Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos
Programa de Pós-Graduação em Química

Deodato Peixoto dos Santos

**Determinação eletroquímica de fenóis após processo de degradação de benzeno
usando sensor à base de nanotubos de carbono-ftalocianina de cobalto**

São Carlos

2012

Deodato Peixoto dos Santos

**Determinação eletroquímica de fenóis após processo de degradação de benzeno
usando sensor à base de nanotubos de carbono-ftalocianina de cobalto**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da Universidade de
São Paulo como requisito para obtenção do
título de Mestre em Ciências (Química
Analítica).

Orientador: Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola
Machado

São Carlos

2012

*Dissertação dedicada aos meus amados pais,
Izabel e Adélio, por estarem ao meu lado
em todos os momentos...*

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Izabel e Adélio, por saber que vocês estarão sempre comigo. Mesmo que a distância insista em dificultar nossos reencontros, vocês estarão em meu coração. Agradeço a minha família pelos ensinamentos mais preciosos como respeito, honra e dignidade e por sonhar junto comigo, tornando este sonho uma realidade.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado, pela orientação, confiança e profissionalismo dedicados durante esses dois anos.

Também gostaria de agradecer ao Dr. Fernando Cruz de Moraes e a Dra. Ivana Cesarino que considero como meus co-orientadores por compartilharem conhecimento e contribuindo para o meu aprendizado e crescimento profissional.

Agradeço aos amigos do GMEME (grupo de materiais eletroquímicos e métodos eletroanalíticos), IQSC/USP, Dyovani, Diego, Livia, Murilinho, Eduardo, Tiaguinho, Tony, Milena que me aturarão esses dois anos.

Por fim, agradeço aos amigos Rafael (Chavez), Fernando (Bachega), Ivan (Passa), Michael (Satan), Elder (Penga), Higor (Noob), Lucas (Magali), Valdomiro, Camilo, Carlão, Murilo (Nerdão), Elias, Isac, que me acompanharam nesses dois anos com conversas animadas e boas risadas. Creio que com vocês fiz uma amizade sincera, próspera e que se estenderá por toda a vida.

Obrigado!

RESUMO

Episódios de contaminação envolvendo hidrocarbonetos de petróleo são relatados com bastante frequência, principalmente em função dos acidentes envolvendo transporte e estocagem de combustíveis, dentre os quais se destacam o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX). Assim, não é surpreendente o grande número de trabalhos, atualmente disponíveis, relacionados à remediação de águas subterrâneas. Entretanto, é conhecido que a total mineralização de benzeno, na maioria das tecnologias utilizadas para remediação de solos e águas subterrâneas, não ocorre totalmente podendo formar compostos fenólicos altamente tóxicos. Por este motivo, este trabalho teve por finalidade a análise dos subprodutos formados a partir da degradação do benzeno, que são eles: hidroquinona, resorcinol, catecol, fenol, p-benzoquinona. Para este propósito, os compostos fenólicos formados foram medidos utilizando um eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de nanotubos de carbono e ftalocianinas metálicas. Os compostos fenólicos também foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência com detector espectrofotométrico, espectrometria no UV/Visível. Os sensores eletroquímicos propostos mostraram-se altamente eletrocatalíticos e sensíveis na determinação dos derivados da oxidação do benzeno, obtendo-se um limite de detecção de $4,54 \mu\text{mol L}^{-1}$ para a hidroquinona, de $1,63 \mu\text{mol L}^{-1}$ para o resorcinol, $0,14 \mu\text{mol L}^{-1}$ para o catecol, $4,19 \mu\text{mol L}^{-1}$ para o fenol e $1,78 \mu\text{mol L}^{-1}$ para a p-benzoquinona. Observa-se que existem algumas diferenças nos limites de detecção para cada composto fenólico estudado e que o eletrodo GC/MWCNT/CoPc apresentou menores limites de detecção para o catecol, resorcinol e p-benzoquinona podendo analisar predominantemente esses compostos fenólicos a partir da eletro-oxidação do benzeno. A metodologia proposta comparada com os métodos oficiais de análise e foi observado que os sensores atingem os limites mínimos necessários de detecção, demonstrando que sensores eletroquímicos baseados em CNTs tornam-se uma alternativa no desenvolvimento de metodologias altamente sensíveis, rápidas e de baixo custo.

ABSTRACT

Contamination episodes involving petroleum hydrocarbons are reported quite frequently, mainly because of accidents involving transportation and storage of fuels, among which stand out as benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX). Thus, it is not surprising the large number of papers currently available relating to remediation of groundwater. However, it is known that the complete mineralization of benzene, most of the technologies used for remediation of soil and groundwater, it doesn't occur and it can form highly toxic phenolic compounds. For this reason, this paper aims to analyze the products formed from the degradation of benzene, which are: hydroquinone, resorcinol, catechol, phenol, p-benzoquinone. For this purpose, the phenolic compounds formed were measured using a glassy carbon electrode modified with a film of carbon nanotubes and metallic phthalocyanines. Phenolic compounds were also analyzed by high performance liquid chromatography with UV detection, spectroscopy in UV / Visible. The proposed electrochemical sensors were highly sensitive and the electrocatalytic determination of the oxidation of benzene derivatives, obtaining a detection limit of $4.54 \mu\text{mol L}^{-1}$ for hydroquinone, $1.63 \mu\text{mol L}^{-1}$ for resorcinol, $0.14 \mu\text{mol L}^{-1}$ for catechol, $4.19 \mu\text{mol L}^{-1}$ for phenol and $1.78 \mu\text{mol L}^{-1}$ for p-benzoquinone. It is observed that there are some differences in detection limits for each phenolic compound studied and the electrode GC/MWCNT/CoPc had lower detection limits for catechol, resorcinol and p-benzoquinone can analyze these phenolic compounds predominantly from the electro-oxidation of benzene. The proposed methodology was compared with the official methods of analysis and it was observed that the sensors reach the required minimum limits of detection, demonstrating that electrochemical sensors based on CNTs become an alternative for the development of high sensitivity, rapid and low-cost. methodologies.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Mecanismo de reação esquemática para a oxidação do benzeno sobre eletrodos de BDD em meio ácido ^[1]	21
Figura 2:	Diagrama e microscopias dos diferentes tipos de CNTs.....	31
Figura 3:	Estrutura de uma ftalocianina metálica não substituída(MPc).....	33
Figura 4:	Preparação dos filmes de MWCNT e filmes de MWCNT modificados com ftalocianinas de: cobalto (CoPc), cobre (CuPc), ferro (FePc) e manganês (MnPc).....	42
Figura 5:	Micrografias do tipo FEG-SEM para: (A) MWCNT sem funcionalização e (B) MWCNT funcionalizado.....	47
Figura 6:	Microscopias FEG-SEM: (A) MWCNT (B) MWCNT/MPc.....	48
Figura 7:	(A) Interação entre o núcleo metálico da ftalocianina de cobalto e o grupo carboxílico do nanotubo funcionalizado (B) A ligação de hidrogênio entre o átomo de N da ftalocianina de cobalto e o átomo de H presente na superfície do nanotubo de carbono.....	49
Figura 8:	Espectros de impedância eletroquímica para o eletrodo de GC modificados com CoPc/MWCNT com diferentes porcentagens de Nafion [®] na presença do par redox [Fe(CN) ₆] ³⁻ /[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ . Detalhe: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de GC modificados com MPc/MWCNT com diferentes porcentagens de Nafion [®]	50
Figura 9:	Voltamogramas de pulso diferencial dos eletrodos GC modificados com MWCNT e MWCNT contendo MPc em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ contendo 1,0 x 10 ⁻² mol L ⁻¹ de benzeno.....	51
Figura 10:	Voltamogramas cíclicos realizados em solução H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na ausência (—) e presença (—) de 5,0 mmol L ⁻¹ de benzeno e após ciclos (—) utilizando o eletrodo GC/MWCNT/CoPc.....	53
Figura 11:	Voltamogramas cíclicos para o eletrodo CG/MWCNT/CoPc em solução de tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,0) (—) e contendo 1mmol L ⁻¹ de hidroquinona (—), com velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	54
Figura 12:	Gráfico da relação linear entre a variação de pH vs. <i>E</i> _{pa} e pH vs. <i>I</i> _{pa} , em um meio de 0,1 mol L ⁻¹ de tampão fosfato contendo 1,0 mmol L ⁻¹ de hidroquinona.....	55
Figura 13:	Dependência linear do pico de corrente de oxidação da hidroquinona com a amplitude de potencial.....	58
Figura 14:	Efeito do potencial de pré-tratamento no pico de oxidação da hidroquinona em solução tampão de acetato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 5,3) contendo 1mmol L ⁻¹ de hidroquinona, com tempo de aplicação de 10 segundos.....	59
Figura 15:	Efeito do tempo de pré-tratamento no pico de oxidação da hidroquinona em solução tampão acetato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 5,3) contendo 1mmol L ⁻¹ de hidroquinona.....	60
Figura 16:	Curva analítica utilizando SWV com o eletrodo de GC/MWCNT/CoPc com parâmetros otimizados, frequência em 10 Hz, amplitude em 100 mV, potencial de pré-tratamento em -1,0 V e tempo de pré-tratamento em 60s, para as seguintes concentrações de hidroquinona μmol L ⁻¹ : (a) 2,08; (b) 3,09; (c) 4,08; (d) 5,05; (e) 6,01; (f) 6,94; (g) 7,86; (h) 8,76; (i) 9,65; (j) 10,52; (k) 11,27; (l) 12,21; (m) 13,04; (n) 13,85 em meio de 0,1 mol L ⁻¹ de tampão acetato (pH 5,3).....	61

Figura 17: Curva de calibração utilizando SWV com o eletrodo de GC/MWCNT/CoPc com parâmetros otimizados para hidroquinona.....	62
Figura 18: Voltamogramas de VC para o eletrodo CG/MWCNT/CoPc em solução de tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,0) branco (—) e contendo 1mmol L ⁻¹ de resorcinol (—), com velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	63
Figura 19: Relação linear entre a variação de pH vs. E_{pa} e pH vs. I_{pa} , em um meio de 0,1 mol L ⁻¹ de tampão fosfato contendo 1,0 mmol L ⁻¹ de resorcinol.....	64
Figura 20: Dependência do pico de corrente de oxidação com a amplitude de potencial para a oxidação do resorcinol.....	65
Figura 21: Relação do potencial de pré-tratamento e corrente de pico de oxidação do resorcinol em solução tampão de acetato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 5,3) contendo 1mmol L ⁻¹ de resorcinol.....	66
Figura 22: Influência do tempo de pré-tratamento na corrente de pico de oxidação do resorcinol em solução tampão acetato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 5,3) contendo 1mmol L ⁻¹ de resorcinol.....	67
Figura 23: Curva analítica utilizando SWV com o eletrodo de GC/MWCNT/CoPc com parâmetros otimizados para as seguintes concentrações de resorcinol: (a) 0,99; (b) 1,97; (c) 2,93; (d) 3,87; (e) 4,80; (f) 5,71; (g) 6,59; (h) 7,46; (i) 8,32 µmol L ⁻¹	68
Figura 24: Curva analítica utilizando SWV com o eletrodo de GC/MWCNT/CoPc com parâmetros otimizados para resorcinol.....	68
Figura 25: Voltamogramas cíclicos para o eletrodo CG/MWCNT/CoPc em solução de tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,0) branco (—) e contendo 1mmol L ⁻¹ de catecol (—), com velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	70
Figura 26: Relação entre a variação de pH vs. E_{pa} e pH vs. I_{pa} , em um meio de 0,1 mol L ⁻¹ de tampão fosfato contendo 1,0 mmol L ⁻¹ de catecol.....	71
Figura 27: Gráfico da dependência linear do pico de corrente de oxidação do catecol com a amplitude de potencial.....	72
Figura 28: Efeito do potencial de pré-tratamento no pico de oxidação em solução tampão de acetato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 5,3) contendo 1mmol L ⁻¹ de catecol.....	73
Figura 29: Efeito do tempo de pré-tratamento no pico de oxidação do catecol em solução tampão acetato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 5,3) contendo 1mmol L ⁻¹ de catecol.....	74
Figura 30: Curva analítica utilizando SWV com o eletrodo de GC/MWCNT/CoPc com parâmetros otimizados para as seguintes concentrações de catecol µmol L ⁻¹ : (a) 0,99; (b) 1,97; (c) 2,93; (d) 3,87; (e) 4,80; (f) 5,71; (g) 6,59; (h) 7,46; (i) 8,32.....	74
Figura 31: Representação linear da curva analítica obtida utilizando SWV com o eletrodo de GC/MWCNT/CoPc com parâmetros otimizados para catecol.....	75
Figura 32: Voltamogramas de VC para o eletrodo CG/MWCNT/CoPc em solução de tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,0) branco (—) e contendo 1mmol L ⁻¹ de fenol(—), com velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	76
Figura 33: Gráfico da relação linear entre a variação de pH vs. E_{pa} e pH vs. I_{pa} , em um meio de 0,1 mol L ⁻¹ de tampão fosfato contendo 1,0 mmol L ⁻¹ de fenol.....	77
Figura 34: Gráfico da dependência linear do pico de corrente de oxidação do fenol com a amplitude de potencial.....	78

Figura 35: Efeito do potencial de pré-tratamento no pico de oxidação do fenol em solução tampão de acetato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 5,3) contendo 1mmol L ⁻¹ de fenol.....	79
Figura 36: Avaliação da influência do tempo de pré-tratamento sobre a corrente de pico de oxidação do resorcinol em solução tampão acetato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 5,3) contendo 1mmol L ⁻¹ de fenol.....	80
Figura 37: Curva analítica utilizando SWV com o eletrodo de GC/MWCNT/CoPc com parâmetros otimizados para as seguintes concentrações de fenol µmol L ⁻¹ : (a) 1,13; (b) 2,24; (c) 3,33; (d) 4,39; (e) 5,44; (f) 6,47.....	80
Figura 38: Curva de calibração utilizando SWV com o eletrodo de GC/MWCNT/CoPc com parâmetros otimizados para fenol.....	81
Figura 39: Voltamogramas cíclicos para o eletrodo CG/MWCNT/CoPc em solução de tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,0) branco (—) e contendo 1mmol L ⁻¹ de benzoquinona (—), com velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	83
Figura 40: Gráfico da relação linear entre a variação de pH vs. E_{pa} e pH vs. I_{pa} , em um meio de 0,1 mol L ⁻¹ de tampão fosfato contendo 1,0 mmol L ⁻¹ de benzoquinona.....	83
Figura 41: Gráfico da dependência linear do pico de corrente de oxidação da benzoquinona com a amplitude de potencial.....	84
Figura 42: Efeito do potencial de pré-tratamento no pico de oxidação do resorcinol em solução tampão de acetato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 5,3) contendo 1mmol L ⁻¹ de benzoquinona.....	85
Figura 43: Influência do tempo de pré-tratamento na corrente pico de oxidação em solução tampão acetato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 5,3) contendo 1mmol L ⁻¹ de benzoquinona.....	86
Figura 44: Curva analítica utilizando SWV com o eletrodo de GC/MWCNT/CoPc com parâmetros otimizados para as seguintes concentrações de benzoquinona µmol L ⁻¹ : (a) 2,08; (b) 3,09; (c) 4,08; (d) 5,05; (e) 6,01; (f) 6,94; (g) 7,86; (h) 8,76; (i) 9,65; (j) 10,52; (k) 11,27; (l) 12,21; (m) 13,04; (n) 13,85.....	86
Figura 45: Curva de calibração utilizando SWV com o eletrodo de GC/MWCNT/CoPc com parâmetros otimizados para benzoquinona.....	87
Figura 46: Cromatograma (HPLC/UV-vis) para alíquotas retiradas da eletrólise do benzeno utilizando o eletrodo de carbono vitreo em meio de tampão acetato 0,1 mol L ⁻¹ em potencial fixo de 3,0 V. Tempo de eletrólise: (—) 5, (—) 10, (—) 15, (—) 20, (—) 30, (—) 50 e (—) 60 s. detector de UV-vis com comprimento de onda fixo em 270 nm.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho.....39

