UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E FÍSICA MOLECULAR

SUYSIA RAMOS D'ALMEIDA

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS COMPÓSITOS MODIFICADOS COM
GO/PVI/PdNPs PARA DETERMINAÇÃO DE *p*-NITROFENOL EM EFLUENTES TÊXTEIS
SINTÉTICOS**

SÃO CARLOS

2019

SUYSIA RAMOS D'ALMEIDA

DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS COMPÓSITOS MODIFICADOS COM
GO/PVI/PdNPs PARA DETERMINAÇÃO DE *p*-NITROFENOL EM EFLUENTES TÊXTEIS
SINTÉTICOS

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos da Universidade de São Paulo como parte
dos requisitos para o título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Rafael Martos Buoro

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

SÃO CARLOS

2019

Dedico este trabalho aos meus pais Albino e Maria pelo apoio e incentivo,
a minha tia Teresa pelo suporte e carinho que sempre me proporcionaram
e a Deus pelo dom da vida.

AGRADECIMENTOS

A autora do presente trabalho agradece encarecidamente:

A Deus pelo dom da vida e pela saúde que me possibilita crescer a cada dia.

Aos meus pais Albino e Maria de Barros pelo apoio e pela confiança.

A minha tia Teresa por cuidar de mim em toda minha vida.

Ao orientador Prof. Dr. Rafael Martos Buoro por toda orientação e suporte neste trabalho.

Ao professor Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro por colaborar e ajudar com esse trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Análise Térmica, Eletroanalítica e Química de Soluções (LATEQS) por todo o suporte e parceria;

Aos meus familiares e amigos por todo suporte;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) por permitir esse trabalho;

Às agências de fomento de Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Fundação de Amparo e Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP);

Ao Instituto de São Carlos e à Universidade de São Paulo.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis”.

José de Alencar

RESUMO

O presente trabalho disserta sobre o desenvolvimento de eletrodos à base de pasta de carbono modificados para a quantificação eletroquímica de *p*-nitrofenol em amostras de efluentes têxteis sintéticos. Eletrodos de pasta de carbono (CPE) foram modificados com óxido de grafeno, poli(vinilimidazol) e nanopartículas de paládio (GO/PVI/PdNPs) e caracterizados por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) acoplado com Espectroscópica Eletrônica de Dispersão (EDS). As PdNPs foram encontradas bem distribuídas no suporte da matriz polimérica, com tamanho médio de 4 ± 2 nm. Os CPE foram desenvolvidos e modificados com o compósito nas proporções de 2,5%, 5,0%, 10,0% e 25,0% (m m_T⁻¹) de GO/PVI/PdNPs: pó de grafite e mantendo 33,3% óleo mineral nujol (m m_T⁻¹) a fim de escolher a melhor proporção do modificador. Com base na melhor definição dos picos referentes aos processos anódicos e catódicos, optou-se em usar o GO/PVI/PdNPs-10%-CPE. Este foi caracterizado eletroquimicamente por cronocoulometria, voltametria cíclica e de pulso diferencial. Ao modificar o eletrodo compósito com GO/PVI/PdNPs-10% obteve-se um ganho de 2,3 vezes de área eletroativa comparando com CPE. Em resposta analítica as correntes de pico de redução do *p*-nitrofenol aumentaram linearmente com o aumento das suas concentrações na faixa de 10 a 170 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com (R^2) 0,997 e os limites de detecção (LOD) 2,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e quantificação (LOQ) 7,3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para o GO/PVI/PdNPs-10%-CPE e a faixa linear entre 50 a 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com (R^2) 0,982 e (LOD) 15,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e (LOQ) 51,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para o CPE. O GO/PVI/PdNPs-10%-CPE apresentou maior sensibilidade e menor desvio padrão das medidas comparado com o CPE. O eletrodo modificado permitiu uma boa recuperação para *p*-nitrofenol nas amostras de efluentes têxtil sintético, com valores de recuperação compreendido entre 95,1 a 104,6% /(n = 8), atestando a exatidão do método proposto.

Palavras-chave: Eletrodo de pasta de carbono, compósito, Óxido de grafeno, Poli(vinilimidazol), Nanopartículas de paládio, redução, *p*-nitrofenol.

ABSTRACT

The present work is discussing on the development of modified mass base electrodes for electrochemical quantification of *p*-nitrofenol in synthetic textile effluent samples. The carbon mass electrodes (CPE) were modified with graphene oxide, poly (vinylimidazole) and palladium nanoparticles (GO/PVI/PdNPs) and were characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM) coupled to the dispersion electron spectroscopy (EDS). PdNPs was located with an average distribution of the polymeric matrix support, with an average size of 4 ± 2 nm. The CPE were developed and modified with the same number of proportions of 2.5%, 5.0%, 10.0% and 25.0% ($m\ m_T^{-1}$) of GO/PVI/PdNPs: graphite powder and keeping 33.3% oil nujol mineral ($m\ m_T^{-1}$) in order to choose the best proportion of the modifier. Based on medical and cathodic processes they should be used in GO/PVI/PdNPs-10%-CPE. This was characterized electrochemically by chronochromometry and cyclic voltammetry. By modifying the composite electrode with GO/PVI/PdNPs-10% a gain of 2.3 times of electroactive area was obtained compared to CPE. In analytical response *p*-nitrofenol peak reduction currents increased linearly with increasing concentrations in the range of 10 to 170 $\mu\text{mol L}^{-1}$, with (R^2) 0.997 and detection and quantification limits and (LOQ) 7.3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for GO/PVI/PdNPs-10%-CPE and the linear range between 50 to 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$, with (R^2) 0.982 and (LOD) 15.4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and (LOQ) 51.6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for the CPE. GO/ PVI/PdNPs-10%-CPE showed higher sensitivity and lower standard deviation of measurements compared with CPE. The modified electrode allowed good recovery for *p*-nitrofenol in synthetic textile effluent samples, with recovery values ranging from 95.1 to 104.6% / ($n = 8$), attesting to the accuracy of the proposed method.

Keywords: Carbon paste electrode, composite, graphene oxide Poly(vinylimidazole), Palladium nanoparticles, reduction, *p*-nitrophenol.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 – Formas alotrópicas mais conhecidas do carbono: a) diamante com hibridação sp^3 , b) grafite com hibridação sp^2 , c) fulereno-60, d) fulereno-70, e) nanotubos de carbono.....	16
Figura 2 - Estrutura simplificada de (a) grafeno, (b) de óxido de grafeno (GO) e (c) de óxido de grafeno reduzido (rGO).....	21
Figura 3 – Representação estrutural do <i>p</i> -nitrofenol.....	25
Figura 4 - Imagem dos componentes da célula eletroquímica.....	39
Figura 5 - Imagens do material sintetizado obtida pela Microscopia Eletrônica de Transmissão com ampliação de: (A) 500 nm, (B) 100 nm, (C) 50 nm (D) histograma ilustrando a distribuição de tamanho das PdNPs referente à Figura C e (E) Espectro de dispersão eletrônica confirmando a presença de paládio nas partículas observados por TEM	42
Figura 6 - Voltamogramas cíclicos obtidos com GO/PVI/PdNPs-10%-CPE em solução de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,1) contendo <i>p</i> -nitrofenol $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Condições experimentais: velocidade de varredura 100 mV s^{-1} , $E_i = 1,2 \text{ V}$, $E_1 = -1,2 \text{ V}$ e $E_f = 1,2 \text{ V}$	44
Figura 7 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com CPE e CPEs modificados com compósito GO/PVI/PdNPs nas proporções de 2,5%, 5%, 10% e 25% em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,1 contendo $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de <i>p</i> -NP, na ausência de O_2 . Condições experimentais: degrau de potencial 2 mV, amplitude de pulso = 50 mV, tempo de modulação = 0,1 s, tempo entre os degraus = 0,4 s, velocidade de varredura (v) = 5 mV s^{-1} . A) oxidação 0,4 a 1,2 V (vs. Ag/AgCl, KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$) e (B) redução -0,2 a -1,1 V (vs. Ag/AgCl, KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$).....	46
Figura 8 - Gráfico de corrente de pico como função da porcentagem do modificador GO/PVI/PdNPs.....	47
Figura 9 - Cronocoulogramas obtidos para (A) CPE e (B) GO/PVI/PdNPs-10%-CPE.....	48
Figura 10 - (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com GO/PVI/PdNPs-10%-CPE com $E_i = -0,2 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl, KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $E_f = -1,3 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl, KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte em diferentes pH para o <i>p</i> -NP $100 \mu\text{mol L}^{-1}$, na ausência de O_2 Condições experimentais: degrau de potencial 2 mV, amplitude de pulso = 0,05 V, tempo de modulação = 0,1 s, tempo entre os degraus = 0,4 s, velocidade de varredura (v) = 5 mV s^{-1} . (B) Gráfico da relação linear entre a variação de pH	

vs. E_{pc} e curva de pH vs. I_{pc} , em meio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato contendo $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de <i>p</i> -NP.....	51
Figura 11 - Cronocoulogramas obtidos com GO-PVI-PdNPs-10%-CPE para obtenção de números de elétrons na redução de <i>p</i> -NP. (A) Q vs t e (B) Q vs $t^{1/2}$	53
Figura 12 – A) Voltamogramas cíclicos obtidos com o GO/PVI/PdNPs-10%-CPE em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,01, contendo <i>p</i> -nitrofenol com concentração $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ na ausência de O_2 . As velocidades de varredura utilizadas foram 10, 25, 50 , 75 , 100, 200 , 300 e 400 mV s^{-1} e B) Curva de $\log(I_{pc})$ vs. $\log(v)$	55
Figura 13 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com (A) CPE nas concentrações de <i>p</i> -NP de 50 a $300 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e (C) GO/PVI/PdNPs-10%-CPE nas concentrações de <i>p</i> -NP de 15 a $170 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; pH 6,01 na ausência de O_2 e suas respectivas Curva analítica ($n = 3$) para (B) CPE e (D) GO/PVI/PdNPs-10%- CPE. Condições experimentais da DPV: degrau de potencial = -2 mV , amplitudes de pulso = $0,05 \text{ V}$, tempo de modulação = $0,1 \text{ s}$, tempo entre os degraus $0,4 \text{ s}$ e velocidade de varredura....	57
Figura 14 - Voltamogramas de pulso diferencial na presença de <i>p</i> -NP $85,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ obtidos com GO/PVI/PdNPs-10%-CPE, na ausência de O_2 , em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0, nos dias (A) 1, (B) 2 e (C) 3. Condições experimentais: degrau de potencial = -2 mV , amplitudes de pulso = 50 mV , tempo de modulação = $0,1 \text{ s}$, tempo entre os degraus $0,4 \text{ s}$ e velocidade de varredura (v) = 5 mV s^{-1}	59
Figura 15 - Voltamogramas de pulso diferencial na presença de <i>p</i> -NP $85 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ obtidos com GO/PVI/PdNPs-10%-CPE, na ausência de O_2 , em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0. Condições experimentais da DPV: degrau de potencial = -2 mV , amplitudes de pulso = 50 mV , tempo de modulação = $0,1 \text{ s}$, tempo entre os degraus $0,4 \text{ s}$ e velocidade de varredura (v) = 5 mV s^{-1}	61
Figura 16 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com GO/PVI/PdNPs-10%-CPE, na ausência de O_2 , em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0, na presença de $85,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ amostra têxtil sintética e na presença de $85,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de <i>p</i> -NP. Condições experimentais da DPV: degrau de potencial = -2 mV , amplitudes de pulso = 50 mV , tempo de modulação = $0,1 \text{ s}$, tempo entre os degraus $0,4 \text{ s}$, velocidade de varredura (v) = 5 mV s^{-1}	62
Figura 17 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com GO/PVI/PdNPs-10%-CPE, na ausência de O_2 , em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,0 na presença de $85,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ amostra têxtil sintética fortificada com <i>p</i> -NP. Condições experimentais da DPV: degrau de potencial = -2 mV , amplitudes de pulso = 50 mV , tempo de modulação = $0,1 \text{ s}$, tempo entre os degraus $0,4 \text{ s}$ e velocidade de varredura (v) = 5 mV s^{-1}	63

