27,0; 47,0; 67,0; 87,0; 107,0; 127,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . **Inserção:** Curva analítica



Fonte: próprio autor

A curva analítica inserida na Figura 21 (A e B), mostra a dependência linear da corrente de pico ( $I_{pa}$ ) em relação as concentrações dos analitos, apresentando excelente linearidade na faixa de concentração investigada. As equações de regressão linear, das curvas analíticas obtidas, são expressas por:

$$I_p(\mu A) = 2,70 + 1,11[\text{HQ}](\mu\text{mol L}^{-1}) (R^2 = 0,998)$$

$$I_p(\mu A) = 0,476 + 0,209[\text{RS}](\mu\text{mol L}^{-1}) (R^2 = 0,998)$$

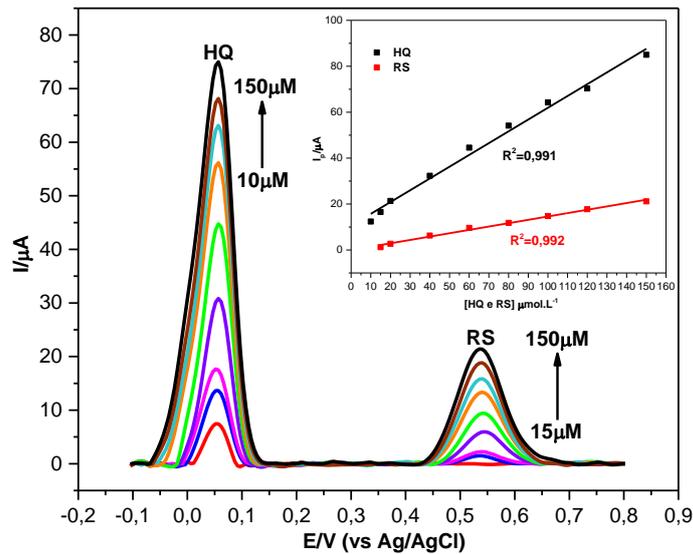
A partir das curvas analíticas, os limites de detecção (LDs) e quantificação (LQs) foram calculados usando a relação  $3s/\text{coeficiente angular}$  e  $10s/\text{coeficiente angular}$ , respectivamente, de acordo com as recomendações da IUPAC (COMMITTEE, 1987), onde  $s$  é o desvio padrão dos valores médios das correntes obtidas com 10 voltamogramas do branco nos potenciais equivalentes àqueles dos picos dos analitos. Os valores obtidos dos LDs e LQs foram  $0,22 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $0,75 \mu\text{mol L}^{-1}$  para HQ e  $0,49 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $1,64 \mu\text{mol L}^{-1}$  para RS, respectivamente.

Os LDs calculados para determinação de HQ e RS com o eletrodo ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraram-se satisfatórios em comparação ao encontrado na literatura (Yin *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2015; Ghoreishi *et al.*, 2016; Ren *et al.*, 2019; Ahmad *et al.*, 2020; Arpitha *et al.*, 2023).

## 5.8 Curvas analíticas simultâneas para HQ e RS

A determinação simultânea de HQ e RS foi avaliada por voltametria de pulso diferencial, utilizando-se ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A Figura 22 mostra os voltamogramas obtidos em diferentes concentrações de cada analito em uma faixa linear de 10 a 150 µmolL<sup>-1</sup> para HQ e de 15 a 150 µmolL<sup>-1</sup> para RS, variando-se simultaneamente a concentração de ambos os analitos.

**Figura 22** - DPVs com parâmetros otimizados na presença de diferentes concentrações de HQ (10,0; 15,0; 20,0; 40,0; 60,0; 80,0; 100,0; 120,0; 150,0 µmol L<sup>-1</sup>) e RS (15,0; 20,0; 40,0; 60,0; 80,0; 100,0; 120,0; 150,0 µmol L<sup>-1</sup>). Os DPVs foram corrigidos para a linha de base. Inserção: dependência linear do pico de corrente com a concentração dos analitos.



Fonte: próprio autor

Observou-se nas curvas analíticas simultâneas que as correntes de pico anódica de HQ e RS aumentam com o aumento das concentrações, enquanto os potenciais de pico permanecem praticamente inalterados.

A dependência linear das correntes de pico com a concentração de HQ e RS pode ser expressa pelas equações matemáticas:

$$I_p(\mu A) = 10,6 + 0,51[HQ](\mu mol L^{-1}) (R^2 = 0,991)$$

$$I_p(\mu A) = -0,016 + 0,146[RS](\mu mol L^{-1}) (R^2 = 0,992)$$

A partir das curvas analíticas, obteve-se os LDs e LQs para HQ ( $0,49\mu\text{mol L}^{-1}$  e  $1,64\mu\text{mol L}^{-1}$ ) e RS ( $0,7\mu\text{molL}^{-1}$  e  $2,35\mu\text{molL}^{-1}$ ) respectivamente. O LD foi calculado pela fórmula  $3\times\text{SD}/b$ , onde SD é o desvio padrão do valor médio de 10 voltamogramas do branco, equivalendo a  $0,084\mu\text{A}$  para HQ e  $0,034\mu\text{A}$  para RS, e b é o coeficiente angular da curva analítica. Para o cálculo do LQ utilizou-se a fórmula  $10\times\text{SD}/b$ .

Esses resultados demonstraram que as curvas analíticas individuais foram mais sensíveis, permitindo a detecção de concentrações mais baixas de HQ e RS. No entanto, as curvas analíticas simultâneas apresentaram linearidade satisfatória e vantagens como, praticidade e economia de tempo, pois foi possível a determinação dos analitos em uma única etapa.

A Tabela 3 apresenta uma comparação do desempenho analítico do sensor ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com outros sensores eletroquímicos para determinação de HQ e RS encontrados na literatura. Como pode ser observado, o sensor proposto pode ser utilizado para a determinação simultânea de HQ e RS, pois apresentou bons limites de detecção quando comparado com outros eletrodos. Considera-se que o presente trabalho dá uma contribuição importante, pois os valores de LDs e LQs encontrados são adequados para monitorar compostos HQ e RS em corpos de águas superficiais.

**Tabela 3** - Comparação do desempenho analítico do ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes sensores eletroquímicos.

Eletrodos	Método	Faixa linear ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )		LD ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )		Referência Bibliográfica
		HQ	RS	HQ	RS	
<b>MWCNT-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ECV</b>	DPV	10–150	15–150	0,49	0,70	<b>Este trabalho</b>
<b>Au-PdNF/rGO/ECV</b>	DPV	1,6–100	2–100	0,5	0,7	Chen <i>et al.</i> , 2017
<b>BDD</b>	DPV	18–300	50–100	15,47	19,23	Silva <i>et al.</i> , 2018
<b>P-rGO/ECV</b>	DPV	5–90	5–90	0,08	2,62	Zhang <i>et al.</i> , 2015
<b>MWCNT/<math>\beta</math>-CD/CILE</b>	DPV	0,12–2200	2,6–900	0,04	0,9	Yu <i>et al.</i> , 2010
<b>MWCNTs-Au/ECV</b>	DPV	0,5–110	2,0–200	0,2	0,8	Ershadifar, <i>et al.</i> , 2017
<b>RGO-MWCNTs/ECV</b>	DPV	8–391	–	2,6	–	Hu <i>et al.</i> , 2012

<b>GCE/MWCNT/CoPc</b>	VOQ	0,99–8,30	0,99–8,30	0,16	0,41	Cesarino <i>et al.</i> , 2012
<b>ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MCPE</b>	CV, DPV	10–100	10–60	3,22	2,9	Arpitha <i>et al.</i> , 2023
<b>Et-CGCPE</b>	DPV	0,2–360	0,7–250	1,0	1,8	Kumar <i>et al.</i> , 2021
<b>Grafeno– quitosana/ECV</b>	DPV	1–300	1-550	0,75	0,75	Yin <i>et al.</i> , 2011
<b>ECV/OGR</b>	VOQ	–	12-120	–	0,81	Oliveira <i>et al.</i> , 2024

VOQ=voltametria de onda quadrada; CoPc=fitalocianina de cobalto; OGR=óxido de grafeno reduzido; Au-PdNF/rGO=nanopartículas de ouro-paládio (Au-Pd) na forma de nanoflores (NF) com óxido de grafeno reduzido (rGO); P-rGO=óxido de grafeno reduzido poroso; MWCNT= nanotubos de carbono de paredes múltiplas; ( $\beta$ -CD)=  $\beta$ -ciclodextrina; CILE=eletrodo de líquido iônico com carbono; MCPE=eletrodo de pasta de carbono modificado; Et= ativação eletroquímica; CGCPE= eletrodo de pasta de carbono modificado com CuO/GO.