Tabela 2: Soluções utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.....40

Tabela 3: Parâmetros para os cinco fenóis usando o eletrodo GC/CoPc-MWCNT.....90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

USEPA	United States Environmental Protection Agency
GWRTAC	Ground Water Remediation Technologies Analysis Center
BTEX	Benzeno, Tolueno e Xileno
CONAMA	Conselho nacional do meio ambiente
MEO	Mediated electrochemical oxidation
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos EUA
UE	União Européia
MWCNT	Nanotubo de carbono de paredes múltiplas
SWCNT	Nanotubo de carbono de parede simples
[Fe(CN)₆]^{4-/3-}	K ₄ [Fe(CN) ₆] / K ₃ [Fe(CN) ₆]
MPc	Ftalocianina metálica
GC	Carbono vítreo
DPV	Voltametria de pulso diferencial
Ag/AgCl	Eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl 3 mol.L ⁻¹
SWV	Voltametria de onda quadrada
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
CoPc	Ftalocianina de Manganês
CuPc	Ftalocianina de Manganês
FePc	Ftalocianina de Manganês
MnPc	Ftalocianina de Manganês
FEG-SEM	Microscopia eletrônica de varredura acoplada a um canhão de elétrons
I_{pa}	Corrente de pico anódica
E_{pa}	Potencial de pico anódica
SWV	Voltametria de onda quadrada
a	Amplitude de pulso
n	Número de elétrons transferidos
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
CV	Voltametria cíclica
Z'	Impedância real
Z''	Impedância imaginária
Ω	Frequência radial
R	Constante física dos gases
K_a	Constante de dissociação de ácidos
LD	Limite de detecção

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. HIDROCARBONETOS MONO AROMÁTICOS.....	14
1.2. BENZENO	15
1.3. PROCESSOS ELETROQUÍMICOS.....	16
1.3.1. <i>Hidroquinona</i>	22
1.3.2. <i>Resorcinol</i>	23
1.3.3. <i>Benzoquinona</i>	24
1.3.4. <i>Catecol</i>	24
1.3.5. <i>Fenol</i>	25
1.4. MÉTODOS DE ANÁLISE DO BENZENO	26
1.5. NANOTUBOS DE CARBONO	29
1.6. FTALOCIANINA	31
2. OBJETIVOS	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
3.1. REAGENTES E SOLUÇÕES.....	38
3.2. FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE MÚLTIPLA (MWCNT)	40
3.3. PREPARAÇÃO DAS SUSPENSÕES DE MWCNT E MWCNT/MPc.....	40
3.4. PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS.....	40
3.5. ELETRODOS	41
3.5.1. <i>Eletrodo de referência</i>	41
3.5.2. <i>Eletrodo auxiliar</i>	42
3.5.3. <i>Eletrodos de trabalho</i>	42
3.5.4. <i>Células eletroquímicas</i>	42
3.6. MÉTODOS	42
3.7. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DOS CNTs FUNCIONALIZADOS	42
3.7.1. <i>Caracterização eletroquímica dos CNTs após a etapa de funcionalização</i>	43
3.7.2. <i>Técnicas eletroquímicas de análise</i>	44
3.7.3. <i>Cromatografia líquida de alta eficiência</i>	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1. FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA DOS NANOTUBOS DE CARBONO	46
4.1.1. <i>Caracterização morfológica e estrutural dos CNTs.</i>	46
4.1.2. <i>Análise morfológica dos eletrodos modificados</i>	47
4.2. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS SENSORES MODIFICADOS.....	48
4.3. ANÁLISES DOS SUBPRODUTOS DA OXIDAÇÃO DO BENZENO	53
4.3.1. <i>Hidroquinona</i>	53

4.3.2.	<i>Resorcinol</i>	62
4.3.3.	<i>Catecol</i>	69
4.3.4.	<i>Fenol</i>	75
4.3.5.	<i>Benzoquinona</i>	81
4.4.	UTILIZAÇÃO DA CROMATOGRAFIA HPLC COMO MÉTODO COMPARATIVO	87
4.5.	CONSIDERAÇÕES GERAIS	89
5.	CONCLUSÃO	92
	BIBLIOGRAFIA	94

INTRODUÇÃO

1. Introdução

A contaminação da água por derivados de petróleo se tornou um grande problema no abastecimento pelo fato de que esses contaminantes podem causar riscos à saúde humana, sendo que, muitas vezes, esses derivados são classificados como cancerígenos para os humanos ^[1] ^[2]. Essa contaminação normalmente origina-se a partir do vazamento de tanques de contenção de petróleo e seus produtos derivados, efluentes industriais e combustíveis ^[3]. No Brasil, o problema da contaminação é recente e se torna importante, pois os dados estatísticos apontam para uma demanda crescente deste tipo de água para abastecimento. Na Grande São Paulo 95% das indústrias, hospitais, hotéis e condomínios têm poços de captação subterrânea de água. Segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, existiam 3685 casos de áreas contaminadas no Estado de São Paulo em 2010 ^[4].

1.1. Hidrocarbonetos mono aromáticos

Os maiores problemas de contaminação são atribuídos aos hidrocarbonetos mono aromáticos, que são os constituintes mais solúveis e móveis da fração da gasolina, dentre os quais se destacam o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX). De acordo com a portaria 518/04 do Ministério da Saúde, os valores máximos permitidos para estes hidrocarbonetos em água para consumo humano são: 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o benzeno, 170 $\mu\text{g L}^{-1}$ para tolueno, 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o etilbenzeno e 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os xilenos, o menor valor para benzeno se deve ao fato de que o mesmo é o mais nocivo a saúde humana ^[5]. A contaminação por combustível é facilitada se houver um teor de álcool presente no combustível devido ao fato de que esse aditivo facilitar, por efeito cossolvente, a mobilização dos hidrocarbonetos em solos contaminados por vazamento. Em geral, estima-se que a adição de 10 % de álcool (metílico ou etílico) favorece a

solubilização de benzeno e tolueno em água, com efeitos menos significativos para etilbenzeno e xilenos^{[6] [7]}.

1.2. Benzeno

Amplamente utilizado como solvente, e também como um precursor para muitos materiais sintéticos, tais como: corante azo, branqueadores ópticos, detergentes, plastificantes ou concretos. Na indústria têxtil ou de papel é aplicado em uma ampla variedade de processos como agente solubilizante, catalisador ou agente oxidante. Infelizmente, em altos níveis de exposição, o benzeno age sobre o sistema nervoso central, causando sonolência, tontura, dor de cabeça e náuseas. Com longa exposição de baixo nível pode causar a diminuição da formação de glóbulos vermelhos, brancos e plaquetas, depressão do osso e da função da medula, lesão do sistema nervoso central e câncer^[1].

De acordo com a USEPA-United States Environmental Protection Agency (2010) e o GWRTAC-Ground Water Remediation Technologies Analysis Center (2006), ambas dos Estados Unidos,^[8] algumas tecnologias de remediação para a remoção de benzeno de águas subterrâneas mais utilizadas atualmente são: *air stripping*, *air sparging*, extração de vapor do solo, barreira reativa, sistema *pump-and-treat*, biorremediação, oxidação química, *in situ flushing* e tratamento térmico *in situ*. Cada uma dessas tecnologias apresenta suas vantagens e desvantagens, por exemplo, o uso de barreiras reativas^[9] no tratamento de solos, o qual é extremamente dificultado, tanto pela complexidade da matriz de solo, como pela elevada velocidade com que os poluentes solúveis são lixiviados. Por outro lado, a tecnologia *air-stripping*^[10] envolve processos de remoção física ou, mais frequentemente, processos de bioatenuação natural, fundamentados na ação de microorganismos autóctones^[11]. Em geral, os processos

físicos permitem uma eficiente remoção dos hidrocarbonetos voláteis. Entretanto, o seu caráter não-destrutivo implica na necessidade de processos auxiliares, orientados a adsorver, degradar ou dispor os hidrocarbonetos previamente extraídos.

1.3. Processos eletroquímicos

Os tratamentos eletroquímicos de efluentes promovem a remoção ou a destruição de espécies poluentes, direta ou indireta, por meio de processos eletroquímicos de oxidação e/ou redução em células eletroquímicas, sem adição de produtos químicos. Neste tipo de tratamento, as espécies poluentes podem ser removidas de gases, líquidos ou mesmo sólidos. Este tratamento alternativo de resíduos e efluentes se destaca por apresentar algumas vantagens como: versatilidade, processos que consistem na aplicação de reações de oxi-redução, diretas e/ou indiretas; eficiência energética, processos eletroquímicos projetados para minimizar as perdas de potência decorrentes da queda ôhmica, da distribuição irregular de corrente e da presença de reações paralelas; facilidade de automação, variáveis na diferença de potencial entre eletrodos e a corrente aplicada à célula; relação custo benefício, estabilidade química e tempo de vida dos eletrodos.

É importante salientar que, na eliminação de benzeno, tem sido sugerida a utilização de processos alternativos ou modificados, tais como: a oxidação do benzeno em ácido sulfúrico utilizando um eletrodo de carbono vítreo e usando métodos voltamétricos, chronoamperométricos e espectroscópicos na sua investigação ^[12], o comportamento eletroquímico do benzeno sobre eletrodos de platina em soluções ácidas e alcalinas ^[13] e a incineração do benzeno em fornos e o estudo dos produtos formados ^[14]. No entanto, o desenvolvimento, a construção e a aplicação dos tratamentos eletroquímicos de efluentes em larga escala estão vinculados à aplicação de materiais, para a confecção

dos eletrodos, que tenham um bom poder eletrocatalítico conjugado a uma elevada resistência à corrosão. Dentre os materiais anódicos (oxidação direta) disponíveis comercialmente, os eletrodos do tipo DSA[®] são uma opção extremamente interessante neste tipo de aplicação. Os processos eletroquímicos de oxidação na superfície dos eletrodos do tipo DSA[®] ocorrem pela transferência de átomos de oxigênio das moléculas de água da fase solvente para a espécie a ser oxidada. O processo de transferência anódica de oxigênio pode ser representado pela equação geral ^{[15][16]}:

Neste caso, R representa a espécie orgânica eletroativa e RO_x é o produto de reação (espécie oxidada). Em um caso extremo, a espécie R pode ser mineralizada segundo a equação 2. Esse processo é conhecido como reação de combustão.

Nesse mecanismo, para os processos de degradação oxidativa em meio aquoso, a primeira etapa é a descarga da água em sítios ativos do revestimento, com a formação de radicais hidroxila (•OH) que ficam adsorvidos na superfície do eletrodo. No caso dos eletrodos do tipo DSA[®], o revestimento representado por MO_x forma espécies ativadas (MO_x-O ou MO_{x+1}) a partir da descarga anódica de moléculas de H₂O, segundo as equações 3 e 4 ^{[15][16]}:

(4)

A espécie MO_{x+1} , altamente reativa, é responsável pela oxidação da espécie eletroativa (equação 5) e pelo desprendimento de oxigênio (equação 6), em um processo competitivo, com a regeneração do revestimento, em um processo competitivo como descrito a seguir:

No processo de combustão eletroquímica, a espécie orgânica é totalmente mineralizada, segundo a equação 7:

Deve-se salientar que neste mecanismo, a etapa na qual ocorre a transferência de cargas é a de ativação da superfície do eletrodo, a partir da reação de descarga da água, e o suprimento das espécies participantes desta fase (H_2O) é praticamente inesgotável, por se tratar de uma reação em meio aquoso.

Porém, na maioria dos processos de remediação de águas subterrâneas descritos na literatura, o benzeno não é degradado totalmente, podendo ocasionar outro problema. Em alguns casos, pode ocorrer a formação de subprodutos muito mais tóxicos, como,

por exemplo, fenóis. No Estado de São Paulo, existem muitas indústrias descartando efluentes fenólicos na à rede pública de coleta de esgotos. Para isso, os efluentes devem passar por tratamento na própria unidade industrial de modo a reduzir o índice de fenóis a baixo de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ (Artigo 19-A do Decreto Estadual n.º 8.468/76). O índice de fenóis constitui também padrão de emissão de esgotos diretamente no corpo receptor, sendo estipulado limite de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ tanto pela Legislação do Estado de São Paulo (Artigo 18 do Decreto Estadual n.º 8.468/76) quanto pela Legislação Federal (Artigo 34 da Resolução n.º 357/05 do CONAMA)^[17].

Segundo Oliveira *et al.*^[1] cinco diferentes subprodutos foram formados após eletrólise do benzeno em $2,4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ por 180 min, utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro (BDD) e estes subprodutos foram atribuídos a hidroquinona, resorcinol, *p*-benzoquinona, catecol e fenol.

Figura 1. Mecanismo de reação esquemática para a oxidação do benzeno sobre eletrodos de BDD em meio ácido ^[1].

A formação de fenol também foi observada em outros trabalhos descritos na literatura, utilizando outros substratos.

Como o processo de passivação do eletrodo durante a eletrólise do fenol em um eletrodo de platina em meio de ácido sulfúrico foi estudado por Gattrell *et al.* ^[18] ^[19], o crescimento de filme passivo de fenol e os efeitos de concentração e potencial foram investigados usando cronoamperometria, raio-X, espectroscopia de fotoelétrons e cromatografia de permeação em gel.

A oxidações de cicloexano e benzeno ocorrem à temperatura ambiente em cátodos contendo cloretos metálicos segundo Yamanaka *et al.* ^[20], entre os cloretos metálicos embutidos em catodos de grafite, o FeCl₃ foi o mais eficaz para melhorar a oxidação parcial do cicloexano em ciclohexanol e ciclohexanona. Este cátodo também foi eficaz para a hidroxilação de benzeno a fenol.

Farmer *et al.* ^[21], estudaram a oxidação eletroquímica mediada, sigla do inglês MEO (mediated electrochemical oxidation), do etilenoglicol e benzeno em um reator eletroquímico. O reator tinha um anodo cilíndrico e rotativo que foi polarizado com baixo limite de corrente para a geração de Ag(II). Taxas de geração de CO₂ foram medidos e usados para calcular a eficiência do processo.

Em outro trabalho de Yamaka *et al.* ^[22] um sistema de reação para a oxidação do benzeno a fenol e hidroquinona na fase gasosa sobre um cátodo de carbono foi associado usando uma célula a combustível de H₂-O₂. As taxas de formação dos produtos aumentaram, no compartimento do cátodo, com o aumento da pressão parcial do benzeno e O₂, mas as taxas de formação foram independentes da pressão parcial de H₂ no compartimento do anodo. A taxa ideal de formação foi obtida em um potencial de -0,1 V catodo (vs. Ag/AgCl).

A oxidação eletroquímica de resíduos aquosos contaminados com hidroquinona, resorcinol ou catecol em eletrodos de diamante dopado com boro foi estudada por Nasr *et al.* ^[23], a mineralização completa dos resíduos orgânicos foi obtida de forma independente da natureza de cada isômero. Não foi encontrado nenhum intermediário aromático durante o tratamento, somente intermediários alifáticos (ácidos carboxílicos principalmente) foram detectados nos três casos.

Os compostos fenólicos são considerados, entre os resíduos orgânicos, os de maior potencial poluidor, devido suas características ácida, tóxica e bactericida ^[24]. A

contaminação de água destinada ao consumo por compostos fenólicos, à concentração de 1 µg/L, além de acarretar problemas de gosto e odor, pode causar sérios danos à saúde humana e levar à morte ^[25]. Portanto, não só a remediação de águas subterrâneas contendo benzeno é importante como também o estudo dos subprodutos formados na sua degradação.