Figura 18 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com GO/PVI/PdNPs-10%-CPE, na ausência de O₂, em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 6,0 na mistura de p-NP e interferentes numa proporção 1:1, (85 µmol L⁻¹). Condições experimentais da DPV: degrau de potencial = -2 mV, amplitudes de pulso = 0,05 V, tempo de modulação = 0,1 s, tempo entre os degraus 0,4 s e velocidade de varredura (v) = 5 mV s⁻¹. A) α -Nitroso- β -naftol, B) Índigo carmim, C) Alizarina e D) Piridil-Azo-Naftol.....65

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Síntese do PVI sobre as folhas de GO.....	31
Esquema 2 - Formação de K_2PdCl_4 e complexação dos os íons Pd (II) no suporte GO/PVI	32
Esquema 3 - Formação do material GO/PVI/PdNPs.....	33
Esquema 4 - Mecanismo proposto para a formação do composto GO/PVI/PdNPs.....	35
Esquema 5 - Tratamento químico do grafite.....	36
Esquema 6 - Preparação do GO/PVI/PdNPs-CPE.	37
Esquema 7 - Mecanismo de redução proposto de <i>p</i> -NP.....	54

LISTAS DAS TABELAS

Tabela 1 - Analitos determinados com CPE, os seus modificadores e os respectivos LOD encontrados.....	19
Tabela 2 - Principais poluentes fenólicos.....	25
Tabela 3 - Métodos analíticos para a determinação do <i>p</i> -nitrofenol.....	27
Tabela 4 - Reagentes utilizados e a procedência dos mesmos.....	29
Tabela 5 - Corantes e suas Procedências.....	30
Tabela 6 - Valores das porcentagens do modificador para o CPE e GO/PVI/PdNPs-CPE	38
Tabela 7 - Constituição da amostra têxtil sintética simulando o efluente de indústria têxtil	40
Tabela 8 - Valores do coeficiente angular e da área eletroativa calculada para CPE e (GO/PVI/PdPNs)-10%-CPE.....	49
Tabela 9 - Parâmetros das curvas de analítica, limites de detecção e quantificação.....	58
Tabela 10 - Valores médios de densidade de corrente de pico e respectivo desvio padrão relativo (RSD) referente aos experimentos de repetibilidade e reprodutibilidade.....	60
Tabela 11 - Valores de recuperação para 8 medidas de efluente têxtil sintética analisadas em experimentos de adição de recuperação de <i>p</i> -NP.....	63
Tabela 12 - Valores de recuperação obtidos com o sensor desenvolvido, para soluções de <i>p</i> -nitrofenol contendo possíveis interferentes na concentração de 85 $\mu\text{mol L}^{-1}$, em solução tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} , pH 6,0.....	66
Tabela 13 - Comparação de diferentes eletrodos modificados aplicados na determinação de <i>p</i> -nitrofenol.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS

CPE	Eletrodo de pasta de carbono (<i>do inglês carbon paste electrode</i>)
CV	Voltametria cíclica (<i>do inglês cyclic voltammetry</i>)
DPV	Voltametria de pulso diferencial (<i>do inglês diferencial pulse voltammetry</i>)
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva (<i>do inglês Dispersive Energy Spectroscopy</i>)
I	Corrente elétrica
I_p	Corrente de pico
I_{p,a}	Corrente de pico anódica
I_{p,c}	Corrente de pico catódica
GCE	Eletrodo de carbono vítreo (<i>do inglês glass carbon electrode</i>)
GO	Oxido de grafeno (<i>do inglês graphene oxide</i>)
GO/PVI/PdNPs-2,5%-CPE	Eletrodo de pasta de carbono modificado Oxido grafeno/ poli(vinilimidazol)/nanopartículas de paládio na proporção de 2,5% em massa (<i>do inglês carbon paste electrode-poly(vinylimidazole)/ palladium nanoparticles-2,5%</i>)
GO/PVI/PdNPs-5%-CPE	Eletrodo de pasta de carbono modificado Oxido grafeno/ poli(vinilimidazol)/nanopartículas de paládio na proporção de 5% em massa (<i>do inglês carbon paste electrode-poly(vinylimidazole)/ palladium nanoparticles-5%</i>)
GO/PVI/PdNPs-10%-CPE	Eletrodo de pasta de carbono modificado Oxido grafeno/ poli(vinilimidazol)/nanopartículas de paládio na proporção de 10% em massa (<i>do inglês carbon paste electrode-poly(vinylimidazole)/ palladium nanoparticles-10%</i>)
GO/PVI/PdNPs-25%-CPE	Eletrodo de pasta de carbono modificado Oxido grafeno/ poli(vinilimidazol)/nanopartículas de paládio na proporção de 25% em massa (<i>do inglês carbon paste electrode-poly(vinylimidazole)/ palladium nanoparticles-25%</i>)
p-NP	<i>p</i> -Nitrofenol (<i>do inglês p-nitrophenol</i>)
rGO	Oxido de grafeno reduzido (<i>do inglês reduced graphene oxide</i>)
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão (<i>do inglês Transmission Electronic microscopy</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Desenvolvimento de compósitos a partir de materiais de carbono e sua aplicação em eletroanálise	16
1.2	Eletrodos de pasta de carbono modificados com aplicação em eletroanálise	18
1.3	Grafeno, óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO)	20
1.4	Nanopartículas de paládio (PdNPs)	22
1.5	Uso de GO/PVI/PdNPs como modificador em eletrodos de pasta de carbono (CPE) com aplicações em efluentes têxteis.....	23
1.5.1	<i>p</i> – Nitrofenol (<i>p</i> -NP).....	24
1.6	Métodos analíticos para determinação de <i>p</i> -nitrofenol em águas	26
2	OBJETIVOS	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1	Reagentes e Soluções	29
3.2	Síntese do material modificador composto por GO/PVI/PdNPs.....	30
3.2.1	Síntese poli(vinilimidazol) sobre as folhas de óxido de grafeno (GO/PVI)	31
3.2.2	Imobilização do paládio(II) sobre o suporte polimérico (GO/PVI)	31
3.4	Tratamento químico do grafite.....	36
3.5	Preparo das pastas de carbono e montagem do eletrodo	37
3.6	Caracterização dos eletrodos de pasta de carbono (CPE)	38
4	RESULTADOS e DISCUSSÃO	41
4.1	Caracterização do compósito (GO/PVI/PdNPs) por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) acoplada a EDS.	41
4.2	Estudo do comportamento eletroquímico do <i>p</i> -NP sobre o GO/PVI/PdNPs-CPE	43
4.3	Influência da quantidade do modificador GO/PVI/PdNPs no CPE e a escolha do eletrodo de trabalho.	44
4.4	Caracterização eletroquímica da superfície eletródica por cronocoulometria	47
4.5	Efeito do pH na redução do <i>p</i> -NP por DPV utilizando o GO/PVI/PdNPs-10%-CPE	50

4.6	Efeito de velocidade de varredura de potencial sobre a resposta eletroquímica do <i>p</i> -NP utilizando o GO/PVI/PdNPs-10%-CPE	54
4.7	Resposta analítica do <i>p</i> -nitrofenol	56
4.8	Repetibilidade e reprodutibilidade	58
4.9	Aplicação do método em amostra de efluente têxtil sintética.....	61
4.10	Estudos de interferentes para o <i>p</i> -Nitrofenol	64
4.11	Comparação com outros métodos.....	66
5	CONCLUSÕES	69
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	72

1 INTRODUÇÃO

1.1 Desenvolvimento de compósitos a partir de materiais de carbono e sua aplicação em eletroanálise

Nas últimas décadas, materiais de carbono têm sido amplamente utilizados para o desenvolvimento e construção de dispositivos eletroquímicos, devido a sua versatilidade, estabilidade química e atividade eletrocatalítica para uma variedade de reações de oxirredução (CHEN; LI; CHEN, 2010), com consequentes aplicações em diferentes áreas da química como catálise heterogênea, baterias e sensores eletroquímicos (TAYLOR; USLU; OZKAN, 2007). Estes materiais possuem diferentes formas alotrópicas (grafite, diamante, nanotubos de carbono e fulereno) que diferem pela hibridização dos carbonos e geometria, conferindo a estes materiais propriedades químicas únicas (MCCREERY, 2008), conforme mostrados na Figura 1.

Figura 1 – Formas alotrópicas mais conhecidas do carbono: a) diamante com hibridação sp^3 , b) grafite com hibridação sp^2 , c) fulereno-60, d) fulereno-70, e) nanotubos de carbono.

Fonte: (SALES, 2013)

O grafite, alotrópo mais comum e com maior ocorrência destes materiais de carbono, possui uma estrutura cristalina composta por camadas, sendo cada estrutura parecida com uma “colmeia de abelhas”, com distância de ligação de $1,42 \times 10^{-10}$ m entre os átomos de carbono mais próximos e distância entre as lamelas de $3,34 \times 10^{-10}$ m (SALES, 2013).

Levando em consideração a estrutura eletrônica de bandas, considera-se que o grafite apresenta os átomos de carbono hibridizados em sp^2 , na qual o átomo de carbono faz três fortes ligações no plano e uma ligação fraca originada pelos orbitais perpendiculares ao plano. Diferentemente do diamante, o grafite é um condutor elétrico devido à presença de elétrons π em sua estrutura eletrônica (PETER; FEITOSA, 2009). Por conta disto possui aplicações eletrônicas, como em eletrodos e baterias.

Na literatura são reportadas diversas estratégias para preparação de sensores utilizando esses materiais à base de carbono tais como, carbono vítreo (ZAVAZALOVA *et al.*, 2015), fibra de carbono (ALMEIDA; COUTO; FERREIRA, 2019), nanotubo de carbono (VALLE *et al.*, 2005), diamante (FARIA; GOMES, 2006) e várias formas de grafite (como por exemplo: grafeno, grafite pirolítico e grafite natural cristalina) (MCCREERY, 2008). No caso específico do grafite, este pode ser usado na preparação de materiais compósitos aglutinados por polímeros (CERVINI, 2008), parafinas (MENDONÇA; FLUMINENSE; BUZZETTI, 2016) e óleos minerais (ADAMS. N .RAFLPH, 1958), dando origem aos compósitos de pasta de carbono.

O primeiro eletrodo de pasta de carbono (*CPE*, do inglês, *carbon paste electrode*) foi desenvolvido por Adams, e ocorreu quando este tentava preparar um eletrodo gotejante de grafite para ser utilizado em potenciais positivos, onde o mercúrio metálico apresenta oxidação e que tornava o eletrodo impróprio para determinadas aplicações (ADAMS. N .RAFLPH, 1958). Desde então a proposta sofreu um expressivo desenvolvimento e o CPE tornou-se um dos sensores mais empregados para determinação de compostos eletroativos em solução. Isso devido a várias vantagens que o mesmo proporciona tais como: baixo custo comparado com os eletrodos metálicos, baixa corrente de fundo (comparada a eletrodos sólidos de grafite ou metal nobre), baixo ruído, ampla faixa de potencial de trabalho e a superfície renovável com procedimentos simplificados de polimento (FRANZOI *et al.*, 2011).

O CPE consiste de duas fases: uma fase de carbono eletroquimicamente ativa, usualmente, grafite e outra inerte (não condutora), o material aglutinante. Entretanto, o material condutor deve ter uma distribuição de tamanho uniforme, baixa capacidade de adsorção de impurezas eletroativas, e alta pureza química, o que ressalta a relevância da realização de um pré-tratamento químico antes da elaboração do compósito.

A função primária dos aglutinantes é de preenchimento dos espaços entre as partículas de carbono, formando uma pasta compacta, porém altamente manipulável, que

possibilita sua fixação em suportes de eletrodos apropriados. Ainda, os aglutinantes devem ser quimicamente inertes, imiscíveis em soluções aquosas, possuir baixa volatilidade e alta viscosidade, além de elevada pureza (“Artigo”, 2003). Atendendo às características mencionadas anteriormente, o óleo mineral (nujol) é um aglutinante amplamente utilizado na confecção de pastas de carbono com aplicação em eletroanálise.

A fixação do CPE pode ser realizada numa haste de Teflon perfurado (ALMEIDA; GIANNETTI, 2002), tudo de vidro (OJANI *et al.*, 2013) ou uma seringa de polietileno (YANG, J. K.; HA, K. S.; BAEK, H. S.; LEE, S. S.; SEO, 2004) na qual o contato elétrico é feito através de um fio condutor. Os CPE à base de grafite – nujol oferecem a rapidez e a simplicidade do processo de preparação, aliada à possibilidade de renovação da superfície de maneira simples e rápida, dispensando o uso de abrasivos.