## 5.9 Estudo de interferência

Para avaliar a seletividade do sensor ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em uma solução tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) na determinação de HQ e RS, realizou-se um estudo da influência que outras espécies, possivelmente presentes em amostras que contém HQ e RS, podem ter sobre seu sinal analítico. Os possíveis interferentes avaliados foram os íons Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup> e os compostos orgânicos catecol e bisfenol A.

Neste estudo, as respostas de corrente foram registradas na presença de 40  $\mu$ mol L<sup>-1</sup> de HQ e RS, enquanto os interferentes orgânicos foram adicionados à célula em concentrações 10 vezes maiores e os cátions metálicos em concentrações 100 vezes superiores em relação à concentração dos analitos HQ e RS.

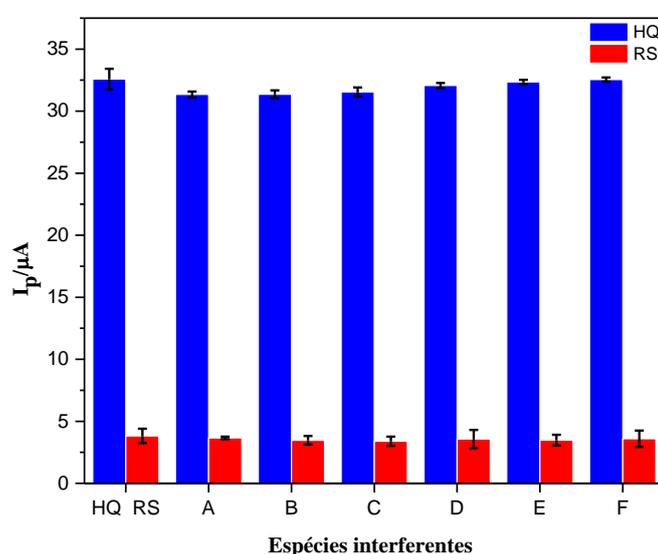
A Figura 23, mostra as correntes de pico obtidas na presença de HQ e RS e as correntes obtidas quando os interferentes também estavam presentes no meio. Verificou-se que, até um excesso de 10 vezes dos compostos orgânicos e 100 vezes dos íons não ocorrem mudanças significativas no sinal DPV dos analitos.

Comparado com a resposta de corrente obtida para HQ e RS, a variação na corrente causada pela adição de Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, catecol e bisfenol A foi menor que 5%. Além disso, os picos de oxidação de catecol e bisfenol A foram observados em 0,177 V e 0,53 V, respectivamente.

Esses picos de oxidação foram mais positivos ou mais negativos do que os potenciais de pico de oxidação dos analitos HQ e RS, indicando que não houve interferência no eletrodo modificado na presença desses interferentes.

Portanto, os resultados obtidos mostraram que o sensor ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possui boa seletividade do método proposto, que se apresenta como uma alternativa viável para determinação simultânea de HQ e RS na presença de vários interferentes comumente presentes em amostras de água de rio.

**Figura 23** – Estudo de possíveis interferentes (A–F: Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Catecol, Bisfenol A) na determinação de HQ e RS com o sensor ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

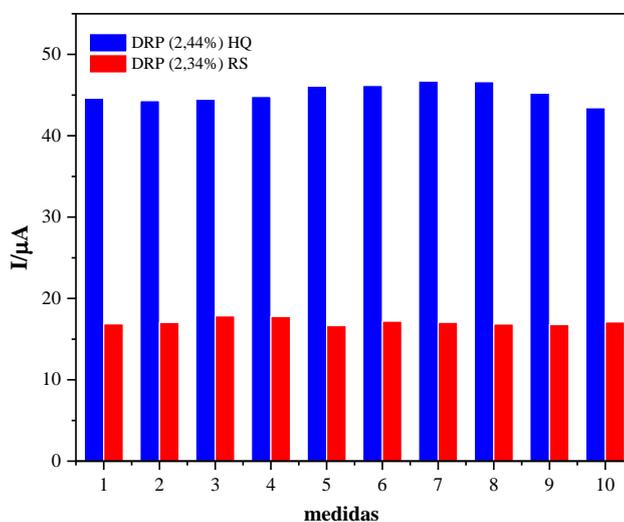


Fonte: próprio autor

### 5.10 Precisão do sensor eletroquímico

Sob condições otimizadas, realizou-se o estudo da repetibilidade do ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, avaliando-se dez medidas de DPV sucessivas contendo 100 µmol L<sup>-1</sup> de HQ e 100 µmol L<sup>-1</sup> de RS. A Figura 24 apresenta as correntes de pico obtidas em cada medida para HQ e RS. Os desvios padrão relativos das correntes de pico foram de 2,44% e 2,34% para HQ e RS, respectivamente. Portanto, não houve variação significativa entre as respostas de correntes obtidas para os analitos, o que indica que o sensor possui uma boa repetibilidade.

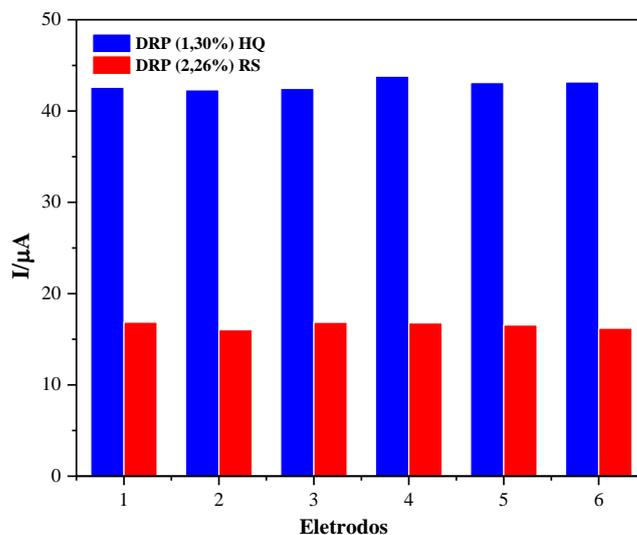
**Figura 24** - Avaliação da repetibilidade de dez medidas obtidas com ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) contendo 100 μmol L<sup>-1</sup> de HQ e 100 μmol L<sup>-1</sup> de RS. Medidas realizadas nas condições experimentais e operacionais otimizadas.



Fonte: Próprio autor

A Figura 25, apresenta as correntes de pico que foram obtidas para seis sensores preparados da mesma maneira e em dias diferentes para avaliar a reprodutibilidade do método. Os valores de DPR para as correntes de pico anódicas foram de 1,30% para a HQ e 2,26% para RS.