1.3.1. Hidroquinona

A hidroquinona é uma substância cristalina branca, mas pode ser cinza clara ou bege clara, com ponto de fusão entre 173-174 °C. é altamente solúvel em água (70g/L a 25 °C). Apesar de sua baixa pressão de vapor ($2,4 \times 10^{-3}$ Pa), a exposição por inalação continua sendo uma possibilidade, pois pode ocorrer como poeira e pode ser oxidado na presença de umidade para formar 1,4- benzoquinona, seu par redox, que é muito mais volátil ^[26].

A hidroquinona é um agente sintético com uma ampla aplicação comercial. É usada como revelador fotográfico (preto-e-branco), um intermediário de corantes, em tintas, vernizes, combustíveis e óleos, borracha, e é usado em cosméticos para clarear a pele ^[27].

A exposição a altas concentrações por períodos curtos resultam em irritação dos olhos, sensibilidade à luz, lacrimejamento, lesão do epitélio corneano, e ulceração da córnea. A exposição crônica resulta na opacidade da córnea e escurece a conjuntiva ^[26]. Além disso a hidroquinona pode causar leucodermia (despigmentação da pele) e dermatite de contato alérgica.

Hidroquinona é um poluente ambiental eminente, com efeitos importantes sobre as células do sistema imunológico. Ela é um composto fenólico encontrado na atmosfera, principalmente como resultado da queima de benzeno em combustíveis

adulterados. Juntamente com o benzeno, a hidroquinona é um componente do tabaco, e altas concentrações são liberadas durante o tabagismo. Além disso, tem sido claramente demonstrado que a hidroquinona é um fator determinante da imunossupressão e no desenvolvimento de leucemias nos seres humanos expostos ao benzeno, que é prontamente absorvido pelo trato respiratório e pela pele e extensivamente metabolizado a hidroquinona, que, com acesso à medula óssea, facilmente interage com as células do sistema imunológico, levando a lesões oxidativas do DNA ^[28].

1.3.2. Resorcinol

Resorcinol é um composto cristalino branco, com fórmula química $C_6H_6O_2$, e sua massa molecular é $110.11g\ mol^{-1}$. O nome IUPAC do resorcinol é 1,3-dihidroxibenzeno. A solubilidade em água é quase que completa. Os valores de pKa de 9,32 e 9,81 (em 25°C) indicam que resorcinol está presente quase que inteiramente na forma protonada em condições ambientais (pH=5-8) ^[29].

O maior utilizador de resorcinol é a indústria da borracha. O resorcinol é o componente essencial de um sistema adesivo, juntamente com formaldeído e borracha sintética látex, é usado na fabricação de pneus, também é usado para aplicações de alta qualidade de colagem de madeira, em adesivos formulados a partir de resorcinol-resinas de formaldeído ou fenol-resorcinol-modificado com resinas de formaldeído para utilização sob condições extremas de calor ou umidade. Outros usos incluem a fabricação de corantes, produtos químicos agrícolas, creme e loções fungicidas ^{[29] [30]}.

O resorcinol tem sido usado como matéria prima em indústrias química e também como solvente, em produtos cosméticos como desinfetante e esfoliante e agente terapêutico da acne humana. Vários estudos apóiam idéia que múltiplas aplicações diárias de resorcinol na pele poderiam ser responsáveis pelos efeitos adversos da

glândula tireóide. Intoxicação aguda com resorcinol é principalmente devido à ingestão oral, sendo caracterizada por vários sintomas, como vômitos, diarreia, náuseas, metemoglobinemia hepática, problemas de edema pulmonar e depressão do sistema nervoso central^[31].

1.3.3. Benzoquinona

A benzoquinona é derivada química do benzeno. é facilmente solúvel em solventes orgânicos, possui cor amarela, laranja ou vermelha e um odor repugnante, sendo encontrada comumente em plantas e animais como substância biologicamente ativa^[32]. Benzoquinonas são redox-ativas e interagem com uma variedade de moléculas biologicamente ativas (proteínas e DNA), resultando em vários efeitos perigosos^[33].

O benzeno é um carcinógeno humano. Um dos principais metabólitos é a hidroquinona, que é oxidado in vivo para dar a p-benzoquinona. Ambos são tóxicos para as células humanas^[34]. Quinonas representam uma classe de intermediários toxicológicos que podem criar uma variedade de efeitos perigosos in vivo, incluindo a citotoxicidade aguda, imunotoxicidade e carcinogênese. Quinonas são moléculas altamente redoxes podendo criar um ciclo com seu radical semiquinona, levando a formação de espécies reativas de oxigênio, incluindo superóxido, peróxido de hidrogênio e a radical hidroxila. A formação de espécies reativas de oxigênio pode causar estresses oxidativo grave dentro das células através da formação de oxidação de macromoléculas celular, incluindo lipídios, proteína e DNA^[35].

1.3.4. Catecol

Catecol é também conhecido como pirocatecol, 1,2 dihidroxibenzeno ou benzeno-1,2-diol. In vivo, o catecol afeta a imunidade da medula óssea, tanto sozinho

ou quando combinado com hidroquinona. Quando produzido como um metabolito hepático do benzeno, concentra-se na medula óssea e afeta as células precursoras hematopoiéticas (células tronco). Exposição oral causa efeitos teratogênicos em fetos. Quando administrado com vários outros agentes cancerígenos, o catecol tem efeito co-carcinológico^[36].

Catecol é considerado um poluente ambiental pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) e a União Européia (UE)^[37]. As moléculas que contém catecol tem diversas funções, incluindo fotoproteção^[38]. Os isômeros de dihidroxibenzeno, são usados em produtos farmacêuticos, encontrasse muitas aplicações na síntese de compostos orgânicos, o catecol é usado como um composto modelo em várias reações de compostos fenólicos^[39].

1.3.5. Fenol

Fenol é um composto que possui fórmula C_6H_5OH , e sua massa molecular é 94.11, quando puro é sólido e branco, a coloração é devido a impurezas, a temperatura ambiente e pressão normal é um sólido cristalino e higroscópico, com solubilidade em água de 93g/L a 25 °C, se comportando como ácido fraco^[40].

Como substância pura pode ser usado como desinfetante, em cremes de barbear, sabão germicida e em anestésicos locais, como solvente em extração na refinaria e produção de lubrificantes, como um reagente intermediário em análises químicas e petroquímicas^[40].

Fenóis são poluentes que causam preocupações de alta prioridade por causa de sua toxicidade e possível acumulação no ambiente. São introduzidos no meio ambiente por efluentes industriais, tais como os do alcatrão do carvão, gasolina, plásticos,

borracha, desinfetante, indústrias farmacêuticas e de aço e efluentes domésticos, escoamento e derramamento de produtos químicos e agrícolas^[41].

Fenol também é produzido comercialmente e tem muitos usos que o trazem ao contato direto com seres humanos. É rapidamente absorvido através da pele e pelos pulmões através da inalação. Após a absorção de quantidades moderadas de fenol, o organismo consegue excretar através da urina. Exposições elevadas de fenol podem ser fatal para seres humanos, crianças parecem ser hiper-suscetíveis a fenol, apesar de o fenol ser um promotor de tumores, não é uma substância cancerígena ou teratogênica, e muito provavelmente, não é um agente mutagênico^[42].

1.4. Métodos de análise do benzeno

O benzeno e seus derivados podem ser removidos e ou detectado em amostras de água de córregos, rios, mares e águas subterrâneas através de métodos convencionais, tais como processos físicos, químicos ou biológicos.

Como, por exemplo, o trabalho de Chetia *et al.*^[43] que utiliza o ligante tridentado 2,6-bis(2-benzimidazolil) piridina para detectar, através de complexação, metabólicos tóxicos como, benzeno, fenol, hidroquinona, resorcinol, catecol e p-benzoquinona por meio de técnicas simples, como espectroscopia de UV/ vis e fluorescência.

O estudo de Saha *et al.*^[44] investigou a viabilidade de um processo de duas etapas para a remoção de resíduos de benzeno de água. O benzeno está fora do escopo da remoção enzimática; a fim de removê-lo usando enzima, realizou-se um pré-tratamento por reação modificada de Fenton para gerar compostos fenólicos correspondente, utilizando pH ótimo e por um tempo suficiente para maximizar a conversão de benzeno para compostos fenólicos sem causar mineralização significativa.

O processo de pré-tratamento foi seguido por polimerização oxidativa dos compostos fenólicos catalizada por uma lacase de *Trametes villosa*. Fatores de interesse para o tratamento foram o pH e a concentração da lacase. Sob condições ótimas de reação Fenton, 80% de conversão da concentração de benzeno inicial, formou uma mistura contendo produtos de dimerização oxidativa (bifenil) e produtos de hidroxilação (fenol, catecol, benzoquinona, resorcinol, e hidroquinona). Remoção enzimática de bifenilo e benzoquinona não foi possível, mas a lacase foi bem sucedida na remoção do resto dos produtos fenólicos.

O comportamento eletroquímico de dihidroxibenzenos foi investigado por Xue *et al.* ^[45], utilizando eletrodos fixos e rotativos modificados com um novo material, fios de carbono, usando voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial e uma técnica hidrodinâmica. O eletrodo modificado mostrou alta atividade eletrocatalítica para a redox de dihidroxibenzenos simultaneamente.

Um método de eletroforese capilar com acoplamento utilizando onda quadrada como um detector amperométrico para a determinação posicional simultânea de isômeros de benzodiols (isto é, o-, m-, p-benzodiols foi desenvolvido por Xie *et al.* ^[46]. Efeitos de vários fatores, tais como a composição do tampão, o valor do pH, tensão de separação, tempo de injeção e do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho, foram investigados para adquirir as melhores condições. A eficácia do ácido bórico e ácido ascórbico no tampão foram discutidos. Os benzodiols podem ser bem separados dentro de 8 min, em um comprimento de 50 cm de 50µm de diâmetro de um capilar de sílica fundida com uma tensão de 15 kV para a separação. A relação entre a concentração atual e analito foi linear ao longo de duas ordens de magnitude com limites de detecção variando de 0,5 a 1,5 M para todos os analitos.

Araña *et al.* ^[47], estudou a degradação fotocatalítica de três dihidroxibenzenos (hidroquinona, catecol e resorcinol) por TiO_2 e Cu-TiO_2 . Taxas de degradação dependem do tipo de interação das moléculas com a superfície do catalisador. Estudos FTIR mostraram que a presença de Cu modifica as interações orgânicas com a superfície do catalisador. Portanto, os catalisadores têm mostrado diferentes tipos de comportamento com cada composto. Interação do resorcinol com Cu-TiO_2 pode produzir um hidroxifenolato, reduzindo assim o número de centros ativadores do anel aromático. No entanto, a interação do catecol fornece um catecolato bidentado que praticamente desativa o anel aromático, reduzindo assim sua degradação por ataques do radical OH. A interação com a hidroquinona e Cu-TiO_2 ocorre por meio de uma ligação de hidrogênio, enquanto que com o TiO_2 essa interação é estabelecida através da formação de hidroxifenolatos mono dentados. Esse comportamento justifica a melhora catalítica de Cu-TiO_2 . Estudos em presença de H_2O_2 têm mostrado a existência de mecanismos de degradação semelhantes, mas as taxas de degradação têm sido notavelmente superiores.

A transformação eletrolítica de benzeno na presença de água é avaliada como um mecanismo potencial que pode ser implementada para remediar o benzeno *in situ* nas águas subterrâneas. Experimentos de transformação eletrolítico foram realizados por Sarahney *et al.* ^[48], utilizando eletrodos inertes que são separados por uma membrana. Foram usadas soluções de cloreto de sódio e nitrato de sódio como eletrólitos. Os resultados mostram que a transformação eletrolítica do benzeno ocorreu em ritmos diferentes que dependem do tipo de eletrólito e da densidade de corrente. No entanto, o processamento de tempo suficientemente longo, resultou na transformação dos subprodutos do benzeno ocorreu quando o eletrólito foi o nitrato de sódio, mais a taxa foi mais lenta, independente do aumento da densidade de corrente.

1.5. Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (CNTs), desde sua descoberta em 1991 ^[49], têm gerado grande interesse em diferentes aplicações, devido às suas características próprias como propriedades de transporte eletrônico, alta resistência mecânica e suas propriedades químicas. Com uma força de tensão 100 vezes maior que a do aço, excelente condutividade térmica e elétrica os CNTs, hoje em dia, são um dos compostos mais comuns usados no desenvolvimento da nanotecnologia e vêm sendo alvo da pesquisa em diversos ramos da indústria de alta tecnologia além de diversos grupos de pesquisa em todo o mundo.

Os CNTs são formados por arranjos hexagonais de carbono dispostos em folhas de grafeno, que são enroladas em formato cilíndrico com diâmetro na ordem de nanômetros e comprimento variando de nanômetros e podendo chegar até a ordem de micrômetros. Estes cilindros são fechados como uma espécie de abóboda de carbono, onde esta abóboda de fechamento é o resultado da inclusão de pentágonos na estrutura hexagonal da parede de grafeno durante o processo de síntese ^[50].

Do ponto de vista estrutural, há dois tipos de CNTs que a maioria dos métodos de síntese produz: os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) cuja sigla deriva do inglês *Single-Walled Carbon Nanotubes*, que podem ser considerados como uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico e os nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT), do inglês *Multi-Walled Carbon Nanotubes*, que compreendem um conjunto de três ou mais nanotubos concêntricos enrolados sobre si, como mostrados na Figura 2.

Figura 2. Diagrama e microscopias dos diferentes tipos de CNTs.

Entretanto, outros tipos de CNTs podem ser sintetizados tais como: nanotubos de carbono de paredes duplas, nanotubos de carbono alinhados, nanotubos de carbono em formato de cone (cup-stack), dentre outros. Onde a formação destas estruturas são simplesmente variações das condições de síntese.

Os nanotubos podem ser utilizados como materiais em diferentes áreas tecnológicas e seu uso como material para o desenvolvimento de sensores tem adquirido importância fundamental. Contudo, a utilização de CNTs para o desenvolvimento de sensores na área de eletroanálise é devido a duas de suas principais propriedades: a alta área superficial, o que permite uma amplificação no sinal analítico e a segunda propriedade pronunciada é o seu elevado poder catalítico.

A propriedade eletrocatalítica está diretamente relacionada ao tipo de transporte e de transferência eletrônica presente nos CNTs. Alguns estudos demonstraram que o transporte eletrônico nos CNTs pode ocorrer de forma balística, na região basal ^[51] ^[52]. Já o aumento da velocidade na transferência eletrônica é devido à presença de grupos funcionais dispostos nos CNTs. Estes grupos estão localizados principalmente na região de borda, que surgem nos CNTs via tratamento em meio oxidante. Estas regiões de borda encontram-se principalmente em defeitos presentes no corpo do tubo além das extremidades, chamada de “boca do tubo”. Desta forma, tanto a condução balística quanto a presença de regiões de borda fornecem a estes materiais a capacidade de mediar à transferência de elétrons em reações com espécies em solução ^[53].

Assim, os CNTs atendem as principais características de um material, para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos, que podem ser descritas como: alta velocidade na transferência de elétrons, alta área superficial e a presença de grupos funcionais que fazem com que os sensores baseados em CNTs sejam atrativos para serem modificados com diversos tipos de espécies.

1.6. Ftalocianina

Os complexos metálicos do tipo azo-macrocíclico, como as ftalocianinas de Co (II), Cu (II) e Mn (II) e outras ftalocianinas de metais de transição são reconhecida por sua excelente atividade eletrocatalítica em muitas reações, onde estas são altamente dependentes do átomo metálico central.

Geralmente, estes complexos metálicos são estáveis, até em reações redox e apresentam estruturas similares às porfirinas de origem natural, o qual tem funções características em muitos sistemas biológicos tais como a clorofila, hemoglobina, citocromo e várias enzimas do tipo *oxidases* ^[54]. Assim, as ftalocianinas podem ser

reconhecidas como moléculas biomiméticas, onde podem substituir convenientemente proteínas naturais, atuando como o centro ativo de moléculas enzimáticas, com a mesma seletividade e sensibilidade ^[55].