Além destas características, ainda há possibilidade de incorporação de diferentes substâncias durante a preparação da pasta (no caso de eletrodos de pasta de carbono modificados) (RODRIGUEZ-MENDEZ, 2011), diferentemente do que ocorre com sensores sólidos convencionais (por exemplo, eletrodo carbono vítreo) em que a modificação ocorre apenas na superfície (FRANZOI *et al.*, 2011), conferindo uma reprodutibilidade maior de superfícies modificadas.

1.2 Eletrodos de pasta de carbono modificados com aplicação em eletroanálise

Com o avanço das pesquisas em eletroanálise, estudos têm sido realizados com o objetivo principal de se obter novos sensores com desempenho analítico superior para aplicação na determinação de analitos de interesse. Dessa forma, o uso de modificadores ganham destaque na comunidade científica, sendo escolhidos de acordo com a necessidade de aplicação. Dentre os modificadores reportados na literatura utilizados no desenvolvimento de sensores à base de pasta de carbono, os nanomateriais, metálicos ou não, são comumente aplicados em virtude do aumento de desempenho, efeito catalítico, promove a sensibilidade, seletividade e estabilidade proporcionados pela incorporação do nanomaterial na pasta de carbono. A Tabela 1 relaciona alguns trabalhos na literatura que envolvem a incorporação de nanomateriais em eletrodos de pasta de carbono.

Tabela 1 – Analitos determinados com CPE, os seus modificadores e os respectivos LOD encontrados

CPE modificado com	Analito	Amostra	LOD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Referência
Nanopartículas de platina	Íon cobre	Sulfactante TritonX-100	$1,6 \times 10^{-2}$	(YOON <i>et al.</i> , 2007)
Nanofibra de carbono e nanopartículas de paládio	Dopamina	Medicamento injetável	$2,0 \times 10^{-1}$	(HUANG <i>et al.</i> , 2008)
	Ácido úrico		$7,0 \times 10^{-1}$	
	Ácido ascórbico	Urina	$1,5 \times 10^{-1}$	
Nanopartículas de óxido de titânio	Ácido gálico	Tampão fosfato pH 1,7	$9,4 \times 10^{-1}$	(TASHKHOURI AN; NAMI; HASHEMNIA, 2013)
Nanopartículas de ouro	Eugenol	Águas de rosas residuais	2,0	(AFZALI <i>et al.</i> , 2014)
Nanopartículas de óxido de zinco e paládio	Etanol	Células de sensores de etanol	20,3	(TAVAKOLIAN <i>et al.</i> , 2016)
RGO/CuFe ₂ O ₄ ^(a)	Peróxido de hidrogênio	Biológica e farmacêutica	$6,4 \times 10^{-2}$	(BENVIDI <i>et al.</i> , 2017)
Nanotubos de carbono	Cloridrato de fenilefrina	Injeção, colírio e spray nasal	$3,7 \times 10^{-1}$	(ZHOU; ZHAI; PAN, 2018)
AuNPs-PFR ^(b)	5-fluorouracilo	Formulação farmacêutica	$6,6 \times 10^{-1}$	(LIMA <i>et al.</i> , 2018)

^(a) Óxido de grafeno reduzido/ ferrita de cobre.

^(b) Porfirana/nanopartículas de ouro.

Nanomateriais são compostos que apresentam uma de suas dimensões compreendidas entre 1 e 100 nanômetros. Quando comparados ao mesmo material na forma *bulk*, estes apresentam distintas características como condutividade elétrica e térmica,

força mecânica (BACCARIN, 2016). Essas propriedades são devidas á escala nanométrica, o que permite suas aplicações no mais diversos campos da ciência como eletrônica óptica, magnética, bioquímica e eletroquímica, bem como o desenvolvimento de novos sensores eletroquímicos. A importância da utilização destes materiais de escala nanométrica para o desenvolvimento de eletrodos, é que os mesmos apresentam propriedades elétricas e catalíticas interessantes que podem melhorar o desempenho do sensor eletroquímico. Dentre eles estão o grafeno e as nanopartículas de paládio que serão abordados posteriormente.

1.3 Grafeno, óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO)

O grafeno consiste em uma folha plana de átomos de carbono com hibridização sp^2 densamente compactada, com espessura de um átomo e reunida em uma estrutura cristalina hexagonal. Este material possui mobilidade de carga de elétrons cerca de $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à temperatura ambiente e uma resistividade de cerca de $\sim 10^{-6} \Omega \text{ cm}$, o que o torna um dos melhores condutores elétricos existentes. Devido as suas propriedades mecânicas, térmicas, eletrônicas, eletroquímicas e ópticas (GARAJ *et al.*, 2010; GEIM, 2009; GEIM, A. K. AND NOVOSELOV, 2007; RAIMOND *et al.*, 2004) este material é considerado multifuncional sendo utilizado em diversos campos tais como: armazenamento de energia, eletrônica, purificação descontaminação, petróleo e gás, catálise, filmes finos sensores e biossensores, materiais compósitos (WEHLE, G. H.; HORST, D. J.; DUVOISIM, C. A.; VIERIA, 2018).

O óxido de grafeno (do inglês - *graphene oxide* - GO) é um material bidimensional, descrito como uma folha de grafeno com vários grupos funcionais oxigenados ligados covalentemente na sua superfície, os quais são responsáveis pela hidrofiliabilidade do material (PERROZZI; PREZIOSO; OTTAVIANO, 2015). Este substrato alternativo de carbono pode servir como material suporte para estabilizar metais de transição devido à sua alta área superficial, biocompatibilidade e capacidade de eficiente adsorção de metais (PYUN, 2011; XU; WANG; ZHU, 2008).

As vantagens da utilização de óxido de grafeno, que pode ser produzido usando grafite como matéria-prima com custos reduzidos em relação ao grafeno, envolvem a facilidade de ser disperso em água e outros solventes orgânicos, além de sua dispersão em diferentes matrizes poliméricas formando nanocompósitos, efeitos decorrentes da presença de grupos funcionais de oxigênio (RAY, 2014).

Em contrapartida, o óxido de grafeno tem baixa condutividade elétrica devido ao rompimento de suas redes de ligações sp^2 por grupos funcionais de oxigênio. Assim, a baixa condutividade elétrica pode limitar uso em aplicações elétricas ou eletroquímicas como supercapacitores (YUSHENG.YANG.;, 2011; ZHU et al., 2011) e sensores (GILMORE *et al.*, 2008). Para recuperar a sua condutividade elétrica, a maioria dos grupos funcionais de oxigênios deve ser removida, obtendo-se assim o óxido de grafeno reduzido (do inglês - *reduced graphene oxide* rGO). Entretanto, a hidrofobicidade originada pela reestruturação da rede de ligações sp^2 dificulta a dispersão do mesmo em solução aquosa na sua tendência em formar agregados. Na Figura 2 apresenta a estrutura simplificada de uma única camada de grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.

Figura 2 - Estrutura simplificada de (a) grafeno, (b) de óxido de grafeno (GO) e (c) de óxido de grafeno reduzido (rGO).

Fonte: Própria

Alguns estudos encontrados na literatura reportam que o GO é um material promissor para o desenvolvimento de catalisadores metálicos imobilizados, como por exemplo, o paládio (Pd) (HECK *et al.*, 2011; TRZECIAK *et al.*, 2019; VEISI, HOJAT; NAJIBEH, 2017). No entanto, o uso de GO como suporte para imobilização desse metal de

transição pode levar à lixiviação significativa do mesmo devido à fraca quelação das folhas de GO (YANG *et al.*, 2013). Por conta disto, alguns trabalhos reportado na literatura utilizam GO ou rGO incorporado na matriz polimérica para melhorar a estabilidade e a absorção de metais e, portanto, a lixiviação de metais é reduzida (POURJAVADI *et al.*, 2016; VILIAN *et al.*, 2017).

1.4 Nanopartículas de paládio (PdNPs)

Nos últimos anos a modificação de CPE por nanopartículas metálicas tem despertado grande interesse devido às propriedades eletrônicas, ópticas, magnéticas e catalíticas que são diferentes do metal em macro escala (KOMSIYSKA; STAIKOV, 2008). A alta atividade cinética das nanopartículas metálicas está relacionada à sua pequena dimensão (especialmente as partículas com diâmetro de 1 - 100 nm), promovendo maior interação com o substrato (FRANZOI *et al.*, 2011). A literatura reporta diversas metodologias envolvidas para sintetizar nanopartículas metálicas, incluindo métodos químicos e físicos. Dentro da categoria química tem-se a decomposição térmica, hidrólise, fotoquímica, co-precipitação e a redução química e a categoria física inclui-se deposição de vapor, ablação por laser e moagem (SILVA, 2015).

A redução química é o processo mais utilizado para produção das nanopartículas (NPs). Processa-se em solução, na presença de um sal metálico e um agente de capsulagem (capping agents) que atua como estabilizador, evitando a aglomeração e o crescimento descontrolado das NPs (GULATI; SACHDEVA; BHASIN, 2018; TAURAN *et al.*, 2013).

Para controlar o tamanho e melhorar a distribuição dessas NPs alguns trabalhos reportados na literatura utilizam as matrizes poliméricas como suporte das mesmas (STRZELEC *et al.*, 2011). As nanopartículas de paládio (PdNPs) apresentam propriedades semelhantes a rutênio, platina, ródio, ósmio e irídio, sendo vistas como eletrocatalisadores ideais devido à área superficial aumentada em conjunto com as propriedades específicas do paládio (capacidade de adsorver grandes volumes de hidrogênio e atividade catalítica em reação de acoplamento) (CAMPBELL; COMPTON, 2010).

No entanto, a eficiência do processo catalítico é fortemente dependente da morfologia, tamanho, e distribuição das nanoestruturas do paládio está diretamente relacionada às condições empregadas no método de preparação, tais como: a natureza do

precursor metálico e do suporte, os agentes empregados, os tratamentos térmicos realizados e as interações entre eles, entre outras variáveis envolvidas na síntese. A maioria dos trabalhos reportados na literatura que utilizam essas matrizes poliméricas tem o foco na produção de catalisadores heterogêneos (MURAVIEV, 2005; STRZELEC *et al.*, 2011; YAMADA; SARKAR; UOZUMI, 2012).

Um exemplo de trabalho envolvendo nanopartículas de paládio e matriz polimérica é o trabalho de POURJAVADI *et al.*, 2016 no qual foi sintetizado um compósito GO/P(Im-IL)/Pd, neste sistema catalítico, GO é aprisionado na matriz de poli (imidazol/imidazólio) reticulada e as PdNPs foram absorvidas por complexação com anéis de imidazol nas cadeias de copolímero. Como consequência desta complexação, pode ocorrer aumento na atividade catalítica e também evitar a lixiviação de metais e sua aglomeração em meio aquoso. Além disso, a estrutura multicamadas do compósito e a presença de GO (devido à maior área de superfície) aumentarão os níveis de carga de nanopartículas de paládio. Uma característica importante do material contendo PdNPs é a formação de pré-óxidos que inicia num processo designado por formação incipiente de pré-oxidação monocamada que ocorre a potenciais significativamente mais negativos que o potencial exigido para iniciar a formação da monocamada de óxidos convencionais (T.CHERCHIEC.MAYERW.J.LORENZ, 1982).

As vantagens destes catalisadores de paládio suportados na matriz polimérica de imidazol são a facilidade de manuseamento, mínimo de resíduos dos produtos e reutilização do catalisador, o que minimiza os custos de produção. Neste contexto, com o objetivo de desenvolver uma metodologia analítica sensível e de baixo custo para análise de efluentes têxtil, propôs-se modificar o eletrodo de pasta de carbono com este compósito formado por GO/PVI/PdNPs, visando explorar as propriedades supracitadas de um sensor eletroquímico.