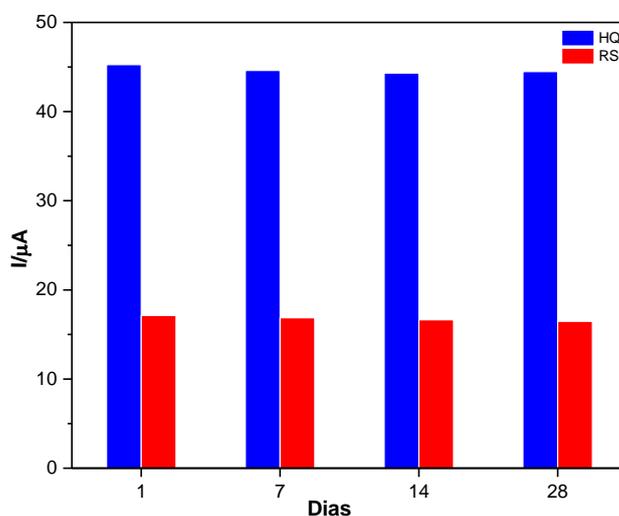
**Figura 25** - Avaliação da reprodutibilidade de seis medidas obtidas com ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) contendo 100 μmol L<sup>-1</sup> de HQ e 100 μmol L<sup>-1</sup> de RS. Medidas realizadas nas condições experimentais e operacionais otimizadas.



Fonte: Próprio autor

A Figura 26, apresenta uma avaliação da estabilidade do eletrodo modificado por NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que foi investigada mantendo o sensor armazenado em solução tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) por 1, 7, 14 e 28 dias. O eletrodo modificado apresentou uma redução na corrente de pico de oxidação, com variações do sinal de 1,72% para HQ e 3,73% para RS após 4 semanas de armazenamento, comprovando que o sensor ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possui uma estabilidade aceitável.

**Figura 26** - Avaliação da estabilidade do ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) contendo 100 μmol L<sup>-1</sup> de HQ e 100 μmol L<sup>-1</sup> de RS. Medidas realizadas nas condições experimentais e operacionais otimizadas.



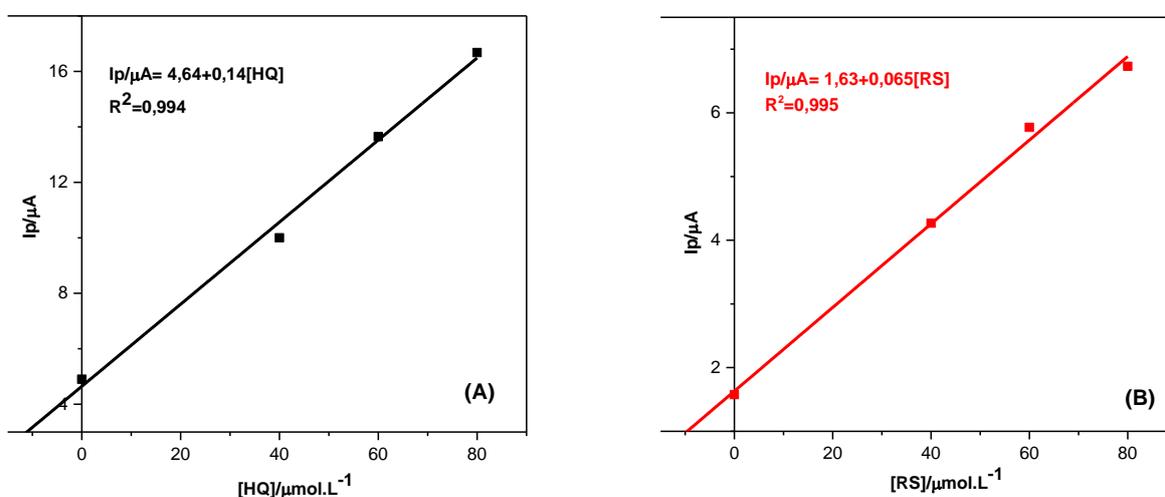
Fonte: Próprio autor

De acordo com os resultados obtidos, foi observado que o eletrodo modificado ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> proposto apresentou boa repetibilidade, reprodutibilidade e estabilidade das medidas em longo prazo, tornando-o atraente para a utilização como sensor químico na análise desses analitos. O sensor estudado apresentou desvios padrão relativos (DPR) inferiores a 5%, o que indica boa precisão.

### 5.11 Aplicação do ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em amostras reais

Para avaliar a aplicabilidade do ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em amostras reais, o sensor proposto foi utilizado para realizar a determinação simultânea de HQ e RS em amostras de água coletadas em três pontos distintos do Rio Pindaré-Mirim/MA. Como não se encontraram estes analitos nas amostras, estas foram enriquecidas com concentrações conhecidas de HQ e RS, adicionadas à amostra. A quantificação dos analitos foi realizada utilizando o método de adição de padrão e por DPV em condições otimizadas. O percentual de recuperação de HQ e RS foi calculada dividindo a concentração média encontrada experimentalmente pela concentração adicionada dos analitos, utilizando-se o método gráfico, no qual o eixo  $x$  forneceu a concentração adicionada ao sistema, e a extrapolação neste eixo mostrou a concentração desconhecida.

A Figura 27 (A) e (B) apresenta o estudo que foi realizado em uma célula contendo 6,0 mL de solução tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) e 4,0 mL da amostra de água de Rio, adicionando-se concentrações de HQ e RS na faixa de 40 a 80 μmol L<sup>-1</sup>.



**Figura 27** – Fortificação em amostras de água do rio com os parâmetros otimizados, realizado com adições de concentrações de padrão de (A) HQ e (B) RS (ambos na faixa entre 40 a 80 μmol.L<sup>-1</sup>) em 6,0 mL de tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) e 4,0 mL da amostra real.

Os valores de recuperação obtidos foram de 95,52 a 107,4% para HQ e 98,07 e 106,1% para RS, conforme observa-se na Tabela 4.

**Tabela 4** – Estudo de recuperação simultânea de HQ e RS em amostras de água de rio.

Amostras de água de rio	Adicionado ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )		Encontrado ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )		Recuperação (%)	
	HQ	RS	HQ	RS	HQ	RS
1	40	40	38,21 $\pm$ 0,10	40,46 $\pm$ 0,06	95,52	101,1
2	60	60	64,28 $\pm$ 0,31	63,69 $\pm$ 0,03	107,1	106,1
3	80	80	85,92 $\pm$ 0,11	78,46 $\pm$ 0,05	107,4	98,07

Fonte: Próprio autor

Além disso, os valores de desvio padrão encontrados foram baixos. Estes resultados foram bastante satisfatórios, pois além de ser viável a aplicação da metodologia eletroanalítica, indicam boa exatidão e precisão do sensor ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> proposto para determinação simultânea de HQ e RS em amostras de água de rio, podendo ser utilizado na substituição de ensaios cromatográficos.

## 6. CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou o desenvolvimento de um sensor eletroquímico para detecção individual e simultânea dos contaminantes ambientais HQ e RS. O sensor proposto ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou resultados promissores para determinação de HQ e RS caracterizando este método como uma alternativa viável para detecção destas espécies.

As caracterizações estruturais dos materiais por FT-IR e DRX confirmaram o sucesso na síntese das nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> através do método dos percussores poliméricos e a obtenção bem-sucedida do nanocompósito NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Além disso, a avaliação morfológica por MEV mostrou que as nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram uniformemente distribuídas sobre a superfície dos NTCPM-COOH. A modificação do eletrodo de carbono vítreo realizada de forma simples e rápida utilizando a técnica “drop casting” permitiu a obtenção de uma plataforma estável e eficiente.

O estudo do comportamento eletroquímico mostrou que a plataforma ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consegue promover um aumento das correntes de pico, dos processos redox de HQ e RS, em comparação ao ECV sem modificação e modificado com os componentes individuais (ECV/NTCPM-COOH e ECV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Os estudos voltamétricos indicaram que a oxidação de HQ e RS na superfície do ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é um processo controlado por difusão que envolve a transferência de 2 prótons e 2 elétrons.