Figura 3. Estrutura de uma ftalocianina metálica não substituída (MPc).

Neste contexto, a utilização destas moléculas no desenvolvimento de sensores apresenta-se como um grande campo de pesquisa a ser explorado, pois estes complexos podem facilitar a transferência eletrônica entre o substrato e a superfície do eletrodo, sem a presença de um escudo protéico, como nas enzimas, o que geraria um aumento capacitivo na resposta do sensor.

Outro ponto a salientar, é o fato que as ftalocianinas metálicas (MPc) amino-substituídas podem ser covalentemente ligados aos CNTs (via formação de amida) ^[56], enquanto as MPc não substituídas são covalentemente adsorvidas sobre os CNTs (por meio de interações do tipo eletrostática). Foi observado que o sistema MPc-CNTs possuem efeito sinérgico, que somam o alto poder mediador e catalítico das ftalocianinas sem perder nenhuma das propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono.

A preparação e uso de sensores à base de CNTs com ou sem modificação de MPc, para a aplicação na área de eletroanalítica tem sido amplamente estudada pelo Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos (GMEME). Estes sensores foram desenvolvidos, caracterizados e aplicados na determinação de amostras de interesse ambiental. Como o 4-nitrofenol (4-NP) em água de lago ^[57]. Este estudo descreve o desenvolvimento, a caracterização eletroquímica e utilização de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), em um filme em um eletrodo de carbono vítreo (GC) para determinação eletroquímica deste composto em água natural. Experimentos voltamétricos mostraram a possibilidade de oxidar uma camada de hidroxilamina (produzida na redução eletroquímica de 4-NP na superfície do CG/MWCNT) em uma região de potencial que é de aproximadamente 700mV menos positivo do que a necessária para oxidar o 4-NP, minimizando a interferência de componentes da matriz.

Também se realizou a determinação de carbaril em água de rio ^[58] com um eletrodo de carbono vítreo (GC) modificado com nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT) mais ftalocianina de cobalto (CoPc). A morfologia da superfície foi examinada por microscopia eletrônica de varredura, maior sensibilidade foi observada em comparação ao GC sem modificação e os efeitos eletrocatalíticos reduziram o potencial de oxidação. Espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada para estimar a taxa constante do processo de oxidação e voltametria de onda quadrada em solução tampão acetato com pH 4,0 permitiu o desenvolvimento de um método para determinar carbaril, sem qualquer etapa de extração anterior, limpeza ou derivatização da amostra.

Alem disso, também foram examinadas amostras de interesse biológico, como o desenvolvimento, caracterização eletroquímica e utilização de um eletrodo de nanotubos

de carbono modificado com ftalocianina de cobalto para a determinação quantitativa de dopamina em 0,2 mol L⁻¹ de tampão fosfato contaminada com ácido ascórbico ^[59]. A superfície do eletrodo foi analisada por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Finalmente, foi feita a determinação quantitativa de epinefrina (EP) livre em urina humana, utilizando um eletrodo composto de parafina, nanotubos de carbono e ftalocianina de cobalto. O eletrodo proposto foi analisado por voltametria de pulso diferencial (DPV), que mostrou uma mudança de potencial de pico de oxidação do PE em 175 mV para valores menos positivos, em comparação com um eletrodo de parafina e nanotubos de carbono sem ftalocianina ^[60].

Nesta revisão pode-se observar as vantagens inerentes da utilização dos nanotubos funcionalizados, para diferentes aplicações. Seu melhor desempenho eletrocatalítico o aponta como uma excelente alternativa na área da eletrocatalise.

OBJETIVOS

2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi a análise quantitativa dos subprodutos formados a partir da degradação eletroquímica, via oxidação anódica direta do benzeno. Além disso, desenvolveu-se e caracterizaram-se sensores nano estruturados compostos de nanotubos de carbono modificados com diferentes ftalocianinas metálicas para a determinação dos subprodutos formados. A morfologia da superfície desenvolvida foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e o comportamento eletroquímico, dos filmes, por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. As técnicas de voltametria de pulso diferencial e de onda quadrada foram utilizadas para determinar as figuras de mérito e quantificar os compostos fenólicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

3. Materiais e métodos

3.1. Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados neste trabalho foram de pureza analítica. Na tabela 1 encontram-se listados os reagentes utilizados, a procedência e a pureza.

Tabela 1. Reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho

Reagentes	Procedência	Pureza
MWCNT (diam.≈100-150 nm e comp. 1-5µm)	Sigma-Aldrich	95%
Ftalocianina de Cobalto	Sigma-Aldrich	PA
Ftalocianina de Cobre	Sigma-Aldrich	PA
Ftalocianina de Ferro	Sigma-Aldrich	PA
Ftalocianina de Manganês	Sigma-Aldrich	PA
Cloreto de Potássio	JT Baker	99,6%
Acetato de Sódio	JT Baker	99,0%
Fosfato de potássio monobásico	JT Baker	98,0%
Fosfato de sódio difásico	JT Baker	99,6%
Benzeno	Sigma-Aldrich	99%
Fenol	Synth	PA
P-benzoquinona	Merk	98%
Catecol	Merk	98%
Hidroquinona	Merk	99,5%
Resorcinol	Sigma-Aldrich	99%
K₃[Fe(CN)₆]	JT Baker	99,4%
Tetraborato de sódio	JT Baker	99%

Ácido sulfúrico	Merk	96,4%
Ácido nítrico	Merk	65,0%
Ácido clorídrico	JT Bark	36,0%
Ácido acético	Merk	96,0%
Nafion®	Du Pont	

Todas as soluções foram preparadas com água purificada em sistema Millipore Milli-Q (resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$).

Para a etapa de funcionalização dos CNTs foi utilizada uma solução sulfonítrica concentrada ($3\text{H}_2\text{SO}_4$: 1HNO_3). Para as medidas eletroquímicas foram preparadas diversas soluções eletrolíticas em diferentes pHs. Na tabela 2 encontram-se listadas as soluções utilizadas, as concentrações e os pHs. Todas as misturas foram aferidas ao menisco em um balão de 500 mL.

Tabela 2. Soluções utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.

Part A	Parte B	pH
125 mL de KCl 0,2 M	212,5 mL de HCl 0,2 M	1,3
125 mL de KCl 0,2 M	32,5 mL de HCl 0,2 M	2,2
18,5 mL Acetato de Sódio 0,2 M	231,5 mL Ácido acético 0,2 M	3,9
66,0 mL Acetato de Sódio 0,2 M	184,0 mL Ácido acético 0,2 M	4,2
206,0 mL de Acetato de Sódio 0,2 M	44,0 mL de Ácido acético 0,2 M	5,3
9,2 g de KH_2PO_4	2,0 g de Na_2HPO_4	6,0
2,4 g de KH_2PO_4	3,9g de Na_2HPO_4	6,8
0,3g de KH_2PO_4	4,65g de Na_2HPO_4	8,0

250 mL $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0,025 M	15 mL de NaOH 0,2 M	9,3
---	---------------------	-----

3.2. Funcionalização dos nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT)

O método de funcionalização dos MWCNT tem como principal finalidade geração de defeitos nos corpos dos tubos, diminuição do comprimento e diâmetro, desbloqueio dos planos de borda e surgimento de grupos funcionais, principalmente carboxílicos. Esta etapa consistia em misturar 100 mg de MWCNT com 500 mL de solução concentrada de sulfonítrica ($3\text{H}_2\text{SO}_4 : 1 \text{HNO}_3$). Esta mistura foi agitada por 12 horas e posteriormente foi realizado o processo de filtração dos MWCNT, lavagem com água ultrapura e secagem em estufa à vácuo por 12 horas a 70°C .

3.3. Preparação das suspensões de MWCNT e MWCNT/MPc

A modificação dos MWCNTs com as ftalocianinas metálicas (MPc) foi feita a partir da mistura de: 1,0 mg de MWCNT funcionalizado e 1,0 mg de ftalocianina pura, ftalocianina de cobalto (CoPc), ftalocianinas de cobre (CuPc), ftalocianina de ferro (FePc), ftalocianina de manganês (MnPc), utilizando 1,0 mL de etanol com 0,5% Nafion[®] como solvente. Essas misturas foram submetidas a trinta minutos de banho de ultrassom até a formação de uma suspensão homogênea.

3.4. Preparação dos eletrodos

Inicialmente foi realizada uma etapa de limpeza e condicionamento do eletrodo de disco de GC ($\phi = 3,0 \text{ mm}$). A limpeza consistiu em polimento do eletrodo em

suspensão de alumina 0,5 μm , seguido de banho de ultrassom em etanol por cinco minutos e em água ultrapura por mais cinco minutos. O eletrodo GC polido e limpo foi imerso em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH = 7,0, foi aplicado um potencial de +1,5 V por sessenta segundos, seguido por aplicação de um potencial -1,55 V vs. Ag/AgCl por sessenta segundos. Finalmente, foram feitos ciclo voltamogramas entre os potenciais de -1,0 V e +1,0 V vs. Ag/AgCl, com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ ate obter um voltamograma cíclico reprodutível.

Após a etapa de limpeza e condicionamento do eletrodo de GC, 10 μL de uma das suspensões (MWCNT, MWCNT/Pc, MWCNT/CoPc, MWCNT/ CuPc, MWCNT/FePc, MWCNT/MnPc) foram gotejados sobre a superfície do eletrodo de GC. Foi realizada secagem a temperatura ambiente os sensores GC/MWCNT, GC/MWCNT/Pc, GC/MWCNT/CoPc, GC/MWCNT/CuPc, GC/MWCNT/FePc e GC/MWCNT/MnPc foram preparados como esquematizado na figura 4.

Figura 4. Preparação dos filmes de MWCNT e filmes de MWCNT modificados com ftalocianinas de: cobalto (CoPc), cobre (CuPc), ferro (FePc) e manganês (MnPc).

3.5. Eletrodos

3.5.1. Eletrodo de referência

As medidas voltamétricas foram realizadas utilizando como eletrodo de referência: Ag/AgCl/KCl 3,0 mol L⁻¹.

3.5.2. Eletrodo auxiliar

O eletrodo auxiliar empregado nas medidas voltamétricas foi um fio de platina de 1,0 cm de comprimento, com um fio de cobre imbutido em um tubo de vidro de borossilicato.

3.5.3. Eletrodos de trabalho

Foram utilizados como eletrodos de trabalho os eletrodos de GC recobertos com filmes de MWCNT com ou sem modificação de ftalocianina pura, de cobre, de cobalto, de ferro ou de manganês.

3.5.4. Células eletroquímicas

Todas as medidas foram realizadas em uma célula de vidro com capacidade total de 20,0 mL possuindo entrada para três eletrodos, e para o borbulhamento e saída de gás.

3.6. Métodos

3.7. Caracterização morfológica e estrutural dos CNTs funcionalizados

Com o objetivo de visualizar nos CNTs os desbloqueios dos planos de borda, diminuição do diâmetro e comprimento dos tubos e fraturas no corpo dos tubos, foram

realizadas análises de microscopia de MWCNTs antes e após a etapa de funcionalização.

A técnica de microscopia utilizada foi a Microscopia eletrônica de varredura acoplada a um canhão de elétrons (FEG-SEM), no qual foi utilizado um microscópio FEG-Zeiss modelo Supra 35VP (Zeiss), equipado com detector secundário de elétrons de alta definição operando a 6,0 kV e resolução de 3,8 nm, gentilmente cedido pelo LIEC-UFSCar. As amostras foram preparadas a partir do gotejamento de suspensão de CNTs funcionalizados e CNTs não funcionalizados sobre uma placa de carbono vítreo. Os filmes foram secos durante a noite.

3.7.1. Caracterização eletroquímica dos CNTs após a etapa de funcionalização

Para a caracterização eletroquímica dos CNTs funcionalizados foram realizados experimentos de voltametria cíclica (VC) e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Para isso, utilizou-se um potenciostato/galvanostato Autolab tipo PGSTAT 30 (Eco Chemie), gerenciado pelo software GPES 4.9 e pelo software FRA2 (Eco Chemie).

Os espectros de EIS foram obtidos em um intervalo de frequência com variação de 100 kHz a 40 mHz, com amplitude de 10 mV e com 10 pontos por década de frequência. Os espectros de EIS foram analisados com software de simulação Zplot View (Scribner Associates).

Os experimentos de VC e de EIS foram realizados utilizando o eletrodo de GC modificado com filme de CNTs funcionalizados. As medidas foram realizadas na presença do eletrólito suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 contendo $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

3.7.2. Técnicas eletroquímicas de análise

Todas as análises deste trabalho foram realizadas utilizando as técnicas voltamétricas de pulso. A técnica de voltametria de onda quadrada (SWV) foi utilizada nas determinações de p-benzoquinona, hidroquinona, resorcinol, catecol e fenol.

3.7.3. Cromatografia líquida de alta eficiência

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foi utilizada como método comparativo, para a determinação dos subprodutos formados na oxidação do benzeno. Os experimentos foram realizados utilizando a técnica de HPLC-UV em condições de eluição de misturas de água (solvente A) e acetonitrila (solvente B) de acordo com o programa: 0-14 min, 15% B (isocrática); 14-23min, 6-10% B (linear gradiente); 23-40 min, 15% (isocrática). O equipamento utilizado foi um cromatógrafo líquido modelo Shimadzu, modelo LC-20AT e detector espectrofotométrico UV-vis Shimadzu SPD-20A. A coluna cromatográfica utilizada foi a Variam C18 (250 X 4,6 mm e tamanho de partícula de 5,0 μm), com vazão de 0,8 mL min⁻¹. O volume de injeção foi de 20 μL . O comprimento de onda utilizado para as análises quantitativas foi de 270 nm, com temperatura de 35 °C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. Resultados e discussão

4.1. Funcionalização química dos nanotubos de carbono

O método de funcionalização dos MWCNT tem como principal finalidade a geração de defeitos nos corpos dos tubos, diminuição do comprimento e diâmetro, desbloqueio dos planos de borda e surgimento de grupos funcionais, principalmente carboxílicos. Esta nano estruturação e funcionalização dos CNTs resultam em uma melhor característica eletrocatalítica dos CNTs. Esses efeitos serão analisados a partir dos resultados a seguir.

4.1.1. Caracterização morfológica e estrutural dos CNTs.

Na Figura 5A observa-se a presença de uma proteção que recobre as extremidades dos nanotubos tampando os planos de borda. É observado que os tubos apresentam diversos comprimentos e diâmetros e estão dispersos de forma não homogênea.

Figura 5. Micrografias do tipo FEG-SEM para: (A) MWCNT sem funcionalização e (B) MWCNT funcionalizado.

Após o procedimento de funcionalização, é possível observar, na Figura 5B, a remoção das capas protetoras e o desbloqueio dos planos de borda dos nanotubos,

tornando-os com menor comprimento e menor diâmetro. Essas modificações estruturais, aliadas ao ancoramento dos grupos funcionais carboxilas, hidroxilas, éteres, dentre outros, melhoram acentuadamente o desempenho eletrocatalítico e condutor dos CNTs conforme reportado anteriormente^{[61] [62] [63]}.

4.1.2. Análise morfológica dos eletrodos modificados

A morfologia dos filmes MPc-MWCNT foi examinada pela técnica microscópica FEG-SEM. Filmes à base de somente MWCNT e MWCNT modificados com ftalocianinas foram depositados na superfície dos eletrodos de carbono vítreo, como pode ser inferido dos detalhes de superfície mostrados na Figura 6.

Figura 6. Microscopias FEG-SEM: (A) MWCNT (B) MWCNT/MPc.