1.5 Uso de GO/PVI/PdNPs como modificador em eletrodos de pasta de carbono (CPE) com aplicações em efluentes têxteis

Uma das motivações para uso de GO/PVI/PdNPs como modificador de CPE neste trabalho é explorar as potencialidades deste compósito na determinação de moléculas que apresentam grupos nitro, uma vez que o paládio apresenta boa interação e atua catalisando reações de redução eletroquímica (POURJAVADI *et al.*, 2016; SOUZA *et al.*, 2015; YAMADA; SARKAR; UOZUMI, 2012). Além da interação específica com o grupo nitro, a modificação de CPE com o compósito pode apresentar vantagens como o aumento no transporte de massa, diminuição da razão sinal/ruído, baixa resistência interna, aumento da

atividade catalítica e aumento da área superficial efetiva. Além disto, com o material formado por GO/PVI/PdPNs é fácil ser incorporado em CPE à base de grafite e óleo mineral, por apresentar boa condutividade elétrica, pode ser aplicado como base para preparação da pasta de carbono.

A atividade das nanoestruturas de paládio na catálise de reações de redução de grupos nitrogenados é estabelecida pela existência de uma interação específica entre os grupos nitrogenados e o paládio (POURJAVADI *et al.*, 2016; SOUZA *et al.*, 2015; VILIAN *et al.*, 2017), sendo este, portanto, um material interessante para o desenvolvimento de um CPE modificado para detecção de moléculas apresentando tal função orgânica.

Nos últimos anos a poluição de reservatórios de água, dos solos e da atmosfera, por substâncias químicas derivadas de processos industriais constitui um problema muito grave ao meio ambiente, devido à finitude dos recursos do planeta. Os compostos nitrofenólicos, frequentemente associados à doenças como câncer (GUO; WANG; ZHOU, 2004), são comumente encontrados em rejeitos de indústrias (GUERRA, 2001, FANG, 1997, BUSCA *et al.*, 2008), com destaque as indústrias têxteis, estas por utilizarem grandes quantidades de água, produtos químicos e corantes ao longo do processo produtivo, contendo carga orgânica elevada, cor acentuada e compostos tóxicos como é o caso dos nitrofenóis.

A liberação destes efluentes diretamente nos corpos de água pode dar origem à instabilidade ecológica grave, uma vez que a presença de cor impede a passagem da luz do sol, evitando assim a fotossíntese das plantas aquáticas, que por sua vez leva ao esgotamento do oxigênio dissolvido. Além disso, a mera presença de substâncias tóxicas em corpos de água pode causar a morte de vários seres vivos (VERMA *et al.*, 2012; ZAHRIM, TIZAOU E HILAL, 2011).

1.5.1 *p* – Nitrofenol (*p*-NP)

O *p*-nitrofenol ($C_6H_5NO_3$), também denominado 4-nitrofenol (Figura 2), é um sólido de cor amarelada, com pouco odor que apresenta a solubilidade de 16 g L^{-1} em água a 25°C . O composto existe no meio ambiente em decorrência, exclusivamente, da atividade humana, devido ao uso de explosivos, produtos farmacêuticos, pesticidas e corantes (XIE; WANG, 2016). O *p*-NP apresenta alta toxicidade ao ser assimilado pelas vias aéreas, pele ou sistema digestivo, podendo ocasionar câncer de fígado, rins, leucemia e danos ao sistema nervoso central.

Além disso, o *p*-NP pode afetar o sabor e o odor da água potável mesmo em concentração baixa. Dessa forma, tanto a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) quanto a União Europeia (UE) incluíram o *p*-nitrofenol na sua lista de poluentes prioritários (EPA, 2008; KEITH, 1979) tanto para o meio aquático quanto para o meio atmosférico. No Brasil, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) é o órgão responsável por regular os poluentes e suas concentrações nas águas de rejeito. A Resolução 357 do CONAMA de 17/3/2005 (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), 2011), dispõe sobre a classificação de corpos de água de diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. De acordo com este órgão os efluentes de quaisquer fontes poluidoras somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente em corpos de água se apresentarem concentrações máxima de fenóis totais de 0,5 mg L⁻¹. Na Tabela 2 se apresentam os fenóis incluídos na lista de poluentes prioritários. Neste contexto, sua quantificação é de grande relevância devido à alta toxicidade e persistência no meio ambiente. A Figura Representação do estrutural do *p*-nitrofenol.

Tabela 2 - Principais poluentes fenólicos

Grupos	Compostos fenólicos
Cloro-fenóis	2-cloro-fenol; 2,4-dicloro-fenol; 2,4,5-tricloro-fenol; pentacloro-fenol
Cresóis	2-metil-fenol; 3-metil-fenol; 4-metil-fenol; 2,4-dimetil-fenol
Nitro-fenóis	2-nitro-fenol; 4-nitro-fenol; 2,4-dinitro-fenol
Polifuncionais	4-cloro-3-metil-fenol; 2-metil-4,6-dinitro-fenol; 2-sec-butil-4,6-dinitro-fenol

Fonte: Adaptado de (RODRIGUES *et al.*, 2010).

Figura 3 – Representação estrutural do *p*-nitrofenol.

1.6 Métodos analíticos para determinação de *p*-nitrofenol em águas

De maneira geral, as metodologias sugeridas na literatura para identificação e quantificação de compostos nitrofenólicos, incluindo o *p*-nitrofenol abrangem principalmente as técnicas de cromatografia gasosa (CHEN *et al.*, 2006), cromatografia líquida de alta eficiência (KARAOVÁ; BAREK; SCHWARZOVÁ-PECKOVÁ, 2016), eletroforese capilar (WEI; YIN; HE, 2008) e análise espectrofotométrica (TOPÇU; SEZGINTÜRK; DINÇKAYA, 2004). Entretanto, esses métodos, envolvem um pré-tratamento complicado da amostra como a separação, extração e adsorção, além disso, geralmente consomem tempo e precisam de muitos solventes tóxicos e como consequência gera muito resíduo, e dificilmente podem ser aplicados ao monitoramento contínuo de *p*-nitrofenol, além de serem mais custosos (RAJESH *et al.*, 2005).

Os métodos eletroanalíticos baseados em medidas de propriedades elétricas (como corrente, potencial, resistência e quantidade de carga elétrica), têm sido empregados na determinação de diversos analitos. Os métodos eletroanalíticos apresentam diversas vantagens comparativamente a outros métodos analíticos, destacando-se a alta sensibilidade, reprodutibilidade dos sinais analíticos, maior rapidez nas análises, baixo custo exigido para instrumentação, menor consumo de solvente. Neste contexto, os eletrodos de pasta de carbono modificados ganharam novos espaços nas diversas áreas de pesquisas.

Desta forma vários trabalhos vêm sendo publicados na literatura, em que os autores relatam diferentes tipos de eletrodos utilizados na quantificação de espécies eletroativas. Na Tabela 3 estão reportados alguns trabalhos encontrados na literatura utilizando diferentes métodos para quantificar o *p*-nitrofenol, o limite de detecção encontrado (LOD) e a matriz analisada.

Tabela 3 – Métodos analíticos para a determinação do *p*-nitrofenol

Método	LOD/ $\mu\text{mol L}^{-1}$	Matriz	Referência
TLC ^(a) e HPLC	$0,7 - 1,3 \times 10^{-2}$	Solução aquosa	(SUKHANOV et al., 2017)
HPLC ^(b)	1,5	Acetato	(KARAOVÁ; BAREK; SCHWARZOVÁ-PECKOVÁ, 2016)
GC-PND e GC-MS ^(c)	$1,8 \times 10^{-3}$	Diazometano	(NICK; SCHIJLER, 1992)
Voltametria cíclica (CV)	$2,0 \times 10^{-1}$	Água de torneira	(SAADATI et al., 2018)
Voltametria de pulso diferencial (DPV)	$1,2 \times 10^{-3}$	Água de torneira	(IKHSAN; RAMESHKUMAR; HUANG, 2016)
	$5,2 \times 10^{-2}$	Água	(ZHANG et al., 2017)
Voltametria derivativa	8,0	Água residual e torneira	(CHU; HAN; ZHANG, 2011)
	$3,0 \times 10^{-2}$	Água de rio, nascente, lago e esgoto doméstico	(DENG et al., 2012)
Voltametria de onda quadrada (SWV)	$8,0 \times 10^{-3}$	Água do rio	(MHAMMEDI et al., 2009)
	$9,3 \times 10^{-1}$	Tampão fosfato pH 7,2	(SHAHID; RAMESHKUMAR; MING, 2015)
Amperometria	$1,0 \times 10^{-2}$	-	(GU et al., 2010)

^(a) Cromatografia em camada delgada.

^(b) cromatografia líquida de alta eficiência.

^(c) cromatografia gasosa acoplada à detecção de espectroscopia de massa.

Nesse contexto, a associação dos nanomateriais de carbono no caso (GO) com as PdNPs complexadas na matriz polimérica PVI demonstra ser promissora na modificação de CPEs para o desenvolvimento de um método eletroanalítico que seja sensível e reprodutível para a determinação do *p*-NP e que possa ser aplicado a amostras de efluentes têxteis.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de compósitos a base de óxido de grafeno/poli(vinilimidazol)/nanopartículas de paládio para o desenvolvimento de eletrodos de pasta de carbono com aplicação na determinação voltamétrica de *p*-nitrofenol em efluentes têxteis. Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- ❖ Sintetizar o GO/PVI, complexar com nanopartículas de paládio e caracterizar o material formado usando Microscopia Eletrônica de Transmissão (*TEM do inglês Transmission Electronic microscopy*) acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (*EDS do inglês Dispersive Energy Spectroscopy*).
- ❖ Preparar o compósito a base de pasta de carbono modificada com GO/PVI/PdNPs e caracterizar o mesmo já disposto na forma de eletrodo usando de técnicas voltamétricas.
- ❖ Avaliar e escolher a melhor proporção do modificador GO/PVI/PdNPs nos eletrodos desenvolvidos entre os componentes do compósito.
- ❖ Desenvolver um método eletroanalítico utilizando o eletrodo proposto para a quantificação de *p*-nitrofenol em amostras de efluentes têxteis sintéticos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de pureza analítica (PA). Na Tabela 4 são apresentados os reagentes utilizados na etapa da síntese do material GO/PVI/PdNPs, no procedimento de montagem dos eletrodos de trabalho, no tratamento do grafite, no preparo do eletrólito suporte e analito. Para a preparação das soluções foi utilizada uma balança analítica da marca Sartorius modelo BP121s.

Tabela 4 - Reagentes utilizados e a procedência dos mesmos

Reagentes	Procedência
<i>para</i> -Nitrofenol	Scherin G. Berlin ®
Etanol	Synth ®
Ferrocianeto de potássio	Mallinckrodt ®
Fosfato de sódio dibásico anhidro	Baker ®
Fosfato de sódio	Synth ®
Fosfato de potássio monobásico	Baker ®
Hidróxido de sódio	Synthr ®
Ácido clorídrico	Panreac ®
Óxido de grafeno	Aldrich ®
1-vinilimidazol	Sigma ®
2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN)	Acros ®
Cloreto de paládio	Sigma-Aldrich ®
Metanol	Panreac ®
Cloreto de potássio	Spectrum ®
Borohidreto de sódio	Merck ®

Reagentes	Procedência
Grafite	Aldrich ®
Óleo mineral nujol	Sigma-Aldrich ®
Benzoato de sódio	Mallinckrodt ®
Acetato de sódio	Merck-KGaA ®
Nitrato de amônio	Vetec ®
Cloreto de sódio	Merck-KGaA ®
Cloreto de magnésio hexa-hidratado	Merck-KGaA ®
Cloreto de cálcio desidratado	Barker ®
Tri-hidrato de fosfato de potássio dibásico	Barker ®

Tabela 5 - Corantes e suas Procedências

Corantes	Procedência
α -Nitroso- β -naftol	Merck ®
Índigo carmim	Merck ®
Alizarina	Merck ®
Piridil-Azo-Naftol	Vetec ®

3.2 Síntese do material modificador composto por GO/PVI/PdNPs.

A síntese do material modificador GO/PVI/PdNPs foi realizada adaptando-se o procedimento descrito por (POURJAVADI *et al.*, 2016), a mesma foi dividida em 3 etapas:

- 1) Síntese de PVI sobre as folhas de GO, seção 3.2.1
- 2) Imobilização de paládio (II) sobre o suporte polimérico (GO/PVI), seção 3.2.2
- 3) Redução dos íons paládio (II) a paládio (0) imobilizado no suporte polimérico, seção 3.2.3

3.2.1 Síntese poli(vinilimidazol) sobre as folhas de óxido de grafeno (GO/PVI)

Para a síntese do poli(vinilimidazol) sobre a superfície das folhas de óxido de grafeno, utilizou-se o GO comercial da marca Sigma-Aldrich (15-20 folhas, 4 a 10% oxidado nas extremidades). Inicialmente, uma massa de 0,2 g de óxido de grafeno foi pesada e transferida a um balão de fundo redondo de volume de 100 mL. Em seguida, o material foi suspenso em 20 mL de metanol e colocado em ultrassom por 20 minutos, promovendo sua dispersão e esfoliação. Posteriormente, adicionou-se 1,92 mL do monômero 1-vinilimidazol na mistura e purgando a solução com N₂ por 20 minutos para remoção de O₂. À mistura anterior, adicionou-se 0,067 g de 2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN) como iniciador de polimerização radicalar. Após a mistura dos componentes o balão foi acoplado a um condensador e colocado em banho de óleo a 70 °C durante 18 h sob agitação conforme descrito por POURJAVADI *et al.*, 2016. Terminando este tempo, o material formado foi resfriado até atingir a temperatura de 25 °C. Conforme apresentado no Esquema 1.