Sob condições otimizadas, o sensor proposto apresentou amplas faixas lineares e boa sensibilidade para determinação de HQ e RS. Os limites de detecção calculados para HQ e RS foram baixos e quando comparados a outros sensores eletroquímicos relatados na literatura, os valores de LDs obtidos com ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram semelhantes ou superiores.

Uma boa precisão do ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi evidenciada pelos baixos valores de DPR nos estudos de repetibilidade e reprodutibilidade. O estudo de interferentes confirmou a seletividade do sensor proposto, pois não houve mudança significativa no sinal analítico de HQ e RS na presença de cátions metálicos e compostos orgânicos comumente encontrados em amostras de água superficiais. O sensor eletroquímico desenvolvido apresentou bons valores de recuperação de HQ e RS em amostras de água de rio, evidenciando a boa exatidão do método. Assim, os resultados indicam que o sensor baseado em ECV/NTCPM-COOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é uma ferramenta analítica promissora para a determinação de HQ e RS em amostras reais.

## 7. CONTRIBUIÇÕES ATRELADAS A DISSERTAÇÃO

### 7.1 Importância social

Como resultado do crescimento populacional, aumento da atividade agropecuária e uso não sustentável de recursos naturais, o Rio Pindaré-Mirim/MA vem sofrendo diversos tipos de impactos ambientais que incluem lançamento de rejeitos contendo esgotos domésticos *in natura*, fertilizantes, pesticidas, resíduos de combustíveis fósseis que, em conjunto, têm afetado negativamente a qualidade dos recursos hídricos locais, colocando em risco a saúde pública da população. É por essa razão que foi desenvolvido um sensor eletroquímico modificado para a detecção e quantificação de HQ e RS em amostras de água provenientes do Rio Pindaré-Mirim/MA, pois esses contaminantes, derivados do benzeno, são tóxicos e apresentam alta resistência à degradação, representando uma ameaça significativa à saúde das pessoas.

### 7.1 Importância econômica

O presente trabalho contribui significativamente através do método eletroquímico, pois apresenta várias vantagens econômicas em relação aos métodos cromatográficos. Com resposta rápida, baixo custo, instrumentação acessível e operação simplificada, os métodos eletroquímicos economizam tempo e recursos, tornando-se uma opção atraente para análises ambientais. No desenvolvimento de sensores eletroquímicos podem ser empregados materiais de baixo custo, tais como óxidos de metais não-nobres. Embora alguns desses sejam considerados relativamente inertes, pouco tóxicos e abundante na natureza, como o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , outros podem apresentar toxicidade significativa. Além disso, o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é empregado em eletroquímica para modificar eletrodos possibilitando um aumento na área superficial. A sensibilidade e seletividade do sensor proposto neste trabalho, garantiu resultados precisos e aceitáveis. Assim, o sensor eletroquímico desenvolvido mostrou ser uma solução econômica e eficiente para detecção e quantificação de HQ e RS em águas superficiais.

## **7.1 Importância ambiental**

A contaminação por resíduos oriundos de combustíveis fósseis, como, diesel e gasolina, de embarcações náuticas em águas na região do cais do Rio Pindaré-Mirim/MA, vem merecendo cada vez mais atenção tanto da população em geral como dos órgãos estaduais de controle ambiental, pois o benzeno e seus derivados fenólicos são compostos orgânicos voláteis, tóxicos e cancerígenos que podem estar presentes na água como resultado de atividades industriais, descargas de efluentes, e outras fontes contaminantes. Assim, a determinação de HQ e RS é de grande importância no monitoramento ambiental, com o intuito de preservar a qualidade do meio ambiente e a diminuição dos impactos ambientais. Portanto, em testes realizados com o sensor eletroquímico proposto em amostras de água do rio, assegurou-se a confiabilidade, desempenho e precisão desse dispositivo em condições ambientais e eletroanalíticas.

## REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, A. I., & ABASS, S. M. Azo coupling reaction for indirect spectrophotometric determination of furosemide using resorcinol as a reagent. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, p. 012077, 2021.
- ADEKUNLE, Abolanle S., et al. Electrocatalytic detection of dopamine at single-walled carbon nanotubes–iron (III) oxide nanoparticles platform. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, 148.1: 93-102.
- 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. **Electrochimica Acta**, 56, 5266-5271, 2011.
- AHMAD, K., KUMAR, P., & MOBIN, S. M.A highly sensitive and selective hydroquinone sensor based on a newly designed N-rGO/SrZrO<sub>3</sub> composite. **Nanoscale Advances**, v. 2, n. 1, p. 502-511, 2020.
- AHMAD, Z. U.; LIAN, Q.; ZAPPI, M. E.; BUCHIREDDY, P. R.; GANG, D. D. Adsorptive removal of resorcinol on a novel ordered mesoporous carbon (OMC) employing COK-19 silica scaffold: Kinetics and equilibrium study. **J. of Environmental Sciences**, 75, 307-317, 2019.
- AHMED, J., FAISAL, M., ALGETHAMI, J. S., RAHMAN, M. M., & HARRAZ, F. A. Electrochemical detection of hydroquinone as an environmental contaminant using Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incorporated ZnO nanomaterial. **Journal of Saudi Chemical Society**, 28(3), 101875, 2024.
- ALAWAD, A.; ISTAMBOULIÉ, G.; CALAS-BLANCHARD, C.; NOGUER, T. A reagentless aptasensor based on intrinsic aptamer redox activity for the detection of tetracycline in water. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, 288, 141-146, 2019.
- ALEIXO, Luiz Manoel. Voltametria: conceitos e técnicas. **Revista Chemkeys**, n. 3, p. 1-21, 2003.
- ALSHAHRANI, A. L.; LIU, L.; SATHISHKUMAR, P.; NAN, J.; GU, L. F. Copper oxide and carbon nano-fragments modified glassy carbon electrode as selective electrochemical sensor for simultaneous determination of catechol and hydroquinone in real-life water samples. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 815, 68–75, 2018.
- ALVES, I. C. B., SANTOS, J.R., VIÉGAS, D., MARQUES, E., LACERDA, C., ZHANG, L., ZHANG, J., MARQUES, A. Nanoparticles of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction in acid medium, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 0, 1-10, 2019.

- AMARE, M., & BEGASHAW, M. Fe (III) doped zeolite-graphite composite modified glassy carbon electrode for selective voltammetric determination of resorcinol in water samples. *Microchemical Journal*, *146*, 900-905, 2019.
- ARAGÓ, M.; ARIÑO, C.; DAGO, À.; DÍAZ-CRUZ, J. M.; ESTEBAN, M. Simultaneous determination of hydroquinone, catechol and resorcinol by voltammetry using graphene screen-printed electrodes and partial least squares calibration. *Talanta*, *160*, 138-143, 2016.
- ARAVINDAN, N.; SANGARANARAYANAN, M.V. Differential pulse voltammetry as an alternate technique for over oxidation of polymers: Application of electrochemically synthesized over oxidized poly (Alizarin Red S) modified disposable pencil graphite electrodes for simultaneous detection of hydroquinone and catechol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *789*, 148-159, 2017.
- AROSIO, Paolo. Aplicações e propriedades de nanopartículas magnéticas. *Nanomaterials*, v. 11, n. 5, p. 1297, 2021.
- ARPITHA, S. B., SWAMY, B. K., & SHASHIKUMARA, J. K. An efficient electrochemical sensor based on ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite modified carbon paste electrode for the sensitive detection of hydroquinone and resorcinol. *Inorganic Chemistry Communications*, *152*, 110656, 2023.
- BAGHAYERI, M., AMIRI, A., MALEKI, B., ALIZADEH, Z., & REISER, O. A simple approach for simultaneous detection of cadmium (II) and lead (II) based on glutathione coated magnetic nanoparticles as a highly selective electrochemical probe. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *273*, 1442-1450, 2018.
- BAIG, N., SAJID, M., & SALEH, T. A. Recent trends in nanomaterial-modified electrodes for electroanalytical applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *111*, 47-61, 2019.
- BAIG, N., WAHEED, A., SAJID, M., KHAN, I., KAWDE, A. N., & SOHAIL, M. Porous graphene-based electrodes: Advances in electrochemical sensing of environmental contaminants. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, *30*, e00120, 2021.
- BALARAJU, B., KUPPAN, M., BABU, S. H., KALEEMULLA, S., RAO, M. M., KRISHNAMOORTHY, C., JOSHI, G.M., RAO, G V., SUBBARAVAMMA, K., OMKARAM, I., & REDDY, D. S. Structural, Optical and Magnetic Properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles. *Mechanics, Materials Science & Engineering Journal*, *9*, 2017.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York: Wiley, 2001.
- BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R.; WHITE, Henry S. *Métodos eletroquímicos: fundamentos e aplicações*. John Wiley & Sons, 2022.