A Figura 6A mostra MWCNTs ancorados na superfície do CV com diâmetro médio dos tubos de aproximadamente 80 nm, medido no cursor verde indicado na ponta do nanotubo. Na Figura 6B é possível observar uma agregação com um aumento do diâmetro do nanotubo de carbono para valores maiores que 350 nm. As interações das moléculas de ftalocianinas na superfície dos MWCNTs têm sido investigadas. Li et al.^[64] mostraram, com medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) que

ocorre interações entre o núcleo metálico da ftalocianina e o grupo carboxílico do nanotubo funcionalizado e, também, entre o hidrogênio ácido dos MWCNT e o nitrogênio dos grupos aminas da ftalocianina. Isto pode ser representado no modelo apresentado na Figura 7.

Figura 7. (A) Interação entre o núcleo metálico da ftalocianina de cobalto e o grupo carboxílico do nanotubo funcionalizado (B) A ligação de hidrogênio entre o átomo de N da ftalocianina de cobalto e o átomo de H presente na superfície do nanotubo de carbono. ^[64]

4.2. Caracterização eletroquímica dos sensores modificados

O comportamento eletroquímico do MPc/MWCNT, frente à porcentagem de Nafion[®] em sua composição, foi caracterizado por estudos voltamétricos utilizando o eletrodo de carbono vítreo modificado GC/MPc/MWCNT. O experimento foi realizado em meio 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ contendo 5,0 mol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆], com velocidade de varredura de potencial de 50 mV s⁻¹. Utilizou-se a técnica de impedância eletroquímica (EIS) na presença do par redox [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻ para determinar a melhor quantidade de Nafion[®] na composição do eletrodo GC modificado com MPc/MWCNT.

Figura 8. Espectros de impedância eletroquímica para o eletrodo de GC modificados com CoPc/MWCNT com diferentes porcentagens de Nafion® na presença do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Detalhe: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de GC modificados com MPC/MWCNT com diferentes porcentagens de Nafion®.

A partir dos estudos de voltametria cíclica, utilizando um par redox com comportamento bem estabelecido, e variando as quantidades de Nafion® entre 0,5 e 1,5%, a adição de Nafion ao filme é importante para fixar os nanotubos na superfície do carbono vítreo, evitando a sua lixiviação. Entretanto o aumento da sua quantidade promove um correspondente aumento da resistência do filme, inibindo a resposta eletroquímica. Isto é claramente observado na Figura 8 onde o sinal do par redox é inibido nas curvas relacionadas aos conteúdos de 1,0% e 1,5% de Nafion®.

Este aumento da resistência do filme é, também, evidenciado nos gráficos de Nyquist, da Figura 8, onde as curvas de cores vermelha (1,0%) e azul (1,5%) mostram um semi-circulo capacitivo muito grande, indicando um alto valor de resistência de transferência de carga, R_{ct} .^{[65] [66]} Assim, a porcentagem de 0,5% de Nafion[®] foi escolhida para a imobilização dos MWCNTs na superfície do eletrodo de CV.

As caracterizações eletroquímicas dos sensores foram feitas a partir das comparações dos perfis voltamétricos dos filmes à base de MWCNT, CuPc/MWCNT, CoPc/MWCNT, MnPc/MWCNT e FePc/MWCNT na presença de benzeno.

A Figura 9 apresenta as comparações dos perfis voltamétricos, por voltametria de pulso diferencial (DPV), em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na presença de $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} de benzeno, dos filmes à base de somente MWCNT e ftalocianina de cobre, cobalto, manganês e ferro, imobilizados na superfície de eletrodos GC.

Figura 9. Voltamogramas de pulso diferencial dos eletrodos GC modificados com MWCNT e MWCNT contendo MPc em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} contendo $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} de benzeno.

Observam-se vários picos de oxidação na região de potenciais explorada. O pico principal, de oxidação, é do benzeno evidenciado em 1,75 V e se mostra intensamente dependente da natureza do centro metálico da ftalocianina, com maior resposta para a de cobalto. Este efeito indica fortemente a participação do núcleo metálico na reação eletrostática. Este é um tópico bastante discutido na literatura ^{[67] [68] [69]}.

Durante a oxidação do benzeno vários subprodutos são gerados, através da reação com $\cdot\text{OH}$ produzido a partir da eletrolise da água sobre os eletrodos GC modificados. O processo observado em $\sim 0,45\text{V}$, segundo Oliveira et al ^[1], são atribuídos aos processos de redox dos produtos hidroquinona, resorcinol, p-benzoquinona, catecol e fenol formados a partir da oxidação do benzeno em 1,75 V. É possível observar que utilizando o eletrodo GC modificado com filme à base de MWCNT e ftalocianina de cobalto as correntes de pico anódico foram maiores e mais definidas para ambos os processos: oxidação do benzeno e oxidação/redução dos subprodutos formados a partir de sua degradação.

A caracterização eletroquímica do eletrodo GC/MWCNT/CoPc foi realizada por voltametria cíclica em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de benzeno, como pode ser visto na Figura 10.

Figura 10. Voltamogramas cíclicos realizados em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (—) e presença (—) de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de benzeno e após ciclos (—) utilizando o eletrodo GC/MWCNT/CoPc.

No intervalo de $0,0$ a $+2,0 \text{ V}$ nenhum processo redox, para o eletrodo GC/MWCNT/CoPc, foi observado na ausência de benzeno (linha azul). Entretanto quando o benzeno é adicionado na solução foi observado um processo de oxidação do benzeno em $+1,75 \text{ V}$ e um processo de redução em $+0,15 \text{ V}$ correspondente aos subprodutos do benzeno (linha vermelha). A partir do segundo ciclo (linha preta) é possível observar o surgimento de um processo em $+0,60 \text{ V}$, atribuído aos subprodutos do benzeno que foram previamente reduzidos e também se observa a diminuição do pico do benzeno em $+1,85 \text{ V}$. após subseqüentes ciclos (linha preta) as correntes de pico anódica do benzeno foram diminuindo e as correntes de pico dos compostos fenólicos formados a partir da degradação eletroquímica do benzeno foram aumentando.

4.3. Análises dos subprodutos da oxidação do benzeno

4.3.1. Hidroquinona

O estudo do comportamento eletroquímico da hidroquinona foi avaliado utilizando a técnica de voltametria cíclica, com o eletrodo de CG/MWCNT/CoPc. Os experimentos de VC foram realizados em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH 7,0) contendo 1 mmol L^{-1} de hidroquinona e velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} . Os resultados obtidos são apresentados na Figura 11.

Figura 11. Voltamogramas cíclicos para o eletrodo CG/MWCNT/CoPc em solução de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) (—) e contendo 1 mmol L^{-1} de hidroquinona (—), com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

No voltamograma cíclico foi observado um pico de oxidação em aproximadamente $0,350 \text{ V}$ correspondente a oxidação da hidroquinona para p-benzoquinona e um pico de redução em aproximadamente $0,0 \text{ V}$ correspondente a redução eletroquímica da p-benzoquinona para hidroquinona apresentado na Figura 11. Esse processo é associado à oxidação dos grupos hidroxilas^{[70] [71]}.

No intuito de se obter uma curva de calibração para a hidroquinona, empregou-se a técnica de voltametria de onda quadrada (SWV) devido à sua relação corrente capacitiva/corrente faradaica mais favorável e ao aumento do sinal analítico.

Para isto, com a finalidade de maximizar o sinal analítico e melhorar as condições experimentais da análise da hidroquinona, as respostas foram avaliadas com relação ao pH, frequência, potencial e tempo de pré-tratamento e a amplitude de pulso.

O efeito do pH sobre o potencial de pico (E_{pa}) e da corrente de pico (I_{pa}) de oxidação da hidroquinona foi examinada em vários pHs contendo 1 mmol L^{-1} de hidroquinona com pH ajustado entre 1,2 e 8,0 utilizando o eletrodo de GC/MWCNT/CoPc, como mostrado na Figura 12.

Figura 12. Gráfico da relação linear entre a variação de pH vs. E_{pa} e pH vs. I_{pa} , em um meio de $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato contendo $1,0\text{ mmol L}^{-1}$ de hidroquinona.

Na Figura 12 foi observado que o aumento nos valores de pH promoveu uma mudança no E_{pa} para valores menos positivos, em uma relação linear, cuja inclinação foi

de aproximadamente de 52,0 mV/dec pH. A relação linear entre o potencial de pico da hidroquinona (HQ) e o pH é descrita pela equação de Nernst aplicada ao equilíbrio ^[72]:

Onde a molécula de hidroquinona é protonada com xH^+ ($n=1,2,3,\dots$).

Assim:

$$E = E^\circ + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{[HQ - H_n^+]}{[HQ][H^+]} \quad (9)$$

ou:

$$E = E^{\circ'} - \frac{2,3RT}{nF} \log[H^+] \quad (10)$$

onde:

$$E^{\circ'} = E^\circ + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{[HQ - H_n^+]}{[HQ]} \quad (11)$$

e:

$$-\log[H^+] = pH \quad (12)$$

Assim, considerando que x é o número de prótons envolvidos na reação e n o número de elétrons:

$$E = E^{\circ'} + \frac{2,3RT}{nF} pH \quad (13)$$

E, a 25 °C para $x=n$, um valor de 59mV/dec pH é obtido. Esse resultado mostra que o processo é dependente da concentração de H e a etapa de transferência de elétrons é precedida por uma protonação, com a oxidação da hidroquinona consistente com um processo de 2 prótons e 2 elétrons, semelhante a resultados encontrados na literatura ^[73] ^[74]. Por outro lado, a dependência de I_{pa} com relação ao valor de pH mostra que o pico de corrente tem um valor máximo de pH 1,2 que diminui em direção a valores maiores de pH. Entretanto, no meio ambiente, o valor do pH da água é próximo de 5,5. Desta forma, o pH 5,3 foi escolhido por apresentar um perfil satisfatório mesmo não possuindo o maior valor de corrente de pico (I_{pa}), e visando uma futura análise ambiental.

Para otimizar os parâmetros da técnica de voltametria de onda quadrada foram realizados estudos das variações de frequências de 10 a 100 Hz, com amplitude fixa em 50 mV e o salto de potencial fixo em 2 mV. O meio eletrolítico foi composto por 0,2 mol L⁻¹ de tampão acetato (pH 5,5) contendo 1mmol L⁻¹ de hidroquinona. Entretanto, observou-se que a resposta da hidroquinona em valores de frequência maiores que 20 Hz apresentou uma deformação significativa. Desta forma, a frequência de 10 Hz foi escolhida como valor ótimo.

Outros parâmetros como amplitude de potencial e salto de potencial foram avaliados, sob as mesmas condições experimentais apresentadas anteriormente. As

medidas de SWV foram feitas com diferentes amplitudes na faixa de 10 a 100 mV e a melhor resposta para a amplitude no processo de oxidação da hidroquinona foi de 100 mV. Valores maiores de amplitude não foram explorados devido às limitações do aparelho. Como mostrado na Figura 13.

Figura 13. Dependência linear do pico de corrente de oxidação da hidroquinona com a amplitude de potencial.

Finalmente, o salto de potencial foi avaliado em um intervalo de 1 a 5 mV, sendo que acima de 2mV não foi observada qualquer influência na variação da corrente de pico. Desta forma o valor de salto de potencial de 2 mV foi escolhido.

Um pré-tratamento foi imposto ao eletrodo para limpar a superfície do eletrodo e a influência do potencial de condicionamento aplicado, após cada varredura, foi investigado. Os seguintes valores de potenciais de pré-tratamento aplicados foram: 0; -0,25; -0,50; -0,75; -1,0 V e os resultados são mostrados na Figura 14.

Figura 14. Efeito do potencial de pré-tratamento no pico de oxidação da hidroquinona em solução tampão de acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,3) contendo 1 mmol L^{-1} de hidroquinona, com tempo de aplicação de 10 segundos.

Houve completa recuperação da resposta inicial obtida para o pré-condicionamento em $-1,0 \text{ V}$ por 10 segundos. Em valores de potenciais mais positivos a corrente de pico (I_{pa}) obtida durante o experimento diminuiu. Deste modo, $-1,0 \text{ V}$ foram escolhidos como potencial de pré-tratamento em estudos posteriores.

A influência do tempo de pré-tratamento também foi avaliada, onde se variou o tempo de 10 a 60s e neste intervalo foi observada diferença significativa na I_{pa} no tempo de 60s como observado na Figura 15. Assim o tempo de 60 s foi escolhido como tempo de pré-tratamento.

Figura 15. Efeito do tempo de pré-tratamento no pico de oxidação da hidroquinona em solução tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,3) contendo 1 mmol L^{-1} de hidroquinona.

Após a otimização dos parâmetros experimentais, uma curva analítica para a hidroquinona foi obtida. Os voltamogramas de onda quadrada para a oxidação da hidroquinona em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão acetato (pH 5,3) com diferentes concentrações da molécula orgânica são apresentadas na figura 16 com uma resposta linear no intervalo de $2,08 - 13,8 \mu\text{mol L}^{-1}$, com um coeficiente de correlação de 0,999 (para $n=14$).

Figura 16. Curva analítica utilizando SWV com o eletrodo de GC/MWCNT/CoPc com parâmetros otimizados, frequência em 10 Hz, amplitude em 100 mV, potencial de pré-tratamento em -1,0 V e tempo de pré-tratamento em 60s, para as seguintes concentrações de hidroquinona $\mu\text{mol L}^{-1}$: (a) 2,08; (b) 3,09; (c) 4,08; (d) 5,05; (e) 6,01; (f) 6,94; (g) 7,86; (h) 8,76; (i) 9,65; (j) 10,52; (k) 11,27; (l) 12,21; (m) 13,04; (n) 13,85 em meio de 0,1 mol L⁻¹ de tampão acetato (pH 5,3).

O limite de detecção (LD) calculado foi de 4,54 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e foi determinado usando a relação $3\sigma/\text{coeficiente angular}$, de acordo com as recomendações da IUPAC^[75], onde σ é o desvio padrão dos valores médios de 10 voltamogramas brancos.

Figura 17. Curva de calibração utilizando SWV com o eletrodo de GC/MWCNT/CoPc com parâmetros otimizados para hidroquinona.

O limite de detecção calculado para o eletrodo de GC/MWCNT/CoPc se mostra satisfatório em comparação aos encontrados na literatura, como por exemplo: o trabalho desenvolvido por Du *et. al.* ^[76], alcançou um LD de $1,5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando um eletrodo de GC modificado com grafeno. E o estudo realizado por Zhao *et. al.* ^[77], chegando a um limite de detecção de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando sensor de ácido poli-amidosulfônico e nanotubo de carbono eletropolarizado na superfície do eletrodo de GC. A determinação de hidroquinona realizado por Ahammad et al. ^[78], utilizando um eletrodo de GC anodizado obteve um LD de $0,16 \mu\text{mol L}^{-1}$ e o eletrodo desenvolvido por Li et al. ^[79], alcançou limites de detecção de $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ modificando o GC com uma deposição eletroquímica de um filme composto de hidróxido de Al/ hidróxido de Zn.

4.3.2. Resorcinol

O estudo da eletro-oxidação do resorcinol foi realizado utilizando CV, em um intervalo de potencial de -0,3V a 1,1V, em solução 0,1 mol L⁻¹ de tampão fosfato contendo 1mmol L⁻¹ de resorcinol. A Figura 18 mostra o voltamograma de voltametria cíclica para o resorcinol no intervalo de potencial estudado.

Figura 18. Voltamogramas de VC para o eletrodo CG/MWCNT/CoPc em solução de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) branco (—) e contendo 1mmol L⁻¹ de resorcinol (—), com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

Foi observado um único processo de oxidação em 0,750 V atribuído a oxidação do resorcinol. O comportamento voltamétrico do resorcinol é completamente diferente daquele mostrado pelos seus isômeros (hidroquinona, catecol, *p*-benzoquinona). A densidade de corrente é menor e não é observado um pico inverso, como observado em trabalhos encontrados na literatura ^[23].