Esquema 1- Síntese do PVI sobre as folhas de GO.

Fonte: Própria autoria.

3.2.2 Imobilização do paládio(II) sobre o suporte polimérico (GO/PVI)

Em seguida preparou-se a solução de tetraclore paladato de potássio (K₂PdCl₄), pesou-se 0,80 g do sal percussor cloreto de paládio (PdCl₂) e adicionou-se na solução de cloreto de potássio (KCl 2 g em 40 mL de água destilada). A mistura foi agitada à

temperatura de 25 °C por 30 minutos até que ocorresse a solubilização do sal e a formação do K_2PdCl_4 . A formação do K_2PdCl_4 foi observada visualmente pela mudança de coloração da solução alaranjada para marrom. Tendo em vista a capacidade do grupo imidazol de coordenar íons metálicos ($PdCl_4^{2-}$), a solução de K_2PdCl_4 foi adicionada no balão da síntese do GO/PVI e mantida sobre agitação por 24 h a fim de adsorver os íons Pd (II) na superfície do GO/PVI adaptado de POURJAVADI *et al.*, 2016. Conforme demonstrado no esquema 2.

Esquema 2 - Formação de K_2PdCl_4 e complexação dos os íons Pd (II) no suporte GO/PVI.

Fonte: Própria autoria.

3.2.3 Redução química dos íons Pd(II) a Pd(0) e formação do compósito (GO/PVI/PdNp)

Após 24 h, o composto GO/PVI/Pd(II) foi separado por centrifugação e lavado com água para remover os íons metálicos adsorvidos fisicamente da superfície de suporte. Em seguida, preparou-se uma solução de borohidreto de sódio ($NaBH_4$) adicionando 0,80 g de $NaBH_4$ em 40 mL de água destilada. Posteriormente esta solução foi adicionada no béquer contendo o GO/PVI/Pd(II) a fim de reduzir os íons paládio(II) a paládio(0). A mistura foi agitada à temperatura ambiente por 2 h. Por fim, o produto formado (GO/PVI/PdNPs) foi separado por centrifugação e lavado com metanol e posteriormente foi seco a vácuo a 50°C adaptado de POURJAVADI *et al.*, 2016. Conforme apresentado no Esquema 3.

Esquema 3 - Formação do material GO/PVI/PdNPs.

Fonte: Própria autoria.

O Esquema 4 apresenta um panorama geral na forma de esquema das reações químicas envolvidas durante o processo da síntese do material modificador (GO/PVI/PdNPs).

Esquema 4 – Mecanismo proposto para a formação do composto GO/PVI/PdNPs.

Fonte: Própria autoria.

3.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Para a caracterização do composto GO/PVI/PdNPs foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Transmissão com o microscópio JEM-2100 LaB₆ de 200 kV (JEOL), operado pelo *software* Digital Micrograph versão 3.01 (Gatan), com mapeamento da Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia (EDS).

3.4 Tratamento químico do grafite.

Para remover algumas impurezas do grafite, tal como grupos sulfurados e compostos orgânicos voláteis, 5 g de grafite foram dispersos em 100 mL de solução de HCl a 0,1 mol L⁻¹ sob agitação vigorosa por duas horas. O grafite tratado foi filtrado a vácuo e lavado com água deionizada e etanol para remoção do excesso de HCl. Por último, o grafite livre de HCl foi submetido a um tratamento térmico à 400 °C por uma hora, com posterior manutenção do material em uma estufa a 60 °C por 24 horas. O esquema de tratamento do grafite está ilustrado no Esquema 5.

Esquema 5 - Tratamento químico do grafite.

Fonte: Própria autoria.

3.5 Preparo das pastas de carbono e montagem do eletrodo

Os eletrodos de pasta de carbono modificados foram preparados pela mistura de pó de grafite, o compósito (GO/PVI/PdNPs) e óleo mineral nujol nas seguintes proporções em (massa/massa) conforme apresentado na Tabela 6, seguindo o procedimento descrito por BUORO *et al.*, (2013). Cada mistura foi homogeneizada até a formação da pasta, em seguida os eletrodos foram montados preenchendo seringas de 1,0 mL com as pastas e introduzindo uma haste de cobre para o contato elétrico externo, Esquema 6.

Esquema 6 - Preparação do GO/PVI/PdNPs-CPE.

Fonte: Própria autoria.

Tabela 6 - Valores das porcentagens em massa do modificador para o CPE e GO/PVI/PdNPs-CPE

Eletrodos	Compósito GO/PVI/PdNPs (%)	Grafite tratado (%)	Óleo mineral nujol (%)
CPE	0,0	66,7	33,3
GO/PVI/PdNPs-2,5%-CPE	2,5	64,2	33,3
GO/PVI/PdNPs-5%-CPE	5,0	61,7	33,3
GO/PVI/PdNPs-10%-CPE	10,0	56,7	33,3
GO/PVI/PdNPs-25%-CPE	25,0	41,7	33,3

3.6 Caracterização dos eletrodos de pasta de carbono (CPE)

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se de um potenciostato/galvanostato Micro Autolab type III (EcoChemie) acoplado ao microcomputador e com interface controlada pelo *software* NOVA 2.1.3 (Metrohm Autolab B.V.). Foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos: os eletrodos de trabalho (CPE e GO/PI/PdNPs-CPE) diâmetro interno de 4,0 mm, um contra eletrodo fio de platina (0,5 mm de diâmetro) e um eletrodo de referência de Ag/AgCl, KCl 3,0 mol L⁻¹, Figura 4. A renovação da superfície do eletrodo de trabalho de pasta de carbono foi feita pela remoção da superfície do mesmo por atrito em uma folha de papel sulfite. Para tratamento de dados foi utilizado o software Origin PRO versão 8.0 da OriginLab.

Os esquemas, por sua vez, foram feitos no software ChemSketch Freeware versão 12.0 da ACD.

Figura 4 - Imagem dos componentes da célula eletroquímica.

Fonte: Própria autoria.

3.7 Preparo da amostra de efluente de indústria têxtil sintética para análise de *p*-nitrofenol

O GO/PVI/PdNPs-10%-CPE foi aplicado na determinação de *p*-nitrofenol em amostra têxtil sintética. O preparo do efluente de indústria têxtil sintética foi baseado na proposta de YASEEN; SCHOLZ, (2018). Inicialmente pesou-se 0,042g de *p*-nitrofenol e adicionou-se no balão de 50 mL contendo amostra de efluente de têxtil sintético. Em seguida 42,5 μ L desta amostra foi adicionada na célula eletroquímica contendo 3,0 mL de solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH 6,0. A recuperação de *p*-NP na amostra têxtil sintética foi determinada por DPV, analisando oito amostras. Nenhum tratamento adicional da amostra foi feito. Foi utilizada a água destilada e temperatura 25 °C. A Tabela 7 apresenta a composição de amostra de efluente de indústria têxtil sintética apresentada por Yaseen e Scholz (2018).

Tabela 7 - Constituição da amostra de efluente de indústria têxtil sintética

Produtos químicos	Concentração/ g L⁻¹
Benzoato de sódio	0,1071
Acetato de sódio	0,2049
Nitrato de amônio	0,1761
Cloreto de sódio	0,007
Cloreto de magnésio hexa-hidratado	0,0034
Cloreto de cálcio desidratado	0,004
Tri-hidrato de fosfato de potássio dibásico	0,0367

4 RESULTADOS e DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do compósito (GO/PVI/PdNPs) por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) acoplada a EDS.

Para confirmar a eficácia da síntese das nanopartículas e sua presença no suporte GO/PVI, foi realizada a análise do material formado pela técnica da Microscopia Eletrônica de Transmissão acoplada à Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia (EDS). Os resultados obtidos para a morfologia, o tamanho e a distribuição das PdNPs estão apresentados na Figura 5 (A, B e C).

A Figura 5A mostra que as folhas de GO (folhas escuras) são aprisionadas na matriz polimérica (matriz cinza), com a presença de pequenos pontos escuros atribuídos às nanopartículas de paládio, sendo melhor visualizado com ampliação maior de imagem, Figura 5B. Além disso, pode-se observar que as pequenas PdNPs estão complexadas na matriz polimérica cinza e são aproximadamente esféricas, estando bem homogêneas e dispersas na matriz polimérica devido à prévia coordenação do precursor pelos anéis imidazólicos. O histograma de distribuição de tamanho (Figura 5D) estabelece um tamanho médio de (4 ± 2) nm de diâmetro para as PdNPs, com distribuição estreita, evidenciando um método eficiente de controle de tamanho para esse tipo de estrutura. O espectro de dispersão eletrônica confirma a presença de paládio na partícula observado por TEM. A presença de cobre (Cu) obtido no Espectro de dispersão eletrônica foi por causa do filme de suporte em grades de cobre estabilizada com carbono (carbon support film 200 mesh copper - grid) utilizado na análise da amostra.

Figura 5 - Imagens do material sintetizado obtida pela Microscopia Eletrônica de Transmissão com ampliação de: (A) 500 nm, (B) 100 nm, (C) 50 nm (D) histograma ilustrando a distribuição de tamanho das PdNPs referente à Figura C e (E) Espectro de dispersão eletrônica confirmando a presença de paládio nas partículas observados por TEM.

4.2 Estudo do comportamento eletroquímico do *p*-NP sobre o GO/PVI/PdNPs-CPE

O estudo do comportamento eletroquímico do *p*-NP foi avaliado utilizando a voltametria cíclica para o GO/PVI/PdNPs-10%-CPE. Os experimentos de voltametria cíclica (CV) foram realizados em meio de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ contendo 1,0 mmol L⁻¹ de *p*-NP com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.

A Figura 6 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para o *p*-NP 1,0 mmol L⁻¹ em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,1) realizadas com o GO/PVI/PdNPs-10%-CPE entre 1,2 V e -1,2 V (vs Ag/AgCl, KCl 3,0 mol L⁻¹) numa velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹. Nos voltamogramas cíclicos, foi observado um pico de redução bem definido (C₁) em -0,863V, associado à redução do grupo nitro.

Outros dois processos bem definidos (A₂ e C₂), aparecem em 0,13 V e 0,018 V respectivamente. Esses processos só aparecem quando o potencial de inversão atinge valores mais negativos do que -0,60 V. Além disto, o aparecimento do par redox (A₂ e C₂) é dependente da espécie formada no processo de redução c₁ (MORAIS, 2010). Também foi observado um pico de oxidação não muito bem definido (A₁) em 0,958 V, associado à oxidação do grupo fenol.

Observou-se que a realização de ciclos consecutivos, sem a limpeza da superfície do eletrodo, promove a diminuição da corrente de pico de A₁ pela metade, em virtude da adsorção da espécie hidroxilamina, produto de redução eletroquímica, na superfície do eletrodo. Em contrapartida, a corrente do pico do par A₂/C₂ redox aumenta, sendo este comportamento reportado na literatura (MORAIS, 2010).

Segundo o estudo realizado por (MORAIS, 2010) o aparecimento do par redox depende da redução do grupo nitro, para isso dez voltamogramas cíclicos foram obtidos em diferentes potenciais de inversão que variaram de -0,3 até -1,0V. A confirmação dessa dependência foi obtida realizando dez voltamogramas cíclicos sucessivos. Dessa forma, o comportamento eletroquímico obtido concorda com aquele descrito na literatura, e, portanto, o mecanismo de reação eletroquímica segue o mecanismo redox reportado em diversos trabalhos (BARMAN; CHANGMAI; JASIMUDDIN, 2017; IKHSAN; RAMESHKUMAR; HUANG, 2016; SAADATI *et al.*, 2018).