- BAZRAFESHAN, H.; TESIEH, Z. A.; DABIRNIA, S.; TOUBA, R. S.; MANGHABATI, H.; NASERNEJAD, B. Synthesis of novel  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods without surfactant and its electrochemical performance. **Powder Technology**, v. 308, p. 266-272, 2017.
- BEHRENS, S., Appel, I.: Magnetic nanocomposites. **Current Opinion in Biotechnology**, 39 (Supplement C), p. 89–96, 2016.
- BHAKTA, A. K., KUMARI, S., HUSSAIN, S., MARTIS, P., MASCARENHAS, R. J., DELHALLE, J., & MEKHALIF, Z. Synthesis and characterization of maghemite nanocrystals decorated multi-wall carbon nanotubes for methylene blue dye removal. **Journal of materials science**, 54(1), 200-216, 2019.
- BREZOLIN, A. N.; MARTINAZZO, J.; STEFFENS, J.; STEFFENS, C. Polyaniline graphene oxide nanocomposite microelectromechanical sensor for stink bugs pheromone detection. **Sensors and Actuators: B. Chemical**, 305, 0925-4005, 2020.
- BULEANDRA, M.; RABINCA, A. A.; MIHAILCIUC, C.; BALAN, A.; NICHITA, C.; STAMATIN, I.; CIUCU, A. A. Screen-printed Prussian Blue modified electrode for simultaneous detection of hydroquinone and catechol. **Sensors and Actuators B**, 203, 824–832, 2014.
- CESARINO, I.; MORAES, F. C.; FERREIRA, T. C. R.; LANZA, M. R. V.; MACHADO, S. A. S. Real-time electrochemical determination of phenolic compounds after benzene oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 672, 34–39, 2012.
- CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Guia nacional de coleta e preservação de amostras, 2023. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/guia-nacional-de-coleta-e-preservacao-de-amostras/>. Acesso em 31 janeiro de 2025.
- CHEN, L.; YU, H.; ZHONG, J.; WU, J.; SU, W. Graphene based hybrid/composite for electron field emission: a review. **journal of alloys and compounds**, 749, 60-84, 2018.
- CHEN, W. H.; MAHESHWARAN, S.; PARK, Y. K.; ONG, H. C. Iron-based electrode material composites for electrochemical sensor application in the environment: A review. **Science of The Total Environment**, p. 176128, 2024.
- CHEN, Y.; LIU, X.; ZHANG, S.; YANG, L.; LIU, M.; ZHANG, Y.; YAO, S. Ultrasensitive and simultaneous detection of hydroquinone, catechol and resorcinol based on the electrochemical co-reduction prepared Au-Pd nanoflower/reduced graphene oxide nanocomposite. **Electrochimica Acta**, n. 231, p. 677-685, 2017.
- CHEN. X.; ZHAO. Z.; ZHOU. Y.; SHU. Y.; SAJJAD. M.; BI. O.; REN. Y.; WANG. X.; ZHOU, X.; & LIU. Z. MWCNTs modified  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles as anode active materials

and carbon nanofiber paper as a flexible current collector for lithiumion batteries application, **Journal of Alloys and Compounds**, 776, 974-983, 2019.

COMMITTEE, A. M. Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit. **Analyst**, v. **112**, n. 199, 1987.

Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA 430 atualizada em 13 de maio de 2011. Dispõe sobre a emissão de Efluentes Industriais. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em 18 agosto de 2024.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 357/2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 17 de março de 2005.

DA SILVA, A. R. L., DOS SANTOS, A. J., & MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Electrochemical measurements and theoretical studies for understanding the behavior of catechol, resorcinol and hydroquinone on the boron doped diamond surface. **RSC advances**, 8(7), 3483-3492, 2018.

DABHADE, A.; JAYARAMAN, S.; PARAMASIVAN, B. Colorimetric paper bioassay by horseradish peroxidase for the detection of catechol and resorcinol in aqueous samples. **Preparative Biochemistry & Biotechnology**, 1532-2297, 2020.

DE SÁ, M. H., & PEREIRA, C. M. The relevance of the initial conditions in glassy carbon electrode sensing applications: the ferri/ferrocyanide redox reaction model system in aqueous solution. **Electrochimica Acta**, 489, 144158, 2024.

DIAB, N.; MORALES, D. M.; ANDRONESCU, C.; MASOUD, M.; SCHUHMANN, W. A sensitive and selective graphene/cobalt tetrasulfonated phthalocyanine sensor for detection of dopamine. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, 285, 17-23, 2019.

DU, H., YE, J., ZHANG, J., HUANG, X., & YU, C. A graphene-modified electrode-based voltammetric sensor for simultaneous determination of catechol and hydroquinone. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 650 (2), 209-213, 2011.

DUBEY, A., SINGH, A., SHARMA, A., SUNDRAMOORTHY, AK, MAHADEVA, R., GUPTA, V., & ARYA, S. Preparação de MgO dopado com Ag para detecção eletroquímica e degradação do resorcinol. **Applied Physics A**, 129 (10), 692, 2023.

EKRAM, H., ATTA, N. F., GALAL, A., & EID, N. A. Electrochemical sensor based on nano-perovskite/ionic liquid crystal modified carbon paste electrode for effective

determination of hydroquinone and catechol. *International Journal of Electrochemical Science*, 13(2), 1452-1471, 2018.

ELGRISHI, N., ROUNTREE, K. J., MCCARTHY, B. D., ROUNTREE, E. S., EISENHART, T. T., & DEMPSEY, J. L. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of chemical education*, 95(2), 197-206, 2018.

EL-HADY, M. N. A.; GOMAA, E. A.; ZAKY, R. R.; GOMAA, A. I. Synthesis, characterization, computational simulation, cyclic voltammetry and biological studies on Cu(II), Hg(II) and Mn(II) complexes of 3-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl) 3oxopropionitrile. *Journal of Molecular Liquids*, 305, 112794, 2020.

ENACHE, T. A.; OLIVEIRA-BRETT, A. M. Phenol and para-substituted phenols electrochemical oxidation pathways. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 655, 9-16, 2011.

ERSHADIFAR, H., AKHOND, M., & ABSALAN, G. Gold nanoparticle decorated multiwall carbon nanotubes/ionic liquid composite film on glassy carbon electrode for sensitive and simultaneous electrochemical determination of dihydroxybenzene isomers. *IEEE Sensors Journal*, 17(16), 5030-5037, 2017.

FABRI, J., SILVA, L. R., STEFANO, J. S., PEREIRA, J. F., COCCO, D. R., MUÑOZ, R. A., & ROCHA, D. P. In situ electrochemical determination of resorcinol using a fully 3D printed apparatus. *Microchemical Journal*, 191, 108-810, 2023.

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.