Com a finalidade de maximizar o sinal analítico, foram otimizados os efeitos dos parâmetros experimentais tais como: potencial e tempo de pré-tratamento, pH,

amplitude de pulso, frequência e salto de potencial para o eletrodo de GC/MWCNT/CoPc.

A dependência da oxidação eletroquímica do resorcinol sobre o pH foi estudada por voltametria cíclica, na faixa de pH variando de 1,2 até 8,0 com 1 mmol L^{-1} de catecol. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 19.

Figura 19. Relação linear entre a variação de pH vs. E_{pa} e pH vs. I_{pa} , em um meio de $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato contendo $1,0\text{ mmol L}^{-1}$ de resorcinol.

O aumento da concentração hidrogeniônica na solução provocou um deslocamento linear no potencial de pico para valores menos positivos, com um coeficiente o coeficiente angular da curva E_{pa} vs pH foi de $56,56\text{ mV}$ por unidades de pH, sugerindo o mesmo numero de prótons e elétrons no processo de oxidação, conforme discussão prévia. A curva de I_{pa} vs pH mostrou que o pico de corrente tem um valor máximo em pH 5,3 diminuindo, tanto para valores mais elevados de pH, como para valores mais baixos, sendo este escolhido para estudos futuros.

A influência dos parâmetros da técnica de SWV também foi investigada. Primeiro a frequência foi variada em um intervalo de 10-100Hz. A amplitude foi fixada em 50mV e o salto de potencial e 2mV.

Entretanto, o estudo da variação da frequência acima de 10 Hz apresentou interferência no resultado da corrente de pico (I_{pa}), sendo escolhida a frequência de 10 Hz para estudos posteriores.

A amplitude de pulso foi variada num intervalo de 10 a 100 mV. Foi observado que a I_{pa} aumentou com o aumento da amplitude e nenhuma deformação significativa foi constatada, mesmo para amplitudes acima de 50 mV. Desta forma, a amplitude de 100 mV foi escolhida como valor ótimo, como demonstrado na Figura 20.

Figura 20. Dependência do pico de corrente de oxidação com a amplitude de potencial para a oxidação do resorcinol.

Fixando a amplitude em 100 mV e a frequência em 10 Hz, o efeito do incremento do salto de potencial foi estudado em um intervalo de 1 a 10 mV. Para valores maiores

que 2 mV foi verificada deformação no perfil voltamétrico e diminuição na altura do pico de oxidação do resorcinol.

Realizou-se também um estudo do potencial de pré-tratamento, a fim de verificar a influência do potencial aplicado sobre a resposta do eletrodo. Utilizaram-se os seguintes valores de potencial de pré-tratamento: 0; -0,25; -0,50; -0,75; -1,0V.

Figura 21. Relação do potencial de pré-tratamento e corrente de pico de oxidação do resorcinol em solução tampão de acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,3) contendo 1 mmol L^{-1} de resorcinol.

Como foi observada na Figura 21, a melhor resposta foi obtida em -1,0V. Os demais valores de as correntes de pico (I_{pa}) são inferiores. Assim -1,0V foi escolhido como potencial de pré-tratamento para estudos futuros.

A influência do tempo de pré-tratamento na corrente de pico de oxidação do resorcinol também foi avaliada, onde se variou o tempo de 10 a 60 s e neste intervalo foi observada que a corrente de pico diminui com o tempo de polarização. Assim o tempo de 10 s foi escolhido como tempo de pré-tratamento. Figura 22.

Figura 22. Influência do tempo de pré-tratamento na corrente de pico de oxidação do resorcinol em solução tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,3) contendo 1 mmol L^{-1} de resorcinol.

A influência do tempo de pré-tratamento também foi avaliada, onde se variou o tempo de 10 a 60s e neste intervalo foi observada diferença significativa na I_{pa} no tempo de 10s como observado na Figura 22. Assim o tempo de 10 s foi escolhido como tempo de pré-tratamento.

Com a finalidade de se obter uma curva analítica para o resorcinol, os experimentos de SWV foram realizados em triplicata, utilizando o eletrodo de GC/MWCNT/CoPc, com os parâmetros experimentais otimizados os resultados são apresentados na Figura 23. A curva analítica apresentou uma resposta linear no intervalo de $0,99 - 8,3 \mu\text{mol L}^{-1}$.

1.

Figura 23. Curva analítica utilizando SWV com o eletrodo de GC/MWCNT/CoPc com parâmetros otimizados para as seguintes concentrações de resorcinol: (a) 0,99; (b) 1,97; (c) 2,93; (d) 3,87; (e) 4,80; (f) 5,71; (g) 6,59; (h) 7,46; (i) 8,32 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Figura 24. Curva analítica utilizando SWV com o eletrodo de GC/MWCNT/CoPc com parâmetros otimizados para resorcinol.

A curva apresentou um coeficiente de correlação de 0,997, para $n=9$. O limite de detecção LD foi calculado de 1,63 $\mu\text{mol L}^{-1}$, foi determinado por meio da razão

$3\sigma/\text{slope}$, onde σ é o desvio padrão do valor médio de 10 voltamogramas do branco e slope é o coeficiente angular da reta. Esta relação foi determinada de acordo com as recomendações da IUPAC^[75].

4.3.3. Catecol

O estudo da resposta eletroquímica do Catecol foi realizado utilizando a técnica de voltametria cíclica (VC), com intervalo de -0,3V a 0,85V. Os experimentos foram realizados em solução de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0). Foi observado que no intervalo de potencial estudado existe apenas um processo de oxidação.

Figura 25. Voltamogramas cíclicos para o eletrodo CG/MWCNT/CoPc em solução de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) branco (—) e contendo 1mmol L⁻¹ de catecol (—), com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

A figura 25 mostra um pico de oxidação em aproximadamente 0,4 V e na reversão da varredura um pico de redução em aproximadamente 0,1 V, este processo de oxirredução foi observado em vários trabalhos da literatura^{[80] [81] [82]}.

Foi realizado um estudo da dependência do potencial de oxidação (E_{pa}) do catecol, em função da concentração hidrogeniônica da solução. Os experimentos foram realizados utilizando a técnica de voltametria cíclica, com valores de pH variando de 1,2 até 8,0 em solução contendo 1mmol L⁻¹ de catecol. A Figura 26 mostra a dependência

da corrente de pico anódica (I_{pa}) e potencial de pico anódico (E_{pa}) como função da concentração hidrogeniônica.

Figura 26. Relação entre a variação de pH vs. E_{pa} e pH vs. I_{pa} , em um meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato contendo $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de catecol.

A variação de E_{pa} com pH demonstrou que, um aumento no pH causa um deslocamento para valores mais negativos no potencial de pico. Esta relação linear apresentou uma inclinação de $59,72 \text{ mV}$ por décadas de pH. A inclinação sugeriu o número de elétrons e de prótons na relação de eletro-oxidação do catecol como sendo dois prótons e dois elétrons^{[82] [83]}. A curva de I_{pa} vs pH mostrou um máximo em pH 5,3 e este foi escolhido como pH ideal para estudos posteriores.

Como nos casos anteriores foram avaliadas as melhores respostas com relação à frequência, potencial e tempo de pré-tratamento e a amplitude de pulso com a finalidade de maximizar o sinal analítico da técnica de SWV. Foram realizados estudos das variações de frequência entre 10 a 100 Hz, com amplitude e salto de potencial fixos em 50 mV e 2 mV. O meio eletrolítico foi de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão acetato pH 5,3

contendo 1 mmol L^{-1} de catecol. A frequência é uma das mais importantes variáveis em voltametria de onda quadrada, ela determina a intensidade do sinal analítico, e conseqüentemente, a sensibilidade do método e possibilita a determinação do tipo de transferência eletrônica e o número de elétrons envolvidos no processo. Entretanto, o estudo da influencia da frequência na oxidação do catecol não apresentou resultados para a corrente de pico (I_{pa}) melhor que 10 Hz, sendo esse escolhido para estudos futuros.

A influência da amplitude de potencial foi avaliada. A Figura 27 mostra a relação entre I_{pa} com a amplitude de pulso variando de 10 a 100 mV.

Figura 27. Gráfico da dependência linear do pico de corrente de oxidação do catecol com a amplitude de potencial.

A melhor resposta para amplitude no processo de oxidação do catecol foi de 100 mV. E o salto de potencial foi avaliado em um intervalo de 1-5 mV e acima de 2 mV não foi observada qualquer alteração na variação da corrente de pico.

Um estudo de pré-tratamento foi realizado para analisar a influência do potencial de condicionamento aplicado. Aplicando-se os seguintes potenciais de pré-tratamento: 0; -0,25; -0,50; -0,75; -1,0V e os resultados são mostrados na Figura 28.

Figura 28. Efeito do potencial de pré-tratamento no pico de oxidação em solução tampão de acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 5,3) contendo 1mmol L⁻¹ de catecol.

A resposta obtida no valor de potencial de -1,0V foi mais satisfatória em relação aos outros valores de potencial, devido ao fato de que a corrente de pico (I_{pa}) foi maior. Portanto, -1,0 foi escolhido como potencial de pré-tratamento.

Variando-se o tempo de pré-tratamento de 10 a 60s avaliou-se a influência do mesmo no valor de I_{pa} como observado na Figura 29. Novamente se observa que o maior valor de corrente de pico de oxidação do catecol foi obtido com 10 segundos de pré-tratamento, sendo este o valor escolhido para os experimentos.

Figura 29. Efeito do tempo de pré-tratamento no pico de oxidação do catecol em solução tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 5,3) contendo 1mmol L⁻¹ de catecol.

Com esses parâmetros experimentais otimizados, foram executados experimentos de voltametria de onda quadrada para diferentes concentrações de catecol. Os voltamogramas obtidos estão coletados na Figura 30.

Figura 30. Curva analítica utilizando SWV com o eletrodo de GC/MWCNT/CoPc com parâmetros otimizados para as seguintes concentrações de catecol μmol L⁻¹ : (a) 0,99; (b) 1,97; (c) 2,93; (d) 3,87; (e) 4,80; (f) 5,71; (g) 6,59; (h) 7,46; (i) 8,32.

A relação entre as correntes de pico e a concentração de catecol gerou uma curva analítica com resposta linear no intervalo de 0,99 a 8,3 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com um coeficiente de correlação de 0,998 para n=9.

Figura 31. Representação linear da curva analítica obtida utilizando SWV com o eletrodo de GC/MWCNT/CoPc com parâmetros otimizados para catecol.

O limite de detecção (LD) calculado foi de 0,14 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e foi determinado usando o mesmo procedimento previamente estabelecido.

4.3.4. Fenol

O primeiro experimento utilizado, com a finalidade de estudar o comportamento eletroquímico do fenol, foi realizado utilizando a técnica de voltametria cíclica. Esse estudo foi realizado em meio de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão acetato (pH 7,0) com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo 1 mmol L^{-1} de fenol, como apresentado na Figura 32.

Figura 32. Voltamogramas de VC para o eletrodo CG/MWCNT/CoPc em solução de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) branco (—) e contendo 1 mmol L^{-1} de fenol(—), com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Voltamogramas cíclicos do eletrodo GC/MWCNT/CoPc em 1 mmol L^{-1} de fenol mais $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão acetato de 50 mV s^{-1} são mostrados na Figura 32 . Na varredura observa-se um pico em aproximadamente $0,7 \text{ V}$, este pico é atribuído a oxidação do fenol, não havendo pico de redução na varredura reversa de potencial, este mesmo perfil foi encontrado em trabalhos na literatura ^{[84] [85]}.

Foi realizado um estudo da dependência do pH com potencial de oxidação eletroquímica do fenol. Os experimentos foram realizados utilizando a técnica de VC, com valores de pH variando de 1,2 a 8,0 contendo 1 mmol L^{-1} de fenol. A Figura 33

apresenta a dependência da corrente de pico anódica (I_{pa}) e potencial de pico anódico (E_{pa}) como função do pH.

Figura 33. Gráfico da relação linear entre a variação de pH vs. E_{pa} e pH vs. I_{pa} , em um meio de 0,1 mol L⁻¹ de tampão fosfato contendo 1,0 mmol L⁻¹ de fenol.

A variação de E_{pa} com o pH demonstrou que um aumento no pH causa um deslocamento para valores mais negativos no potencial de pico. Esta relação linear apresentou uma inclinação de 69,82 mV por unidade de pH. A eletroquímica de fenóis é complexa, pode-se argumentar que a adsorção de intermediários leva à desativação imediata, enquanto a formação de um filme polimérico que cobre o eletrodo, diminuindo a qualidade dos resultados ^{[86] [87]}.

A curva de I_{pa} vs. pH mostrou que o pico de corrente tem um valor máximo em pH 5,3, diminuindo para valores mais elevados, entretanto, para valores de pH mais baixos, apresenta-se um perfil de queda até 3,3 e uma acedência do pico de oxidação para pH mais ácidos. Porém, visando uma análise ambiental escolheu-se o pH 5,3 para estudos posteriores por estar mais próximo do pH da água e apresentar um perfil satisfatório.

Novamente, seguindo-se o procedimento anterior, os parâmetros de onda quadrada foram otimizados. Primeiramente, a frequência foi estudada em um intervalo de 10 a 100 Hz, com amplitude fixa em 50 mV e salto de potencial fixo em 2mV. Foi observado que valores de frequência maiores que 10 Hz deformavam o perfil voltamétrico e por isso o valor de 10 Hz foi escolhido como valor ótimo de frequência.

Figura 34. Gráfico da dependência linear do pico de corrente de oxidação do fenol com a amplitude de potencial.

A amplitude de pulso foi estudada em um intervalo de 10 a 100 mv. Foi observado que a I_{pa} aumentou com o aumento da amplitude (Figura 34), sem que ocorresse uma significativa deformação no perfil voltamétrico. Desta forma, a amplitude de 100 mV foi escolhida como valor ótimo. Fixando a amplitude em 100 mV, o efeito do incremento do salto de potencial foi estudado em um intervalo de 1 a 10 mV. Para valores maiores que 2 mV foi verificado deformação no perfil voltamétrico e diminuição na altura do pico de oxidação do fenol. Desta forma, o salto de potencial de 2 mV foi escolhido.

Foi feito também um estudo do potencial de pré-tratamento e tempo de pré-tratamento, utilizando os seguintes potenciais: 0; -0,25; -0,50; -0,75; -1,0V, e os seguintes tempos: 10, 20, 30, 40, 50 e 60s.

Figura 35. Efeito do potencial de pré-tratamento no pico de oxidação do fenol em solução tampão de acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,3) contendo 1 mmol L^{-1} de fenol.

No estudo do potencial de pré-tratamento nota-se que o potencial de -1,0V mostrou maiores valores de I_{pa} em relação aos outros valores de potenciais. Portanto, o potencial de pré-tratamento de -1,0V foi escolhido para estudos subseqüentes.

A influência do tempo de pré-tratamento também foi avaliada, onde se variou o tempo de 10 a 60s e neste intervalo foi observada diferença significativa na I_{pa} no tempo de 60s como observado na Figura 36. Assim o tempo de 60 s foi escolhido como tempo de pré-tratamento.

Figura 36. Avaliação da influência do tempo de pré-tratamento sobre a corrente de pico de oxidação do resorcinol em solução tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 5,3) contendo 1mmol L⁻¹ de fenol.

Para a construção da curva analítica, os experimentos de SWV foram realizados utilizando os parâmetros experimentais descritos anteriormente, os resultados são apresentados na Figura 37.

Figura 37. Curva analítica utilizando SWV com o eletrodo de GC/MWCNT/CoPc com parâmetros otimizados para as seguintes concentrações de fenol μmol L⁻¹ : (a) 1,13; (b) 2,24; (c) 3,33; (d) 4,39; (e) 5,44; (f) 6,47.