Assim, o mecanismo redox do *p*-NP na superfície do eletrodo se dá pela redução do grupo nitro da molécula *p*-NP, com subsequente formação da espécie hidroxilamina em uma

reação que envolve 4 prótons e 4 elétrons (MHAMMEDI et al., 2009; QUANGUO, 2019; XU; WANG; DING, 2013; ZHANG et al., 2017).

Figura 6 - Voltamogramas cíclicos obtidos com GO/PVI/PdNPs-10%-CPE em solução de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,1) contendo *p*-nitrofenol 1,0 mmol L⁻¹. Condições experimentais: velocidade de varredura 100 mV s⁻¹, E_i = 1,2 V, E₁ = -1,2 V e E_f = 1,2 V.

A partir dos resultados obtidos nos voltamogramas cíclicos, avaliou-se a influência da porcentagem do modificador GO/PVI/PdNPs no CPE sobre as intensidades das correntes de pico A₁ e C₁.

4.3 Influência da quantidade do modificador GO/PVI/PdNPs no CPE e a escolha do eletrodo de trabalho.

O efeito do compósito GO/PVI/PdNPs incorporado no eletrodo de pasta de carbono foi avaliado a fim de se obter a melhor proporção entre o grafite e o modificador. Para a preparação dos eletrodos utilizou-se a proporção 2:1 material condutor/aglutinante (massa/massa). Para CPE modificado utilizou-se as proporções de 2,5%, 5%, 10% e 25% (m m⁻¹) de GO/PVI/PdNPs em relação à massa de grafite, mantendo constante os 33,3% de óleo mineral nujol. A partir dos resultados obtidos nos voltamogramas de pulso diferencial

Figura 7A e B, foram observados dois picos de oxidação e um de redução para todos os eletrodos desenvolvidos, atribuídos a processos redox já discutidos na seção 4.2.

Para ambos os processos, a incorporação e o aumento da porcentagem de modificador na pasta de carbono promoveram um incremento nos valores de corrente de pico quando comparados ao eletrodo não modificado. Comparando-se os sinais eletroquímicos de oxidação e redução, o processo de redução do *p*-NP apresentava um pico mais bem definido, e com maiores incrementos nas correntes do pico quando comparados com o processo de oxidação em que se observa dois picos bem próximos com pouca resolução entre eles. Portanto, as potencialidades analíticas deste compósito foram avaliadas em função da resposta do eletrodo modificado para o processo de redução do *p*-NP.

Comparando os voltamogramas de pulso diferencial obtidos com CPE e GO/PVI/PdNPs-CPE, a proporção de 25% foi a que apresentou a maior intensidade de corrente e um pequeno deslocamento de potencial de pico valor mais negativo, embora os valores máximos de corrente de pico tenham a mesma intensidade quando o eletrodo foi modificado com 10% m/m do compósito. Dessa forma, o eletrodo modificado com 10% de GO/PVI/PdNPs foi o selecionado para as demais análises, uma vez que a quantidade de material modificador é substancialmente menor. O GO/PVI/PdNPs-10%-CPE apresentou um aumento de 2,1 vezes para as correntes de pico quando compara do com o CPE para a mesma concentração de *p*-NP. Como pode ser observado na Figura 8.

Figura 7 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com CPE e CPEs modificados com compósito GO/PVI/PdNPs nas proporções de 2,5%, 5%, 10% e 25% em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH 7,1 contendo 100 μmol L⁻¹ de *p*-NP, na ausência de O₂. Condições experimentais: degrau de potencial 2 mV, amplitude de pulso = 50 mV, tempo de modulação = 0,1 s, tempo entre os degraus = 0,4 s, velocidade de varredura (v) = 5 mV s⁻¹. A) oxidação 0,4 a 1,2 V (vs. Ag/AgCl, KCl 3,0 mol L⁻¹) e (B) redução -0,2 a -1,1 V (vs. Ag/AgCl, KCl 3,0 mol L⁻¹).

Figura 8 - Gráfico de corrente de pico como função da porcentagem do modificador GO/PVI/PdNPs.

4.4 Caracterização eletroquímica da superfície eletródica por cronocoulometria

Inicialmente, fez-se a caracterização eletroquímica do CPE e do GO/PVI/PdNPs-10%-CPE com a sonda eletroquímica $K_4[Fe(CN)_6]$ com o propósito de obter o valor de área eletroativa de cada um dos eletrodos por técnica cronocoulométrica, adaptando-se o procedimento descrito por (MATTIOLI *et al.*, 2019) .

Para o cálculo da área eletroativa dos eletrodos CPE e GO/PVI/PdNPs-10%-CPE, utilizou-se inicialmente a cronocoulometria de salto único que consiste na aplicação de um potencial e após determinado o tempo (T) aplica-se outro potencial por mais um determinado tempo. Durante todo esse período mede-se o valor da carga (Q) em função de tempo.

Em uma solução de $K_4Fe(CN)_6$ 1,0 mmol L^{-1} em KCl 0,5 mol L^{-1} com pH ajustado para 3 (com HCl), manteve-se inicialmente o eletrodo a um potencial aplicado de -0,25 V (vs. Ag/AgCl, KCl 3,0 mol L^{-1}) por 1 segundo, realizando-se, em seguida, um salto de potencial para + 0,75 V (vs. Ag/AgCl, KCl 3,0 mol L^{-1}) e aplicou por mais um segundo (Figura 9), repetidas estas condições em sextuplicata sem a limpeza da superfície do eletrodo.

Figura 9 - Cronocoulogramas obtidos para (A) CPE e (B) GO/PVI/PdNPs-10%-CPE.

Para o segundo pulso fez-se a regressão linear da carga (Q) pela raiz quadrada do tempo corrigido (tempo igual a 0 no momento do pulso τ) e obteve-se os valores do coeficiente angular dessa reta (Tabela 8). Com esses valores, pode-se aplicar à equação de Cottrell integrada (QUEIROZ *et al.*, 2008), (equação 3) para cálculo da área eletroativa com a finalidade de se estabelecer um comparativo com área geométrica calculada (0,126 cm²).

$$Q = \frac{2nFAD^{1/2}Ct^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (\text{Equação 1})$$

$$A = \frac{Q\pi^{1/2}}{2nFD^{1/2}Ct^{1/2}} \quad (\text{Equação 2})$$

$$A = \frac{\pi^{1/2}}{2nFD^{1/2}} \cdot (CA) \quad (\text{Equação 3})$$

Para:

A: área eletroativa [cm²]

Q: carga [C]

n: número de elétrons envolvidos (n = 1)

F: constante de Faraday (96.485 C mol⁻¹)

C: concentração de espécie (C = 1 x 10⁻⁶ mol cm⁻³)

D: coeficiente de difusão da espécie ($D = 6,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) (TOOM, STACKEBERG; PILGRAM; 1953)

(CA): coeficiente angular da reta [$\text{C s}^{-1/2}$]

Ambos os eletrodos modificado e não modificado apresentaram área eletroativa maior que a área geométrica, esperado para este tipo de eletrodo que apresenta uma rugosidade elevada, ainda que o eletrodo contenha 1/3 de material aglutinante não condutor, o que evidencia uma boa compactação da pasta preparada. O GO/PVI/PdNPs-10%-CPE por sua vez apresenta área eletroativa 2,3 vezes maior quando comparado com o CPE, o que pode ser explicado pela presença dos nanomateriais (GO e PdNPs) que apresentam elevada área superficial, e conseqüentemente, promovem um aumento no número de sítios ativos envolvidos na reação eletroquímica.

Tabela 8 - Valores do coeficiente angular e da área eletroativa calculada para CPE e (GO/PVI/PdPNs)-10%-CPE.

Coeficiente angular (CA) CPE	Área eletroativa CPE (cm^2)	Coeficiente angular (CA) GO/PVI/PdNPs-10%- CPE	Área eletroativa GO/PVI/PdNPs-10%- CPE
$3,56 \times 10^{-5}$	0,128	$7,57 \times 10^{-5}$	0,273
$3,58 \times 10^{-5}$	0,129	$8,07 \times 10^{-5}$	0,291
$3,58 \times 10^{-5}$	0,129	$7,52 \times 10^{-5}$	0,271
$3,58 \times 10^{-5}$	0,129	$8,69 \times 10^{-5}$	0,313
$3,58 \times 10^{-5}$	0,129	$9,06 \times 10^{-5}$	0,326
$3,58 \times 10^{-5}$	0,129	$9,01 \times 10^{-5}$	0,325
	Média: 0,129		Média: $0,30 \pm 0,02$

4.5 Efeito do pH na redução do *p*-NP por DPV utilizando o GO/PVI/PdNPs-10%-CPE

A fim de analisar a influência do pH na concentração hidrogeniônica na redução eletroquímica do *p*-NP $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ sobre o GO/PVI/PdNPs-10%-CPE, o pH de soluções aquosas contendo *p*-NP foi variado na faixa de 2,0 a 10,0 em solução de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, ainda que não haja a formação de tampão em alguns valores de pH apresentados na curva E_p vs pH, Figura 10A e 10B. A manutenção da solução de espécies de fosfato teve como objetivo principal evitar possíveis interações químicas outras espécies comumente utilizadas como soluções tampão e que poderiam interagir com o analito. Por exemplo, o tampão amoniacal, que é comumente utilizado, mas que pode atuar como nucleófilo em reações químicas acopladas (BUORO *et al.*, 2014).

Conforme pode ser observado na Figura 10A, a corrente de pico aumenta partir de pH 2,0 atingindo seu máximo em pH 6,0 e decresce a partir desse ponto. A partir desse valor de pH ocorre um decréscimo nos valores de corrente de pico. Pode-se observar ainda que conforme o pH aumenta, ocorre um deslocamento para valores de potencial mais negativo no potencial de pico de redução do *para*-nitrofenol. Uma competição entre íons H^+ e o analito pelo sítio ativo das nanopartículas de paládio pode justificar os menores valores de correntes de pico obtidos em meios mais ácidos. Conforme há o aumento do pH, a concentração de íons H^+ diminui, não havendo mais a competição entre as espécies. Em meios mais alcalinos, pode haver a passivação das nanopartículas de paládio pela formação de óxido de paládio II, diminuindo sua atividade catalítica.

No gráfico de E_{pc} vs pH, Figura 10B pode-se observar uma correlação linear entre o potencial de redução do *p*-NP com pH, cuja a equação da regressão linear obtida foi de

$E_{pc} = - 0,346 - 0,0553 \text{ V/pH}$ e indicando um mesmo número de prótons e elétrons envolvidos no processo. Por outro lado, a dependência de I_{pc} vs. pH mostrou que a corrente de pico tem um valor máximo em pH 6,0 diminuindo para ambas as direções, tanto para maior como para menores valores de pH. Este comportamento também foi observado em outros trabalhos encontrados na literatura para a redução do *p*-NP (MHAMMEDI *et al.*, 2009), e, portanto, todos os experimentos posteriores usando o GO/PVI/PdNPs-10%-CPE foram conduzidos em pH 6,0.

Figura 10 - (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com GO/PVI/PdNPs-10%-CPE com $E_i = -0,2 \text{ V vs. Ag/AgCl, KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $E_f = -1,3 \text{ V vs. Ag/AgCl, KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte em diferentes pH para o *p*-NP $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, na ausência de O_2 . Condições experimentais: degrau de potencial 2 mV , amplitude de pulso $= 0,05 \text{ V}$, tempo de modulação $= 0,1 \text{ s}$, tempo entre os degraus $= 0,4 \text{ s}$, velocidade de varredura (v) $= 5 \text{ mV s}^{-1}$. (B) Gráfico da relação linear entre a variação de pH vs. E_{pc} e curva de pH vs. I_{pc} , em meio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato contendo $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de *p*-NP.

A equação da regressão linear obtida foi: $E_{pc} = -0,346 - 0,0553 \text{ V/pH}$, $R^2 = 0,990$.