FERRIER, David C.; HONEYCHURCH, Kevin C. Carbon nanotube (CNT)-based biosensors. *Biosensors*, v. 11, n. 12, p. 486, 2021.

FETOH, A.; MOHAMMED, M. A.; YOUSSEF, M. M.; ABU EL-REASH, G. M. Synthesis, characterization, cyclic voltammetry and biological studies of Zn(II), Cd(II), Hg(II) and UO<sup>22+</sup> complexes of thiosemicarbazone salt. *Applied Organometallic Chemistry*, 33, 1-9, 2019.

GALVÃO, J. C. R. Método voltamétrico para quantificação do 17β-estradiol utilizando um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suportadas sobre nanotubos de carbono, 2024.

GANESH, P. S., & KIM, S. Y. Electrochemical sensing interfaces based on novel 2D-MXenes for monitoring environmental hazardous toxic compounds: A concise review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 109, p. 52-67, 2022.

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 Chemistry**, v. 756, p. 193–200, 2015.

Gao, F., Zheng, D., Tanaka, H., Zhan, F., Yuan, X., Gao, F., & Wang, Q. An electrochemical sensor for gallic acid based on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/electro-reduced graphene oxide composite: estimation for the antioxidant capacity index of wines. **Materials Science and Engineering: C**, v. 57, p. 279-287, 2015.

GAO, G.; JIN, Y.; ZENG, QUN., WANG, D., SHEN, C. Carbon nanotube-wrapped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anode with improved performance for lithium-ion batteries. **Beilstein J Journal Nanotechnol**, 8, 649–656, 2017.

GARKANI NEJAD, F., BEITOLLAHI, H., & SHEIKHSHOAIE, I. Graphene oxide–PAMAM nanocomposite and ionic liquid modified carbon paste electrode: An efficient electrochemical sensor for simultaneous determination of catechol and resorcinol. **Diagnostics**, v. 13, n. 4, p. 632, 2023.

GEORGAKILAS, V., PERMAN, J. A., TUCEK, J., & ZBORIL, R. Broad family of carbon nanoallotropes: classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures. **Chemical reviews**, v. 115, n. 11, p. 4744-4822, 2015.

GEORGE, Jaise Mariya; ANTONY, Arun; MATHEW, Beena. Metal oxide nanoparticles in electrochemical sensing and biosensing: a review. **Microchimica Acta**, v. 185, p. 1-26, 2018.

GHANEM, M. A. Electrocatalytic activity and simultaneous determination of catechol and hydroquinone at mesoporous platinum electrode. **Electrochemistry communications**, v. 9, n. 10, p. 2501-2506, 2007.

GHOREISHI, S. M., BEHPOUR, M., HAJISADEGHIAN, E., & GOLESTANEH, M. Voltammetric determination of resorcinol on the surface of a glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotube. **Arabian Journal of Chemistry**, 9, S1563-S1568, 2016.

GIBI, C., LIU, C. H., BARTON, S. C., ANANDAN, S., & WU, J. J. Carbon materials for electrochemical sensing application—a mini review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 154, p. 105071, 2024.

GOMES, K. J. M., OLIVA, P. A. C., DA ROCHA, H. O., DE ALCANTARA MENDES, R., DA COSTA, A. C. G., DOS SANTOS MIRANDA, C., & DE OLIVEIRA ALMEIDA, N. Evaluation of the contamination of the subsurface and groundwater by monoaromatic hydrocarbons in an eastern Amazonian town in northern Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 82, n. 1, p. 23, 2023.

HARINI, U.; PONRAJ, C. Graphene-based electrochemical sensors for detecting environmental pollutants. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 171, n. 2, p. 027521, 2024.

HASSAN, K. M., HATHOOT, A. A., & AZZEM, M. A. Simultaneous and selective electrochemical determination of hydroquinone, catechol and resorcinol at poly (1,5-diaminonaphthalene)/ glassy carbon-modified electrode in different media. **RSC advances**, 8(12), 6346-6355, 2018.

HER, S. C., & LAI, C. Y. Dynamic behavior of nanocomposites reinforced with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). *Materials*, 6(6), 2274-2284, 2013.

HU, F., CHEN, S., WANG, C., YUAN, R., YUAN, D., & WANG, C. Study on the application of reduced graphene oxide and multiwall carbon nanotubes hybrid materials for simultaneous determination of catechol, hydroquinone, p-cresol and nitrite. *Analytica chimica acta*, 724, 40-46, 2012.

HUANG, L., CAO, Y., & DIAO, D. Electrochemical activation of graphene sheets embedded carbon films for high sensitivity simultaneous determination of hydroquinone, catechol and resorcinol. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 305, p. 127495, 2020.

IFTIKHAR, T., ASIF, M., AZIZ, A., ASHRAF, G., JUN, S., LI, G., & LIU, H. Topical advances in nanomaterial-based electrochemical sensors for resorcinol detection. *Tendências em Química Analítica Ambiental*, 31, e00138, 2021.

IFTIKHAR, T., MAJEED, M. I., AZIZ, A., KHADOM, A. A., HUANG, Z., ASHRAF, G., & LIU, H. MOF derived metal oxide nanohybrids with in situ grown rGO: a smart material for simultaneous electrochemical sensing of HQ and RS. **Environmental Science: Nano**, v. 11, n. 1, p. 294-308, 2024.

JEZINI, V. S. Síntese e caracterização de Óxido de ferro e do compósito Óxido de ferro/Óxido de grafeno reduzido para aplicação em supercapacitores. 2015.

JIN, W., & MADURAVEERAN, G. Electrochemical detection of chemical pollutants based on gold nanomaterials. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 14, p. 28-36, 2017.

- KHARLAMOVA, M. V., PAUKOV, M., & BURDANOVA, M. G. Nanotube functionalization: Investigation, methods and demonstrated applications. **Materials**, v. 15, n. 15, p. 5386, 2022.
- KUMAR, M., SWAMY, B. K., HU, B., WANG, M., YASIN, G., LIANG, B., & ZHAO, W. Electrochemical activation of copper oxide decorated graphene oxide modified carbon paste electrode surface for the simultaneous determination of hazardous Di-hydroxybenzene isomers. **Microchemical Journal**, 168, 106503, 2021.
- LAHCEN, A. A., & ZOR, E. Trace-level analysis of heavy metals in the environment using electrochemical sensors. *In Recent Trends and Perspectives on Electrochemical Sensors for Environmental Monitoring*. Elsevier, p. 411-445, 2024.
- LI, H., LI, M., DI, H., LIU, F., & YANG, B. Electrochemical performance of TiO<sub>2</sub>/Au/carbon nanotubes composite interface for hydroquinone detection. **Micro & Nano Letters**, 8(8), 405-408, 2013.
- LIU, Y., LIAO, H., ZHOU, Y., DU, Y., WEI, C., ZHAO, J., & XU, Z. J. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle/SWCNT composite electrode for sensitive electrocatalytic oxidation of hydroquinone. **Electrochimica Acta**, 180, 1059-1067, 2015.
- LIU, Y., LIAO, H., ZHOU, Y., DU, Y., WEI, C., ZHAO, J., & XU, Z. J. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle/SWCNT composite electrode for sensitive electrocatalytic oxidation of hydroquinone. **Electrochimica Acta**, 180, 1059-1067, 2015.
- LIU, Z., WANG, Z., CAO, Y., JING, Y., & LIU, Y. Highly sensitive simultaneous determination of hydroquinone and catechol based on graphene/BMIMPF<sub>6</sub> nanocomposite modified electrode. **Sensores e Atuadores B: Chemical**, 157 (2), 540-546, 2011.
- LIU, Z.; ZHAI, H.; CHEN, Z.; ZHOU, Q.; LIANG, Z.; SU, Z. Simultaneous Determination of Orange G and Orange II in Industrial Wastewater by a Novel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs-COOH/OP Modified Carbon Paste Electrode. **Electrochimica Acta**, v.136, pp.370-376, 2014.
- LOWINSOHN, D., BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, 29(6), 1318-1325, 2006.
- MA, L.; ZHAO, G.-C. Simultaneous Determination of Hydroquinone, Catechol and Resorcinol at Graphene Doped Carbon Ionic Liquid Electrode. **International Journal of Electrochemistry**, 2012, 8, 2012.
- MA, R., HE, L., LU, Z., YANG, S., XI, L., & CHUNG, J. C. Large-scale fabrication of hierarchical  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> assemblies as high performances anode materials for lithium-ion batteries. **CrystEngComm**, v.14, n.23, 7882-7887, 2012.