Todas as medidas foram feitas em triplicata e as figuras de mérito foram calculadas a partir dos valores médios obtidos. A curva analítica apresentou uma resposta linear no intervalo de 1,13 a 6,47 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Figura 38. Curva de calibração utilizando SWV com o eletrodo de GC/MWCNT/CoPc com parâmetros otimizados para fenol.

O coeficiente de correlação foi de 0,992, para $n=6$. O limite de detecção LD calculado foi de $4,19 \mu\text{mol L}^{-1}$ e foi determinado por meio da razão $3\sigma / \text{slope}$, onde σ é o desvio padrão do valor médio de dez voltamogramas do branco e o slope é o coeficiente angular da reta e esta relação foi determinada de acordo com as recomendações da IUPAC.

4.3.5. Benzoquinona

O perfil voltamétrico da p-benzoquinona em meio de tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 5,3) foi registrado no intervalo de 0,9 V a -0,3 V a 50 mV s⁻¹. Essa análise teve uma particularidade, porque foi feita do sentido de potenciais positivos para potenciais negativos, a fim de se obter primeiramente a redução da p-benzoquinona, por se tratar do par redox da hidroquinona e já estar na forma oxidada. Como pode ser observado na Figura 39.

Figura 39. Voltamogramas cíclicos para o eletrodo CG/MWCNT/CoPc em solução de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) branco (—) e contendo 1mmol L⁻¹ de benzoquinona (—), com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

Um pico próximo de 0,0 V é atribuído a redução da p-benzoquinona para hidroquinona, e um pico na varredura reversa próximo de 0,3 V atribuído a oxidação da hidroquinona para p-benzoquinona novamente ^[88], possuindo um perfil muito semelhante ao da hidroquinona apresentado anteriormente.

O estudo da variação do pH do meio foi realizado com o intuito de avaliar o numero de prótons envolvidos na reação, a variação do pH também permitiu verificar que valor ocorre maior resposta de corrente para fins analíticos. A influencia do pH da solução na resposta voltamétrica foi investigada em diferentes valores de pH como mostrado na Figura 40.

Figura 40. Gráfico da relação linear entre a variação de pH vs. E_{pa} e pH vs. I_{pa} , em um meio de 0,1 mol L⁻¹ de tampão fosfato contendo 1,0 mmol L⁻¹ de benzoquinona.

Na Figura 40 foi observado que o aumento nos valores de pH promoveu uma mudança no E_{pa} para valores menos positivos, em uma relação linear, cuja inclinação foi de 54,8 mV por unidade de pH. Esse resultado mostra que o processo é semelhante ao da hidroquinona apresentado anteriormente, dependendo da concentração de H⁺ e a etapa de transferência de elétrons é seguida por uma protonação, sugerindo um processo envolvendo 2 elétrons e posteriormente 2 prótons. Por outro lado, a dependência de I_{pa} com relação ao valor de pH se mostrou totalmente inversa ao apresentado pela hidroquinona com um valor de pico máximo em pH 8,0 que diminui em direção a

valores de pH menores. Entretanto, pelo mesmo motivo descrito para a hidroquinona, o pH escolhido foi o 5,3 por ser o mais próximo do pH da água e por apresentar um perfil satisfatório para análises futuras.

O estudo da influencia do pH e dos parâmetros da onda quadrada é importante no desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica. No entanto, frequências acima de 10 Hz não influenciam de maneira significativa na intensidade do sinal e ocorre alargamento do pico, por este motivo a frequência de trabalho escolhida foi a de 10 Hz, onde se obtém um voltamograma bem definido.

Para a benzoquinona o aumento da variação de amplitude provocou o aumento na intensidade de corrente de pico e o deslocamento do potencial para valores mais negativos.

Figura 41. Gráfico da dependência linear do pico de corrente de oxidação da benzoquinona com a amplitude de potencial.

A Figura 41 mostra o efeito da variação da amplitude na corrente. Pelo gráfico de i versus a , (Figura 41), a dependência linear para valores de amplitudes de 50 a 100

mV é muito boa. Em função disto, optou-se em trabalhar com amplitude da onda quadrada de 100 mV, que foi o maior valor para a reta neste intervalo.

A fim de verificar a influência do potencial aplicado sobre a resposta do eletrodo realizou-se também um estudo do potencial de pré-tratamento. Utilizaram-se os seguintes valores de potencial de pré-tratamento: 0; -0,25; -0,50; -0,75; -1,0V.

Figura 42. Efeito do potencial de pré-tratamento no pico de oxidação do resorcinol em solução tampão de acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 5,3) contendo 1mmol L⁻¹ de benzoquinona.

Como foi observada na Figura 42, a melhor resposta foi obtida em -1,0V. Os demais valores de as correntes de pico (I_{pa}) são inferiores. Assim -1,0 V foi escolhido como potencial de pré-tratamento para estudos futuros.

Variando- se o tempo de pré-tratamento de 10 a 60s avaliou-se a influencia do mesmo no valor de I_{pa} como observado na Figura 43. Onde o tempo de 10 s possuiu uma significante diferença no valor de I_{pa} em relação aos outros valores de tempo de pré-tratamento.

Figura 43. Influência do tempo de pré-tratamento na corrente pico de oxidação em solução tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 5,3) contendo 1mmol L⁻¹ de benzoquinona.

Para a construção da curva analítica, os experimentos de SWV foram realizados utilizando os parâmetros experimentais descritos anteriormente.

Figura 44. Curva analítica utilizando SWV com o eletrodo de GC/MWCNT/CoPc com parâmetros otimizados para as seguintes concentrações de benzoquinona μmol L⁻¹ : (a) 2,08; (b) 3,09; (c) 4,08; (d) 5,05; (e) 6,01; (f) 6,94; (g) 7,86; (h) 8,76; (i) 9,65; (j) 10,52; (k) 11,27; (l) 12,21; (m) 13,04; (n) 13,85.

Todas as medidas foram feitas em triplicata e as figuras de mérito foram calculadas a partir dos valores médios obtidos. A curva analítica mostrada na Figura 44 apresentou uma resposta linear no intervalo de 2,08 a 13,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Figura 45. Curva de calibração utilizando SWV com o eletrodo de GC/MWCNT/CoPc com parâmetros otimizados para benzoquinona.

O coeficiente de correlação foi de 0,999, para $n=14$. O limite de detecção LD calculado foi de $1,78 \mu\text{mol L}^{-1}$ e foi determinado por meio da razão $3\sigma/\text{slope}$, onde σ é o desvio padrão do valor médio de dez voltamogramas do branco e o slope é o coeficiente angular da reta e esta relação foi determinada de acordo com as recomendações da IUPAC.

4.4. Utilização da cromatografia HPLC como método comparativo

Com finalidade de comparação dos métodos propostos, foi feito um estudo utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção UV-vis. Para isso, foi feita uma eletrólise do benzeno utilizando o eletrodo de carbono vítreo, em um potencial fixo de 3,0 V, por uma hora em meio de tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 5,3) varias alíquotas foram coletadas nos tempos de eletrolise de 5, 10, 15, 20, 30, 50 e 60s, e foram injetadas no HPLC as condições experimentais descritas na secção de Materiais e métodos. Os cromatogramas obtidos para cada alíquota estão representados na Figura 46.

Figura 46. Cromatograma (HPLC/UV-vis) para alíquotas retiradas da eletrólise do benzeno utilizando o eletrodo de carbono vítreo em meio de tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ em potencial fixo de 3,0 V. Tempos de eletrólise: (—) 5, (—) 10, (—) 15, (—) 20, (—) 30, (—) 50 e (—) 60 s. detector de UV-vis com comprimento de onda fixo em 270 nm.

Pode se observar na figura 46 que, após algum tempo de eletrólise, ocorre uma diminuição da intensidade do pico do benzeno, em 22,7 min, com a consecutiva formação dos subprodutos da oxidação do benzeno, atribuídos à hidroquinona em 6,4 min, ao resorcinol em 10,0 min, à p-benzoquinona em 10,9 min, ao catecol em 13,4 min e ao fenol em 19,6 min. Assim, a eletrólise do benzeno, nas condições em estudo, formou todos os produtos esperados. Estes produtos podem, então, ser acompanhados pelas técnicas de voltametria de onda quadrada, explorada neste estudo.

4.5. Considerações gerais

Os processos de oxidação e redução observados a partir do segundo ciclo em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo benzeno são atribuídos à hidroquinona, resorcinol, *p*-benzoquinona, catecol e fenol. Esses cinco fenóis foram analisados, separadamente, por SWV utilizando o eletrodo GC/MWCNT/CoPc para avaliar o desempenho do eletrodo proposto para cada um dos fenóis. Para isso, os parâmetros da técnica foram otimizados e os melhores resultados obtidos para os cinco fenóis foram com as seguintes condições: frequência de 10 Hz, amplitude de pulso de 100 mV, incremento de potencial de 2 mV, potencial e tempo de pré-tratamento -1,0 V por 20 s, em solução tampão acetato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,3. Curvas de calibração para cada um dos cinco fenóis também foram realizadas e os parâmetros estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros para os cinco fenóis usando o eletrodo GC/CoPc-MWCNT.

	Hidroquinona	Resorcinol	<i>p</i> -Benzoquinona	Catecol	Fenol
Região Linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	2,08-13,8	0,99-8,3	1,99-13,5	0,99-8,3	1,13-6,47
Slope ($\mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$)	36.101	17.154	110.209	71.384	8.149
Intercepto (μA)	0,07	0,01	0,23	0,02	0,03
Coefficiente de Correlação	0,999	0,997	0,999	0,998	0,992
Limite de Detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	4,54	1,63	1,78	0,14	4,19
Potencial de pico (Volts)	0,350	0,750	0,300	0,400	0,700

Observa-se que existem algumas diferenças nas regiões lineares e limites de detecção para cada composto fenólico estudado e que o eletrodo GC/MWCNT/CoPc apresentou menores limites de detecção para o catecol, resorcinol e *p*-benzoquinona

podendo analisar predominantemente esses compostos fenólicos a partir da eletro-oxidação do benzeno.

CONCLUSÃO

5. Conclusão

As propriedades eletrocatalíticas dos CNTs somadas ao excelente poder mediador redox da CoPc deslocou o potencial de oxidação do benzeno, quando comparado a resultados na literatura. Foi observado que o benzeno interage com os átomos do cobalto, presentes no centro metálico da molécula de ftalocianina. Essa interação permite que o eletrodo de GC/MWCNT/CoPc seja mais eficiente na detecção do benzeno e de seus subprodutos. Nesse estudo, a determinação eletroquímica dos produtos da oxidação do benzeno foi realizada com sucesso. A utilização do eletrodo modificado GC/MWCNT/CoPc mostrou-se interessante na determinação desses subprodutos. Os limites de detecção foram satisfatórios e o eletrodo apresentou reprodutibilidade, sensibilidade, fácil preparo e pode ser uma boa alternativa para a determinação em amostras ambientais, mostrando ser eficiente na quantificação dos produtos da eletro-oxidação do benzeno e o efeito sinérgico do sistema CNTs/CoPc melhorou significativamente a sensibilidade do método, indicando que esse sensor é promissor para aplicações em eletro-analítica.

Na continuação deste estudo, será proposto o acompanhamento direto da formação dos produtos de reação acima, diretamente na célula de eletrolise, utilizando o eletrodo modificado com nanotubos de carbono, desenvolvido neste projeto

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bibliografia

1. OLIVEIRA, R. T. S.; SALAZAR-BANDA, G. R.; SANTOS, M. C.; CALEGARO, M. L.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Eletrochemical oxidation of benzene on boron-doped diamond electrodes. **Chemosphere**, n. 66, p. 2152-2158, 2007.
2. FARHADIAN, M.; DUCHEZ, D.; VACHELARD, C.; LARROCHE, C. Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors - A review. **Water Research**, v. 42, p. 1325-1341, 2008.
3. NARDI, I. R.; RIBEIRO, R.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Anaerobic Packed-bed reactor for bioremediation of gasoline-contaminated aquifers. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 587-592, 2005.
4. CETESB. Áreas contaminadas e reabilitadas. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/areas-contaminadas/totalizacao_departamento.pdf>. Acesso em: 03 out. 2011.
5. BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria MS n 518/2004**, Brasília, 26 de março de 2004. p. 266-270.
6. LEE, K. Y. Phase partitioning modeling of ethanol, isopropanol, and methanol with BTEX compounds in water. **Environmental Pollution**, v. 154, p. 320-339, 2008.
7. KERBACHI, R.; BOUGHEADAOUI, M.; BOUNOUA, L.; KEDDAM, M. Ambient air pollution by aromatic hydrocarbons in Algiers. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 3995-4003, 2006.
8. AGENCY, U. S.-E. P. A citizen's guide to soil vapor extraction and air sparging, abril 2001. Disponível em: <<http://www.clu-in.org/download/citizens/citsve.pdf>>. Acesso em: 03 out. 2011.
9. VESELA, L.; NEMECEK, J.; SIGLOVA, M.; KUBAL, M. The biofiltration permeable reactive barrier: Practical experience from Synthesia. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 58, p. 224-230, 2006.
10. JUANG, R. S.; LIN, S. H.; YANG, M. C. Mass transfer analysis on air stripping of VOCs from water in microporous hollow fibers. **Journal of Membrane Science**, v. 255, p. 79-87, 2005.
11. FARHADIAN, M.; VACHELARD, C.; DUCHEZ, D.; LARROCHE, C. In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5296-5308, 2008.
12. KIM, K. W.; KUPPUSWAMY, M.; SAVINELL, R. F. Electrochemical oxidation of benzene at a glassy carbon electrode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, p. 543-549, 2000.
13. MONTILLA, F.; MORALLÓN, E.; VÁZQUEZ, J. L. Eletrochemical study of benzene on Pt of various surface structures in alkaline and acidic solutions. **Electrochimica Acta**, v. 47, p.