Ainda, utilizando-se dos voltamogramas obtidos, calculou-se o valor médio da largura do pico a meia altura ($w_{1/2}$), com objetivo de obter o número de elétrons envolvidos no processo segundo a Equação 4.

$$w_{1/2}^1 = 3,52 \frac{RT}{nF} \quad \text{Equação 4}$$

O valor médio de ($w_{1/2}$) obtido nos voltamogramas de pulso diferencial foi 82 mV, sugerindo o envolvimento de mais de 1 elétron no processo eletroquímico observado quando se compara com o valor teórico de 95 mV para transferência de 1 elétron. Pela equação 4, quanto menor o valor de $w_{1/2}$, maior o número de elétrons envolvidos.

O valor de $w_{1/2}$ sugere que há a transferência de dois elétrons em sequência, sendo o primeiro relacionado a redução monoeletrônica do analito para um intermediário radicalar, e o segundo a redução deste intermediário formado, cuja contribuição para a diminuição do valor de $w_{1/2}$ é menor por se tratar de um intermediário em baixas concentrações.

Com a finalidade de confirmar o número de elétrons envolvido no processo de redução de *p*-NP, utilizou-se a cronocoulometria. Durante todo esse período mede-se o valor da carga (Q) em função de tempo.

Em uma solução de *p*-NP 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} com pH 6,0, manteve-se inicialmente o eletrodo a um potencial aplicado de - 0,400 V a - 0,75 V (vs. Ag/AgCl, KCl 3,0 mol L^{-1}) por 1 segundo.

Para o segundo pulso fez-se a regressão linear da carga (Q) pela raiz quadrada do tempo corrigido (tempo igual a 0 no momento do pulso τ) e obteve-se os valores do coeficiente angular dessa reta. Com esses valores, pode-se aplicar à equação de Cottrell integrada (Equação 5) para cálculo do números de elétrons envolvidos no processo.

$$n = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2AFCD^{\frac{1}{2}}} \cdot (CA) \quad (5)$$

Para:

n: número de elétrons envolvidos

A: área geométrica (0,126 cm^2)

CA: coeficiente angular da reta de Q vs $t^{1/2}$ ($\text{C s}^{-1/2}$)

F: constante de Faraday (96.485 C mol^{-1})

C: concentração de espécie ($C = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$)

D: coeficiente de difusão do *p*-NP ($D = 18,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) (BARMAN; CHANGMAI; JASIMUDDIN, 2017)

Figura 11 - Cronocoulogramas obtidos com GO-PVI-PdNPs-10%-CPE para obtenção de números de elétrons na redução de *p*-NP. (A) Q vs t e (B) Q vs $t^{1/2}$.

A partir do resultado obtido na Figura 11B desconsiderou-se os primeiros pontos por conta da corrente capacitiva. A linearização da reta foi feita de 0,3 a 1 $s^{1/2}$, com o valor do coeficiente angular da reta $1,20 \times 10^{-4}$ foi possível calcular o número de elétrons com o valor

igual a 4,04, o que está de acordo com a literatura (BARMAN; CHANGMAI; JASIMUDDIN, 2017).

A partir do resultado obtido de número de elétrons envolvidos propôs-se o mecanismo de redução do *p*-NP em que a redução ocorra no grupo nitro da molécula com subsequente formação de uma hidroxilamina conforme apresentado no Esquema 1.

Esquema 7: Mecanismo de redução proposto de *p*-NP.

4.6 Efeito de velocidade de varredura de potencial sobre a resposta eletroquímica do *p*-NP utilizando o GO/PVI/PdNPs-10%-CPE

A Figura 12A mostra o efeito da velocidade de varredura (v) sobre o perfil voltamétrico do *p*-nitrofenol $500\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$, em tampão fosfato $0,1\text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,01) sobre o GO/PVI/PdNPs-10%-CPE. A influência da velocidade de varredura foi estudada num intervalo de 10 a 400 mV s^{-1} . Em todas as varreduras um pico de redução foi observado, sendo que para velocidades superiores a 200 mV s^{-1} o pico de redução apresentou menor definição. Os potenciais de redução apresentam deslocamento para valores mais negativos com aumento da velocidade de varredura, variando de $-0,664\text{ V}$ em 10 mV s^{-1} até $-0,835$ em 400 mV s^{-1} , fenômeno característico observados em processos irreversíveis.

A fim de avaliar o transporte de massa dominante no sistema construiu-se o gráfico de $\log(I_p)$ vs. $\log(v)$ (Figura 11B) e observou-se que a velocidade de varredura é linear com corrente de pico, indicando que o transporte de massa de *p*-NP para o eletrodo ocorre de maneira difusional sem a presença do processo adsorbtivo, com o valor do coeficiente angular de 0,56.

Figura 12 – A) Voltamogramas cíclicos obtidos com o GO/PVI/PdNPs-10%-CPE em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 6,01, contendo *p*-nitrofenol com concentração 0,5 mmol L⁻¹ na ausência de O₂. As velocidades de varredura utilizadas foram 10, 25, 50 , 75 , 100, 200 , 300 e 400 mV s⁻¹ e B) Curva de log (I_{pc}) vs. log (v).

4.7 Resposta analítica do *p*-nitrofenol

As Figuras 13(A) e (C) apresentam os voltamogramas de pulso diferencial na faixa de potencial de -0,2 a -0,9 V (vs. Ag/AgCl, KCl 3,0 mol L⁻¹) e as curvas analíticas (B) e (D) para *p*-nitrofenol utilizando o CPE e GO/PVI/PdPNs-10%-CPE, respectivamente, nas melhores condições experimentais estabelecidas, e em triplicata. Os parâmetros das curvas analíticas para os dois eletrodos (CPE e GO/PVI/PdPNs-10%-CPE) são mostrados na Tabela 9. Segundo dados da Agência nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), a correlação entre o ponto (R^2), obtida com o eletrodo modificado (0,997), satisfaz o valor imposto que é de ($R^2 > 0,99$). O limite de detecção (LOD), menor concentração do analito que pode ser detectada com razoável certeza para um dado método analítico (ANVISA, 2017), foi calculado através dos parâmetros da curva de calibração (Equação 6).

$$LOD = 3 \frac{\sigma}{S} \quad (6)$$

No qual “3” representa o fator numérico escolhido de acordo com nível de confiança exigido (neste caso 95%), “ σ ” representa o desvio do branco e “s” o valor da inclinação da curva de calibração (ANVISA, 2017). Os limites de quantificação (LOQ) foram calculados usando os parâmetros da curva de calibração, apenas substituindo o valor de 3 por 10 na equação do cálculo de LOD (Equação 7).

$$LOQ = 10 \frac{\sigma}{S} \quad (7)$$

A partir dos resultados obtidos da resposta analítica de *p*-nitrofenol com o eletrodo GO/PVI/PdPNs-10%-CPE apresenta limites de detecção e quantificação cerca de 7,5 vezes menores que um eletrodo de pasta de carbono sem modificação, e sensibilidade cerca de 2,56 vezes maior quando comparado com o CPE, mostrando que o compósito tem ótima aplicabilidade para determinação de *p*-NP. A Tabela 9 mostra os parâmetros da curva analítica obtidos para os dois eletrodos na determinação de *p*-nitrofenol. Ainda o eletrodo modificado apresenta uma resposta linear, com ajuste aceitável segundo as normas de regulação da Anvisa, critério este não atendido pelo CPE não modificado.

Figura 13 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com (A) CPE nas concentrações de *p*-NP de 50 a 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e (C) GO/PVI/PdNPs-10%-CPE nas concentrações de *p*-NP de 15 a 170 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} ; pH 6,01 na ausência de O_2 e suas respectivas Curva analítica (n = 3) para (B) CPE e (D) GO/PVI/PdNPs-10%- CPE. Condições experimentais da DPV: degrau de potencial = -2 mV, amplitudes de pulso = 0,05 V, tempo de modulação = 0,1 s, tempo entre os degraus 0,4 se velocidade de varredura (v) = 5 mV s^{-1} .

Tabela 9 - Parâmetros das curvas de analítica, limites de detecção e quantificação

<i>p</i> -Nitrofenol	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Equação	R^2	LOD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
CPE	50 - 300	$j_{pc} [\mu\text{A cm}^{-2}] = 12,2 + 0,27[pNP][\mu\text{mol L}^{-1}]$	0,982	15,45	51,56
GO/PVI/PdNPs-10%-CPE	10 - 170	$j_{pc} [\mu\text{A cm}^{-2}] = 0,44 + 0,55[pNP][\mu\text{mol L}^{-1}]$	0,997	2,20	7,32

4.8 Repetibilidade e reprodutibilidade

Para avaliar a repetibilidade do GO/PVI/PdNPs-10%-CPE na análise *p*-NP, uma concentração de $85,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de *p*-nitrofenol foi fixada, realizando-se 3 medidas/dia ($n = 3$) durante três dias (Figura 14), com renovação da superfície do eletrodo após cada medida.

A partir dos resultados obtidos nos voltamogramas Figura 14 (A, B e C), foi possível calcular a média e o desvio padrão para os valores da densidade de corrente obtidos em cada um dos dias, verificando assim a repetibilidade entre as medidas, Tabela 10. Além disso, foi possível comparar as medidas realizadas em 3 dias diferentes de modo a observar a reprodutibilidade do GO/PVI/PdNPs-10%.

Figura 14 - Voltamogramas de pulso diferencial na presença de *p*-NP 85,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ obtidos com GO/PVI/PdNPs-10%-CPE, na ausência de O_2 , em solução tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 6,0, nos dias (A) 1, (B) 2 e (C) 3. Condições experimentais: degrau de potencial = -2 mV, amplitudes de pulso = 50 mV, tempo de modulação = 0,1 s, tempo entre os degraus 0,4 s e velocidade de varredura (v) = 5 mV s^{-1} .

Tabela 10 - Valores médios de densidade de corrente de pico e respectivo desvio padrão relativo (RSD) referente aos experimentos de repetibilidade e reprodutibilidade

Estudo	Densidade da corrente de pico média ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	RSD (%)
Repetibilidade - Dia 1	46,5 $\pm$ 1,0	2,1
Repetibilidade - Dia 2	50,7 $\pm$ 1,4	2,8
Repetibilidade - Dia 3	48,1 $\pm$ 2,3	4,8
Repetibilidade - entre os dias	48,4 $\pm$ 1,6	3,3

De acordo com os resultados obtidos foi possível uma boa manutenção da resposta do eletrodo, cujo valor de RSD foi menor que 5,0% indicando que a modificação é estável e não sofre com a adsorção de produtos de redução eletroquímica ou lixiviação do material da superfície eletródica. Além disso, foi possível comparar as medidas realizadas em dias diferentes, de modo a observar a reprodutividade do GO/PVI/PdNPs-10%.

Com finalidade de verificar reprodutibilidade de síntese do material GO/PVI/PdNPs e confecção do GO/PVI/PdNPs-10%-CPE, uma nova síntese foi realizada em outro dia e a resposta do compósito foi avaliada em uma célula eletroquímica com *p*-NP a 85,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com medidas em triplicata. Os voltamogramas de pulso diferencial obtidos em solução de *p*-NP com este novo eletrodo apresentaram perfis idênticos aos previamente obtidos com a síntese anterior, Figura 15. Calculou-se a média da densidade da corrente e o respectivo desvio padrão 48,8 $\pm$ 2,4 com RSD de 4,8%, comprovando a eficiência do processo da síntese do compósito e de construção do eletrodo.

Figura 15 - Voltamogramas de pulso diferencial na presença de *p*-NP 85 $\mu\text{mol L}^{-1}$ obtidos com GO/PVI/PdNPs-10%-CPE, na ausência de O_2 , em solução tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 6,0. Condições experimentais da DPV: degrau de potencial = -2 mV, amplitudes de pulso = 50 mV, tempo de modulação = 0,1 s, tempo entre os degraus 0,4 s e velocidade de varredura (v) = 5 mV s^{-1} .

4.9 Aplicação do método em amostra de efluente têxtil sintética

A amostra escolhida para fazer a determinação foi o efluente têxtil sintético, visto que o *p*-nitrofenol é comumente um produto de degradação de diversos corantes que contenha grupos nitrofenóis utilizados em indústrias têxteis. Uma amostra de 50 mL de efluente têxtil sintético foi preparada e fortificada com 0,0417 g de *p*-NP. Posteriormente, um volume de 42,5 μL desta solução foi inserido na cela na faixa de trabalho da curva de calibração.