- MAJETICH, S. A., WEN, T., & MEFFORD, O. T. Magnetic nanoparticles. *MRS Bulletin*, 38(11), 899-903, 2013.
- MIRZAEI, A.; JANGHORBAN, K.; HASHEMI, B.; BONYANI, M.; LEONARDI, S. G.; NERI, G. Highly stable and selective ethanol sensor based on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles prepared by Pechini sol-gel method. *Ceramics International*, v. 42, n. 5, p. 6136-6144, 2016.
- MITRÓOVÁ, Z., TOMAŠOVIČOVÁ, N., LANCZ, G., KOVÁČ, J., VÁVRA, I., & KOPČANSKÝ, P. Preparation and characterization of carbon nanotubes functionalized by magnetite nanoparticles. *Olomouc, Czech Republic, EU, 10*, 12-14, 2010.
- MONTEIRO, M. D. S.; SANTOS JÚNIOR, J. C.; SUSSUCHI, E. M. Eletroquímica: Eletrodos Modificados e suas Potencialidades. *Revista Virtual de Química*, v. 12, n. 5, p. 1145-1160, 2020.
- MORO, G., SILVESTRI, A., ULRICI, A., CONZUELO, F., & ZANARDI, C. How to optimize the analytical performance of differential pulse voltammetry: one variable at time versus Design of Experiments. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 28(3), 1403-1415, 2024.
- NAIK, T.S. S. K.; SWAMY, B.E. K. Pre-treated glassy carbon electrode sensor for catechol: A voltammetric study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 826, 23-281, 2018.
- NASR, B.; ABDELLATIF, G.; CAÑIZARES, P.; SÁEZ, C.; LOBATO, J.; RODRIGO, M.A. Electrochemical oxidation of hydroquinone, resorcinol, and catechol on boron-doped diamond anodes. *Environmental Science & Technology*, 39, 7234-7239, 2005.
- OLIVEIRA, C. M.; BARROS, A. S.; FERREIRA, A. C.S; SILVA, A. M.S. Study of quinones reactions with wine nucleophiles by cyclic voltammetry. *Food Chemistry*, 211, 1-7, 2016.
- OLIVEIRA, E. D. S., BRANDES MARQUES, A. L., ALVES, I. C. B., MARQUES, E. P., SANTOS, J. R. N. D., SAWCZUK, R. B. S., & SOUSA, J. K. C. Simultaneous Determination of p-Benzoquinone and Resorcinol at Reduced Graphene Oxide Modified Glassy Carbon Electrode. *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, 16(10), 910-927, 2024.
- OLIVEIRA, L. C.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Química Nova*, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.
- Oliveira, T. M., & Morais, S. (2018). New generation of electrochemical sensors based on multi-walled carbon nanotubes. *Applied Sciences*, 8(10), 1925.
- OLIVEIRA, T. M., & MORAIS, S. New generation of electrochemical sensors based on multi-walled carbon nanotubes. *Applied Sciences*, 8(10), 1925, 2018.

- PACHECO, W. F., SEMAAN, F. S., DE ALMEIDA, V. G., RITTA, A. G. S., & AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. *Revista Virtual de Química*, 5(4), 516-537, 2013.
- PAN, Z., PUENTE-URBINA, A., BODI, A., VAN BOKHOVEN, J. A., & HEMBERGER, P. Isomer-dependent catalytic pyrolysis mechanism of the lignin model compounds catechol, resorcinol and hydroquinone. *Chemical science*, 12(9), 3161-3169, 2021.
- PENG, C., LI, Z., ZHANG, X., ZHOU, S., ZHANG, W., LIU, X., & ZHAO, P. Simultaneous determination of hydroquinone, catechol and resorcinol with high selectivity based on hollow nitrogen-doped mesoporous carbon spheres decorated graphene. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(5), B212, 2018.
- PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L.T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. *Química Nova*, 25, 6, 787-976, 2002.
- PISTONESI, M. F., DI NEZIO, M. S., CENTURIÓN, M. E., PALOMEQUE, M. E., LISTA, A. G., & BAND, B. S. F. Determination of phenol, resorcinol and hydroquinone in air samples by synchronous fluorescence using partial least-squares (PLS). *Talanta*, 69(5), 1265-1268, 2006.
- PONNARASI, K., ELANGO VAN, P., & SURENDER, S. Development of CNT/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites as electrode materials for advanced supercapacitors. *Results in Chemistry*, 7, 101355, 2024.
- RAJKUMAR, C., THIRUMALRAJ, B., CHEN, S. M., VEERAKUMAR, P., & LIN, K. C. Voltammetric determination of catechol and hydroquinone using nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes modified with nickel nanoparticles. *Microchimica Acta*, 185, 1-9, 2018.
- RASHED, M. A., FAISAL, M., ALSAIARI, M., ALSAREII, S. A., & HARRAZ, F. A. MWCNT-doped polypyrrole-carbon black modified glassy carbon electrode for efficient electrochemical sensing of nitrite ions. *Electrocatalysis*, v. 12, p. 650-666, 2021.
- RATHINAVEL, S., PRIYADHARSHINI, K., & PANDA, D. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. *Materials Science and Engineering: B*, 268, 115095, 2021.
- RAVAL, J. P., JOSHI, P., & CHEJARA, D. R. Carbon nanotube for targeted drug delivery. In: *Applications of nanocomposite Materials in drug delivery*. Woodhead Publishing, p. 203-216, 2018.
- REN, H., ZHANG, Y., LIU, L., LI, Y., WANG, D., ZHANG, R., & YE, BC. Synthesis of Mo<sub>2</sub>C/carbon hollow spheres and their application to the simultaneous electrochemical detection of hydroquinone, catechol and resorcinol. *Microchimica Acta*, 186, 1-9, 2019.

- REN, W., ZHANG, Y., LIANG, W. Y., YANG, X. P., JIANG, W. D., LIU, X. H., & ZHANG, W. A facile and sensitive ratiometric fluorescence sensor for rapid visual monitoring of trace resorcinol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 330, 129390, 2021.
- ROMAGNOLI, C., BALDISSEROTTO, A., VICENTINI, C. B., MARES, D., ANDREOTTI, E., VERTUANI, S., & MANFREDINI, S. Antidermatophytic action of resorcinol derivatives: ultrastructural evidence of the activity of phenylethyl resorcinol against *Microsporum gypseum*. *Molecules*, 21(10), 1306, 2016.
- SABOOR, F. H., & ATAELI, A. Decoration of metal nanoparticles and metal oxide nanoparticles on carbon nanotubes. *Advanced Journal of Chemistry, Section A*, 7, 122, 2024.
- SAHOO, S.; SATPATI, A. K. Electrochemical capacitance properties of cobalt oxide entangled over MWCNT and cobalt oxide AC composites. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 801, p. 416-424, 2017.
- SAKTHIVEL, B.; NAMMALVAR, G. Selective ammonia sensor based on Copper oxide/reduced graphene oxide nanocomposite. *Journal of Alloys and Compounds*, 788, 422-428, 2019.
- SANTOS, J. R. N.; VIÉGAS, D. S. S.; ALVES, I. C. B.; RABELO, A. D.; COSTA, W, M.; MARQUES, E. P.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; MARQUES, A. L. B. Reduced Graphene Oxide-Supported Nickel(II) -Bis(1,10-Phenanthroline) Complex as a Highly Active Electrocatalyst for Ethanol Oxidation Reaction. *Electrocatalysis*, 1 -13, 2019.
- SAPUTRA, H. A. Electrochemical sensors: basic principles, engineering and state of the art. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 154(10), 1083-1100, 2023.
- SAWCZUK, RBS, PINHEIRO, HA, SANTOS, JRN, ALVES, ICB, VIEGAS, HDC, LACERDA, CA, MARQUES, ALB. A sensitive electrochemical nanosensor based on iron oxide nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes for simultaneous determination of benzoquinone and catechol in groundwater. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 103 (8), p. 1733–1750, 2023.
- SCHINDLER, S.; BECHTOLD, T. Mechanistic insights into the electrochemical oxidation of dopamine by cyclic Voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 836, 94-101, 2019.
- SCHOLZ, F. *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*. [s.l.] Springer, 2009.
- SHAHINOZZAMAN, M., ISHII, T., HALIM, M. A., HOSSAIN, M. A., ISLAM, M. T., & TAWATA, S. Cytotoxic and anti-inflammatory resorcinol and alkylbenzoquinone derivatives