- 4399-4406, 2002.
14. MININNI, G.; SBRILLI, A.; GUERRIERO, E.; ROTATORI, M. Dioxins and furans formation in pilot incineration tests of sewage sludge spiked with organic chlorine. **Chemosphere**, v. 54, p. 1337-1350, 2004.
 15. MUKHERJEE, A.; HARRISON, D.; PODLAHA, E. J. Electrosynthesis of nanocrystalline Ceria-Zirconia. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 4, p. D5-D7, 2001.
 16. TAKEGUCHI, M.; SHIMOJO, M.; FURUYA K. Post-deposition processes for nanostructures formed by electron beam induced deposition with Pt(PF₃)₄ precursor. **Applied Physics A Materials Science & Processing**, v. 93, p. 439-442, 2008.
 17. CETESB. Águas Superficiais. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/Águas-Superficiais/34-Variáveis-de-Qualidade-das-Águas#fenois>>. Acesso em: 13 out 2011.
 18. GATTRELL, M.; KIRK, D. W. A Study of electrode passivation during aqueous phenol electrolysis. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 140, p. 1535-1540, 1993.
 19. GATTRELL, M.; KIRK, D. W. A Study of the oxidation of phenol at platinum and preoxidized platinum surfaces. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 68, p. 997-1003, 1990.
 20. YAMANAKA, I.; OTSUKA, I. The partial oxidations of cyclohexane and benzene on the FeCl₃-embedded cathode during the O₂-H₂ fuel cell reactions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 138, p. 1033-1038, 1991.
 21. FARMER, J. C.; WANG, F. T.; FEDDER, R. A. H.; LEWIS, P. R.; SUMMERS, L. J.; FOILES, L. Electrochemical treatment of mixed and hazardous wastes: oxidation of ethylene glycol and benzene by silver. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 139, p. 654-662, 1992.
 22. YAMANAKA, I.; OTSUKA, T. A. K. Gas phase oxidation of benzene to phenol and hydroquinone by using an H₂-O₂ fuel cell system. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 2545-2549, 1994.
 23. 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**, v. 39, p. 7234-7239, 2005.
 24. ROJAS, B.; LYDIA, M. **Tratamento de fenol em reator anaeróbico horizontal de leito fixo (RAHLF) sob condições mesofílicas**. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Carlos. São Carlos, p. 111 f. 2001.
 25. RAO, J. R.; VIRARAGHAVAN, T. Biosorption of phenol from an aqueous solutions by *Aspergillus niger* biomass. **Bioresource Technology**, v. 85, p. 165-171, 2002.
 26. DOUGLAS, M. Hydroquinone: an evaluation of the human risks from its carcinogenic and

- mutagenic properties. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 37, p. 887-914, 2007.
27. KOOYERS, T. J.; WESTERHOF, W. toxicology and health risks of hidroquinone in skin lightening formulations. **Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology**, v. 20, p. 777-780, 2005.
 28. RIBEIRO, A. L. T.; SHIMADA, A. L. B.; HEBEDA, C. B.; OLIVEIRA, T. F.; LOUREIRO, A. P. M.; PEREIRA FILHO, W. R.; SANTOS, A. M. A.; LIMA, W. T.; FARSKY, S. H. P. In vivo hydroquinone exposure alters circulating neutrophil activities and impairs LPS-induced lung inflammation in mice. **Toxicology**, v. 288, p. 1-7, 2011.
 29. HAHN S.; KIELHORN J.; KOPPENHÖFER J.; WIBBERTMANN A.; MANGELSDORF I. Concise International Chemical Assesment Document 71: Resorcinol. **World Health Organization**, 2006. Disponivel em: <<http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/cicad71.pdf>>. Acesso em: 04 out. 2011.
 30. LYNCH, B. S.; DELZELL, E. S.; BECHTEL, D. H. Toxicology review and risk assessment of resorcinol: thyroid effects. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 36, p. 198-210, 2002.
 31. GUEDES, S. F.; MENDES, B.; LEITÃO, A. L. Resorcinol degradation by a *Penicillium chrysogenum* strain under osmotic stress: mono and binary substrate matrices with phenol. **Biodegradation**, v. 22, p. 409-419, 2011.
 32. LIS, L. B.; BAKULA, T.; BARANOWSKI, M.; CZARNEWICZ, A. The carcinogenic effects of benzoquinones produced by the flour beetle. **Polish Journal of veterinary Science**, v. 14, p. 159-164, 2011.
 33. QIN, F.; ZHAO, Y. Y.; ZHAO, Y.; BOYD, J. M.; ZHOU, W.; LI, X. F. A toxic disinfection by-product, 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone, indentified in drinking water. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, p. 790-792, 2010.
 34. CHENNA, A.; HANG, B.; RYDBERG, B.; KIM, E.; PONGRACZ, K.; BODELL, W. J.; SINGER, B. The benzene metabolite p-benzoquinone forms adducts with DNA bases that are excised by a repair activity from human cells that differs from an ethenoadenine glycosylase. **Proceeedings of the National Academy of Sciences of the United Stades of America**, v. 20, p. 5890-5894, 1995.
 35. BOLTON, J. L.; TRUSH, M. A.; PENNING, T. M.; DRYHURST, G.; MONKS, T. J. Role of Quinones in Toxicology. **American Chemical Society**, v. 13, p. 135-160, 2000.
 36. ANDERSER, F. A. Amended final report on the safety assessment os pyrocatechol. **International Journal of Toxicology**, v. 16, p. 11-58, 1997.
 37. AHAMMAD, A. J. S.; RAHMAN, M. M.; XU, G. R.; KIM, S.; LEE, J. J. Highly sensitive and simultaneous determination of hydroquinone and catechol at poly(thionine) modified

- glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 5266-5271, 2011.
38. BLACK, K. C. L.; LIU, Z.; MESSERSMITH, P. B. Catechol redox induced formation of metal core-polymer shell. **Chemistry of materials**, v. 23, p. 1130-1135, 2011.
 39. REDDY, S. N.; MADRAS, G. Solubilities of resorcinol and pyrocatechol and their mixture in supercritical carbon dioxide. **Thermochimica Acta**, v. 521, p. 41-48, 2011.
 40. BUSCA, G.; BERARDINELLI, S.; RESINI, C.; ARRIGHI, L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, p. 265-288, 2008.
 41. LIN, S. H.; JUANG, R. S. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 1336-1349, 2009.
 42. BABICH, H.; DAVIS, D. L. Phenol: a review of environmental and health risks. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 1, p. 90-109, 1981.
 43. CHETIA, B.; IYER, P. K. Utilization of 2,6-bis(benzimidazolyl)pyridine to detect toxic benzene metabolites. **Tetrahedron Letters**, v. 48, p. 47-50, 2007.
 44. SAHA, B.; TAYLOR, K. E.; BEWTRA, J. K.; BISWAS, N. Removal of benzene from wastewater via fenton pre-treatment followed by enzyme catalyzed polymerization. **Water Science e Technology**, v. 63, p. 1663-1668, 2011.
 45. XUE, K. H.; XU, W.; YIN, S. Y. Electrochemical determination of dihydroxybenzene isomers at carbon-atom-wire-modified electrode. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, p. F147-F151, 2007.
 46. TIANYAO; LIU, Q.; SHI, Y.; LIU, Q. Simultaneous determination of positional isomers of benzenediols by capillary zone electrophoresis with square wave amperometric detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1109, p. 317-321, 2006.
 47. ARAÑA, J.; RODRÍGUES, C. F.; DÍAZ, O. G.; MELIÁN, J. A. H.; PEÑA, J. P. Role of Cu in the Cu²⁺ photocatalytic degradation of dihydroxybenzenes. **Catalysis Today**, v. 101, p. 261-266, 2005.
 48. SARAHNEY, H.; ALSHAWABKEH, A. N. Effect of current density on electrolytic transformation of benzene for groundwater remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, p. 649-654, 2007.
 49. IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.
 50. MERKOÇI, A.; PUMERA, M.; LLOPIS, X.; PÉREZ, B.; VALLE, M.; ALEGRET, S. New materials for electrochemical sensing VI: carbon nanotubes. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, p.

826-838, 2005.

51. BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; HEER, W. A. Carbon nanotubes-the route toward applications. **Science**, v. 297, p. 787-792, 2002.
52. MASHETER, A. T.; ABIMAN, P.; WILDGOOSE, G. G.; WONG, E.; XIAO, L.; RESS, N. V.; TAYLOR, R.; ATTARD, G. S.; GARY, A.; BARON, R.; CROSSLEY, A.; JONES, J. H.; COMPTON, R. G. Investigating the reactive sites and the anomalously large changes in surface pK(a) values of chemically modified carbon nanotubes of different morphologies. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, p. 2616-2626, 2007.
53. HIURA, H.; EBBESEN, T. W.; TANIGAKI, K. Opening and purification of carbon nanotubes in high yields. **Advanced Materials**, v. 7, p. 275-276, 1995.
54. HOWE, L.; ZHANG, J. Z. The effect of biological substrates on the ultrafast excited-state dynamic of zinc phthalocyanine tetrasulfonate in solution. **Photochemistry and Photobiology**, v. 67, p. 90-96, 1998.
55. BRESLOW, R. Biomimetic control of chemical selectivity. **Accounts of Chemical Research**, v. 13, p. 170-177, 1980.
56. TORRE, G.; BLAU, W.; TORRES, T. A survey on the functionalization of single-walled nanotubes. The chemical attachment of phthalocyanine moieties. **Nanotechnology**, v. 14, p. 765-771, 2003.
57. MORAES, F. C. M.; TANIMOTO, S. T.; SALAZAR-BANDA, G. R.; MACHADO, S. A. S. A new indirect electroanalytical method to monitor the contamination of natural waters with 4-nitrophenol using multiwall carbon nanotubes. **Electroanalysis**, v. 9, p. 1091-1098, 2009.
58. MORAES, F. C.; MASCARO, L. H.; MACHADO, S. A. S.; BRETT, C. M. A. Direct electrochemical determination of carbaryl using a multi-walled carbon nanotube/cobalt phthalocyanine modified electrode. **Talanta**, v. 79, p. 1406-1411, 2009.
59. MORAES, F. C.; CABRAL, M. F.; MACHADO, S. A. S.; MASCARO, L. H. Electrocatalytic behavior of glassy carbon electrodes modified with multiwalled carbon nanotubes and cobalt phthalocyanine for selective analysis of dopamine in presence of ascorbic acid. **Electroanalysis**, v. 20, p. 851-857, 2008.
60. MORAES, F. C.; GOLINELLI, D. L. C.; MASCARO, L. H.; MACHADO, S. A. S. Determination of epinephrine in urine using multi-walled carbon nanotube modified with cobalt phthalocyanine in a paraffin composite electrode. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 148, p. 492-497, 2010.
61. COTO, B.; ANTIA, I.; BLANCO, M.; ARENAZA, I. M.; MEAURIO, E.; BARRIGA, J.; SARASUA, J. R. Molecular dynamics study of the influence of functionalization on the elastic properties of single and multiwall carbon nanotubes. **Computational Materials Science**, v. 50, p.

- 3417-3424, 2011.
62. KITAMURA, H.; SEKIDO, M.; TAKEUCHI, H.; OHNO, M. The method for surface functionalization of single-walled carbon nanotubes with fuming nitric acid. **Carbon**, v. 49, p. 3851-3856, 2011.
 63. SHIRAZI, Y.; TOFIGHY, A. T.; MOHAMMADI, T.; PAK, A.. Effects of different carbon precursors on synthesis of multiwall carbon nanotubes: purification and functionalization. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 7359-7367, 2011.
 64. LI, H.; XU, Z.; LI, H.; HOU, X.; CAO, G.; ZHANG, Q.; CAO, Z. Modification of multi-walled carbon nanotube with cobalt phthalocyanine: effects of the templates on the assemblies. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 1181-1186, 2011.
 65. HUNG, T. F.; LIAO, S. H.; LI, C. Y.; CHEN-YANG, Y. W. Effect of sulfonated carbon nanofiber-supported Pt on performance of Nafion-based self-humidifying composite membrane for proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 126-132, 2011.
 66. MASHAZI, P.; MUGADZA, T.; SOSIBO, N.; MDLULI, P.; VILAKAZI, S.; NYOKONG, T. The effects of carbon nanotubes on the electrocatalysis of hydrogen peroxide by metallo-phthalocyanine. **Talanta**, v. 85, p. 2202-2211, 2011.
 67. DE WAEL, K.; ADRIAENS, A. Comparison between the electrocatalytic properties of different metal ion phthalocyanines and porphyrins towards the oxidation of hydroxide. **Talanta**, v. 74, p. 1562-1567, 2008.
 68. NYOKONG, T.; VILAKAZI, S. Phthalocyanines and related complexes as electrocatalysts for the detection of nitric oxide. **Talanta**, v. 61, p. 27-35, 2003.
 69. PHOUGAT, N.; VASUDEVAN, P. Electrocatalytic activity of some metal phthalocyanine compounds for oxygen reduction in phosphoric acid. **Journal of Power Sources**, v. 69, p. 161-163, 1997.
 70. VIEIRA, I. C.; FATIBELLO-FILHO, O.; ANGNES, L. Zucchini crude extract-palladium-modified carbon paste electrode for the determination of hydroquinone in photographic developers. **Analitica Chimica Acta**, v. 398, p. 145-151, 1999.
 71. GIOVANELLI, D.; BUZZEO, M. C.; LAWRENCE, N. S.; HARDACRE, C.; SEDDON, K. R.; COMPTON, R. G. Determination of ammonia based on the electro-oxidation of hydroquinone in dimethylformamide or in the room temperature ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. **Talanta**, v. 62, p. 904-911, 2004.
 72. BARD, A. J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2. ed. [S.l.]: John & Sons, Inc., 2001.
 73. HOU, Y.; GUO, L.; WANG, G. Synthesis and electrochemical performance of ordered mesoporous carbons with different pore characteristics for electrocatalytic oxidation of

- hydroquinone. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 617, p. 211-217, 2008.
74. SATO, Y.; FUGITA, M.; MIZUTANI, F.; UOSAKI, K. Electrochemical properties of 2-mercaptohydroquinone monolayer on gold electrode. effect of solution pH, adsorption time and concentration of the modifying solution. **Electroanalytical Chemistry**, v. 409, p. 145-154, 1996.
 75. COMMITTEE, A. M. Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit. **Analyst**, v. 112, n. 199, 1987.
 76. DU, H.; YE, J.; ZHANG, J.; HUANG, X.; YU, C. A voltametric sensor based on graphene-modified electrode for simultaneous determination of catechol and hydroquinone. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 650, p. 209-213, 2011.
 77. ZHAO, D.; ZHANG, X.; FENG, L.; JIA, L.; WANG, S. Simultaneous determination of hydroquinone and catechol at PASA/WMNTs composite film modified glassy carbon electrode. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 74, p. 317-321, 2009.
 78. AHAMMAD, A. J. S.; SARKER, S.; RAHMAN, MD A.; LEE, J. Simultaneous determination of hydroquinone and catechol at an activated glassy carbon electrode. **Electroanalysis**, v. 6, p. 694-700, 2010.
 79. LI, M.; NI, F.; WANG, Y.; XU, S.; ZHANG, D.; CHEN, S.; WANG, L. Sensitive and facile determination of catechol and hydroquinone simultaneously under coexistence of resorcinol with a Zn/Al layered double hydroxide film modified glassy carbon. **Electroanalysis**, v. 21, p. 1521-1536, 2009.
 80. NEMATOLLAHI, D.; DEHDASHTIAN, S. electrochemical oxidation of catechol in the presence of indole: a facile and one-pot method for the synthesis of trisindolyl-o-benzoquinone. **Tetrahedron Letters**, v. 49, p. 645-649, 2008.
 81. BIEGUŃSKI, A.; FRYDRYCHEWICZ, A.; OSIAŁ, M.; JACKOWSKA, K. Electrochemical oxidation of catechol at poly(indole-5-carboxylic acid) electrode. **Russian Journal of electrochemistry**, v. 46, p. 1297-1305, 2010.
 82. SHAHRIKHAN, S.; HAMZELOEI, A. Electrochemical oxidation of catechol in the presence of 2-thiouracil: application to electro-organic synthesis. **Electrochemistry Communications**, v. 5, p. 706-710, 2003.
 83. NEMATOLLAHI, D.; WORKENTIN, M. S.; TAMMARI, E. Electrochemical oxidation of catechol in the presence of cyclopentadiene. Investigation of electrochemically induced Diels-Alder reaction. **Chemical Communication**, p. 1631-1633, 2006.
 84. PATRA, N.; MUNICHANDRAIAH, N. Electro-oxidation of phenol on polyethylenedioxythiophene conductive-polymer-deposited stainless steel substrate. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 155, p. F23-F30, 2008.

85. CARVALHO, R. H.; LEMOS, F.; LEMOS, M.A.N.D.A.; CABRAL, J. M. S.; RAMÔA RIBEIRO, F. Electro-oxidation of phenol on a new type of zeolite/graphite biocomposite electrode with horseradish peroxidase. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 278, p. 47-52, 2007.
86. FINO, D.; JARA, C.; SARACCO, G.; SPECCHIA, V.; SPINELLI, P. Deactivation and regeneration of pt anodes for the electro-oxidation of phenol. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, p. 405-411, 2005.
87. OBIRAI, J.; BEDIQUI, F.; NYOKONG, T. Electro-oxidation of phenol and its derivatives on poly-ni(oh)tpypc modified vitreous carbon electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 576, p. 323-332, 2005.
88. WANG, Y.; ROGERS, E. I.; BELDING, S. R.; COMPTON R. G. The electrochemical reduction of 1,4-benzoquinone in 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethane-sulfonyl)-imide, [C2mim][NTf2]: a voltammetric study of the comproportionation between benzoquinone and benzoquinone dianion. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 648, p. 134-142, 2010.