from the leaves of *Ardisia sieboldii*. *Zeitschrift für Naturforschung C*, 74(11-12), 303-311, 2019.

SHARMA, S., SHARMA, H., & SHARMA, R. A review on functionalization and potential application spectrum of magnetic nanoparticles (MNPs) based systems. *Chemistry of Inorganic Materials*, 100035, 2024.

SILVA, A. R. L.; SANTOS, A. J.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Electrochemical measurements and theoretical studies for understanding the behavior of catechol, resorcinol and hydroquinone on the boron doped diamond surface. *The Royal Society of Chemistry*, 8, 3483-3492, 2018.

SILVA, L. A. L. D. Desempenho e caracterização de um novo sensor eletroquímico baseado em Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT-O na detecção do herbicida Metribuzin. 2018.

SONG, D. M.; XIA, J. F.; ZHANG, F. F.; XIANG, S. BI, W. J.; WANG, Z. H.; XIA, L.; Y. Z.; XIA, Y.; LI H.; XIA, L. H. Multiwall carbon nanotubes-poly (diallyldimethylammonium chloride)-graphene hybrid composite film for simultaneous determination of catechol and hydroquinone. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 206, 111-118, 2015.

SONKAR, P. K., & GANESAN, V. Metal oxide-carbon nanotubes nanocomposite-modified electrochemical sensors for toxic chemicals. In: *Metal Oxides in Nanocomposite-Based Electrochemical Sensors for Toxic Chemicals*. Elsevier, p. 235-261, 2021.

STEGARESCU, A., CABRERA, H., BUDASHEVA, H., SORAN, M. L., LUNG, I., LIMOSANI, F., & BELLUCCI, S. Synthesis and characterization of MWCNT-COOH/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and CNT-COOH/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NiO nanocomposites: Assessment of adsorption and photocatalytic performance. *Nanomaterials*, 12(17), 3008, 2022.

SURESH, R.; PRABU, R.; VIJAYARAJ, A.; GIRIBABU, K.; STEPHEN, A.; NARAYANAN, V. Fabrication of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles for the electrochemical detection of uric acid. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 42, 3, 303-307, 2012.

TEHRANI, M. S.; AZAR P. A.; NAMINI, P. E., S. M. Dehaghi, Removal of Lead Ions from Wastewater Using Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes with Tris(2-Aminoethyl) Amine. *Journal of Environmental Protection*, v.1, n.4, pp. 529-536, 2013.

VIJAYAPRASATH, G.; RAVI, G. Synthesis of ZnO nanosheets morphology by Ce doping for photocatalytic activity. *Journal of Electronic Materials*, v. 48, p. 684-695, 2019.

VIVEKANANDAN, J., VIJAYA PRASATH, G., SELVAMURUGAN, M., USHA, K. S., & RAVI, G. Hydrothermal synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and their electrochemical application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 35(3), 230, 2024.

- VUKOVIĆ, G. D., MARINKOVIĆ, A. D., ČOLIĆ, M., RISTIĆ, M. Đ., ALEKSIĆ, R., PERIĆ-GRUJIĆ, A. A., & USKOKOVIĆ, P. S. Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 157(1), 238-248, 2010.
- WANG, C., ZHAO, P., ZHANG, L., WANG, Y., FU, Q., LI, R., & FEI, J. Switched electrochemical sensor for hydroquinone based on rGO@ Au, monoclinic BiVO<sub>4</sub> and temperature-sensitive polymer composite material. *Microchemical Journal*, 179, 107412, 2022.
- WANG, L., ZHANG, Y., DU, Y., LU, D., ZHANG, Y., & WANG, C. Simultaneous determination of catechol and hydroquinone based on poly (diallyldimethylammonium chloride) functionalized graphene-modified glassy carbon electrode. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16, 1323-1331, 2012.
- WANG, R., LIU, S., SONG, X., JIANG, K., HOU, Y., CHENG, Q., & XU, S. Polypyrrole/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hybrids for Enhanced Electrochemical Sensing Performance towards Uric Acid. *Coatings*, 14(2), 227, 2024.
- WANG, X., LIU, J., LI, R., YU, J., LIU, Q., ZHU, J., & LIU, P. Hierarchical Nanoheterostructure of HFIP-Grafted  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ Multiwall Carbon Nanotubes as High-Performance Chemiresistive Sensors for Nerve Agents. *Nanomaterials*, 14(3), 305, 2024.
- WEI, C., HUANG, Q., HU, S., ZHANG, H., ZHANG, W., WANG, Z., & HUANG, L. Simultaneous electrochemical determination of hydroquinone, catechol and resorcinol at Nafion/multi-walled carbon nanotubes/carbon dots/multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*, 149, 237-244, 2014.
- YANG, H., ZHA, J., ZHANG, P., QIN, Y., CHEN, T., & YE, F. Fabrication of CeVO<sub>4</sub> as nanozyme for facile colorimetric discrimination of hydroquinone from resorcinol and catechol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 247, 469-478, 2017.
- YIN, H., ZHANG, Q., ZHOU, Y., MA, Q., ZHU, L., & AI, S. Electrochemical behavior of catechol, resorcinol and hydroquinone at graphene-chitosan composite film modified glassy carbon electrode and their simultaneous determination in water samples. *Electrochimica Acta*, 56(6), 2748-2753, 2011.
- YOKUŞ, Ö. A., KARDAŞ, F., AKYILDIRIM, O., EREN, T., ATAR, N., & YOLA, M. L. Sensitive voltammetric sensor based on polyoxometalate/reduced graphene oxide nanomaterial: application to the simultaneous determination of l-tyrosine and l-tryptophan. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 233, 47-54, 2016.

YU, Q., LIU, Y., LIU, X., ZENG, X., LUO, S., & WEI, W. Simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers at MWCNTs/ $\beta$ -cyclodextrin modified carbon ionic liquid electrode in the presence of cetylpyridinium bromide. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 22(9), 1012-1018, 2010.

ZHANG, H., BO, X., & GUO, L. Electrochemical preparation of porous graphene and its electrochemical application in the simultaneous determination of hydroquinone, catechol, and resorcinol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 220, 919-926, 2015.

ZUO, J., SHEN, Y., WANG, L., YANG, Q., CAO, Z., SONG, H., & ZHANG, S. Flexible electrochemical sensor constructed using an active copper center instead of unstable molybdenum carbide for simultaneous detection of toxic catechol and hydroquinone. *Microchemical Journal*, v. 187, p. 108443, 2023.