Tendo como o objetivo a utilização do GO/PVI/PdNPs-10%-CPE para determinação de *p*-NP em efluentes têxteis sintético, inicialmente foi investigado se a matriz analisada contém alguma espécie com processo de redução próximo a do *p*-NP. Conforme pode apresentado na Figura 16. Os voltamogramas obtidos mostram que a amostra analisada não apresenta qualquer processo eletroquímico que possa interferir na resposta do *p*-NP. A partir disso, fez-se o estudo de adição e recuperação do *p*-NP na amostra têxtil sintética.

Figura 16 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com GO/PVI/PdNPs-10%-CPE, na ausência de O₂, em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 6,0, na presença de 85,0 μmol L⁻¹ amostra têxtil sintética e na presença de 85,0 μmol L⁻¹ de *p*-NP. Condições experimentais da DPV: degrau de potencial = - 2 mV, amplitudes de pulso = 50 mV, tempo de modulação = 0,1 s, tempo entre os degraus 0,4 s, velocidade de varredura (v) = 5 mV s⁻¹.

Os voltamogramas obtidos, Figura 17, indicam que o método e eletrodo empregado permite contornar eventuais efeitos de matriz, visto que as percentagens recuperadas de *p*-NP nas amostras analisadas variam de 95,1 a 104,6% e estão dentro da faixa de tolerância de 5% de desvio entre as medidas, evidenciando a aplicabilidade do eletrodo desenvolvido para a determinação de *p*-NP em amostras de efluentes têxteis sintéticos. A Tabela 10 mostra as concentrações de *p*-NP adicionadas, encontradas, recuperação, o erro e o coeficiente de correlação linear da reta para 2 experimentos.

Figura 17 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com GO/PVI/PdNPs-10%-CPE, na ausência de O₂, em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH 6,0 na presença de 85,0 μmol L⁻¹ amostra têxtil sintética fortificada com *p*-NP. Condições experimentais da DPV: degrau de potencial = - 2 mV, amplitudes de pulso = 50 mV, tempo de modulação = 0,1 s, tempo entre os degraus 0,4 s e velocidade de varredura (v) = 5 mV s⁻¹.

Tabela 11 – Valores de recuperação para 8 medidas de efluente têxtil sintética analisadas em experimentos de adição de recuperação de *p*-NP

medidas	Adicionado (μmol L ⁻¹)	Encontrado (μmol L ⁻¹)	Recuperação (%)
1	85,0	84,6	99,5
2	85,0	86,7	102,1
3	85,0	80,8	95,1
4	85,0	85,0	100,0
5	85,0	84,4	99,3
6	85,0	84,7	99,7
7	85,0	88,9	104,6
8	85,0	85,9	101,0
Média	85,0	85,1 ± 2,3	100 ± 3

4.10 Estudos de interferentes para o *p*-Nitrofenol

Tendo como objetivo a utilização do sensor desenvolvido para determinação de *p*-nitrofenol em amostras de efluentes têxteis, a interferência de possíveis corantes que possam coexistir com o *p*-NP foi investigada. Soluções dos corantes α -Nitroso- β -naftol, Índigo carmim, Alizarina e Piridil-Azo-Naftol, comumente encontrados em efluentes de indústrias têxteis, foram preparadas nas mesmas condições experimentais para determinação de *p*-NP em solução tampão fosfato 0,1mol L⁻¹, pH 6,0, utilizando o GO/PVI/PdNPs-10%-CPE. Para as medidas de interferências analíticas, o sinal para uma concentração de 85,0 μ mol L⁻¹ de *p*-NP foi registrado, e este sinal foi comparado com o sinal obtido para uma mistura de *p*-NP: interferente numa proporção 1:1 (Tabela 12).

Os voltamogramas obtidos na Figura 19 indicam os corantes índigo (Figura 19B) e alizarina (Figura 19C) utilizados nas análises interferem na resposta eletroquímica do *para*-nitrofenol, promovendo um deslocamento de potencial de pico do *p*-NP e uma diminuição da densidade da corrente de pico quando comparado às correntes de pico obtidas na ausência destes corantes. Os corantes Piridil-Azo-Naftol e α -Nitroso- β -naftol pouco interferiam nos valores de corrente de pico obtidos, embora tenham promovido algumas alterações no perfil voltamétrico do *p*-NP, eles possibilitaram uma recuperação satisfatória próxima a 100%, Tabela 12.

Já os valores apresentados na Tabela 12 mostram que as recuperações de *p*-NP em analitos contendo as espécies índigo e alizarina o *p*-NP foram de 15,7 e 75,1%, respectivamente. Como ambos os corantes apresentam processo de redução eletroquímica em valores de potencial menos negativos que o *p*-NP, a recuperação mais baixa observada para a presença dos dois corantes pode estar relacionada à produtos de redução eletroquímica destas duas espécies adsorvidos na superfície do eletrodo, diminuindo sua área ativa.

Figura 18 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com GO/PVI/PdNPs-10%-CPE, na ausência de O_2 , em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0 na mistura de p-NP e interferentes numa proporção 1:1, ($85 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$). Condições experimentais da DPV: degrau de potencial = -2 mV , amplitudes de pulso = $0,05 \text{ V}$, tempo de modulação = $0,1 \text{ s}$, tempo entre os degraus $0,4 \text{ s}$ se velocidade de varredura (v) = 5 mV s^{-1} . A) α -Nitroso- β -naftol, B) Índigo carmim, C) Alizarina e D) Piridil-Azo-Naftol.

Tabela 12 - Valores de recuperação obtidos com o sensor desenvolvido, para soluções de *p*-nitrofenol contendo possíveis interferentes na concentração de 85 $\mu\text{mol L}^{-1}$, em solução tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} , pH 6,0

Espécies interferentes	[CA] adicionado de <i>p</i> -NP ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	[CA] Encontrado de <i>p</i> -NP ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Recuperação (%)
α -Nitroso- β -naftol	85,0	88 ± 2	104 ± 3
Índigo carmim	85,0	65 ± 2	75 ± 2
Alizarina	85,0	13 ± 5	16 ± 6
Piridil-Azo-Naftol	85,0	84 ± 4	99 ± 4

4.11 Comparação com outros métodos

O método proposto quando comparado com outros apresentados na literatura para determinação de *p*-nitrofenol apresenta algumas vantagens. Em relação aos métodos cromatográficos, independente do detector, o método proposto tem vantagem de ser mais econômico, consumir uma quantidade menor de solvente e ser mais rápido. A metodologia apresentada nesta dissertação apresenta a vantagem de dispensar uma pré-extração ou pré-concentração na preparação de amostras quando comparado com os descrito por (YARIPOUR *et al.*, 2019).

Com relação aos métodos eletroanalíticos encontrados na literatura (Tabela 12), o método proposto apresenta vantagem de não utilizar o mercúrio ou outros metais com alta toxicidade. Além disso, apresenta o LOD na mesma ordem de grandeza, faixa linear em concentrações de *p*-NP comumente encontrados em efluentes, e, quando comparado com descrito por (KARAOVÁ; BAREK; SCHWARZOVÁ-PECKOVÁ, 2016) apresenta a vantagem de baixo custo e de menor complexidade no preparo uma vez que utiliza diamante que é um material de alto custo associado a método cromatográfico.

Ainda, o eletrodo apresentou alta estabilidade após dias sucessivos de medida e foi aplicado com eficiência na determinação de *p*-NP, além de apresentar estabilidade em armazenamento e estocagem uma vez que o eletrodo mantém sua resposta em medidas realizadas em dias posteriores. Por fim, o método de síntese do compósito é extremamente

reprodutível, evidenciado pela resposta idêntica entre dois compósitos preparados em momentos distintos, aspecto pouco explorado nos sensores exemplificados na Tabela 13.

Além disso, o método eletroanalítico foi proposto para determinar o *p*-NP em amostra de efluentes indústrias têxtil sintético, uma vez que a maioria dos métodos eletroanalíticos reportados na literatura para determinação de *p*-NP é em água potável ou de rio. A tabela 13 compara o compósito sintetizado com outros sensores reportados em alguns destes trabalhos.

Tabela 13 - Comparação de diferentes eletrodos modificados aplicados na determinação de *p*-nitrofenol

Eletrodo	Modificador	Técnica	LOD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Matriz	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Referência
CPE	MIP/PAni/GO ⁽¹⁾	CV	20,0	Água	60 -140	(SAADATI <i>et al.</i> , 2018)
	HAP ⁽²⁾	SWV	0,008	Água	0,2 - 100	(MHAMMEDI <i>et al.</i> , 2009)
GCE	rGOAgNPs ⁽³⁾		0,0012	Água	-	(IKHSAN; RAMESHKU MAR; HUANG, 2016)
GCE	Pd-GA/rGO ⁽⁴⁾		9,0.10-9	Água residual	2 - 8,4 x 10 ⁻⁴	(VILIAN <i>et al.</i> , 2017)
ABPE	GR ⁽⁵⁾	SDLSV	0,008	Água	0,02 – 8,0 8,0 - 100	(QUANGUO, 2019)
CPE	GO/PVI/Pds ⁽⁶⁾	DPV	2,2	Efluent e têxtil sintético	10 - 170	Este trabalho

CPE: Eletrodo de pasta de carbono; GCE: Eletrodo de carbono vítreo; BDD: Diamante dopado com boro; ABPE: CV: Voltametria Cíclica; DPV: Voltametria de pulso diferencial; SWV: Voltametria de onda quadrada; SDLSV: Voltametria de varredura linear derivativa de segunda ordem.

⁽¹⁾ Polímero molecularmente imprenso/Polianilina/óxido de grafeno

⁽²⁾ Hidroxiapatita

⁽³⁾ Óxido de grafeno reduzido - nanopartículas de prata

⁽⁴⁾ Nano esfera de paládio - óxido de grafeno reduzido/Goma arábica

⁽⁵⁾ Grafeno

⁽⁶⁾ Óxido de grafeno/poli(vinilimidazol)/nanopartículas de paládio

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, um material compósito de GO/PVI/PdNPs, já descrito na literatura foi sintetizado como objetivo construir o eletrodo compósito à base de pasta de carbono e avaliar a sua aplicação na determinação eletroanalítica de *p*-nitrofenol em amostra de efluente têxtil, visando propor uma metodologia sensível, de baixo custo, reproduzível e com geração mínima de resíduos. Até então nenhum eletrodo modificado com este material foi descrito na literatura.

A partir da síntese e caracterização do compósito (GO/PVI/PdNPs) realizada por TEM acoplada com EDS, comprovou-se a formação das PdNPs bem como a sua distribuição homogênea no suporte GO/PVI. A caracterização eletroquímica do eletrodo foi feita por cronocoulometria de salto único para determinar a área eletroativa do eletrodo. O GO/PVI/PdNPs-10%-CPE apresentou uma área eletroativa 2,3 vezes maior quando comparado com o CPE.

A curva de analítica obtida para *p*-NP, com o eletrodo modificado a faixa linear de concentração de 10 a 170 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,997$) e os limites de detecção e quantificação foram 2,20 e 7,32 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Para o CPE a faixa linear de concentração de 50 a 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,982$) e os limites de detecção e quantificação foram 15,16 e 51,56 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O GO/PVI/PdNPs-10%-CPE também apresentou excelente repetibilidade e reprodutibilidade entre as medidas como um RSD a baixo de 5%.

O GO/PVI/PdNPs-10%-CPE foi aplicado na determinação de *p*-NP em amostra de efluente têxtil sintético e obteve-se as percentagens recuperadas com extremos entre 95,0 a 104,6%, confirmando que o eletrodo desenvolvido é sensível para a determinação de *p*-NP em amostras de efluentes têxteis sintética. Além disso, o compósito apresenta boa reprodutibilidade, evidenciada pela resposta idêntica de sínteses posteriores, e boa repetitividade ao manter sua resposta mesmo com estocagem do compósito.

O método proposto pode sofrer interferências de outros corantes em decorrência da adsorção de produtos de redução eletroquímica de corantes que apresentam estes processos em valores de potencial menos negativos que o *p*-NP. Na ausência destes corantes, o método é robusto ao não ser afetado por outros macro-componentes comumente existentes em resíduos têxteis.

Com os resultados obtidos pode-se concluir que sensor proposto foi um potencial metodológico para análise de *p*-nitrofenol em efluente têxtil sintético. Tendo em conta que, o método proposto oferece vantagens como a facilidade na construção do eletrodo, baixo custo e rápido tempo de análise que, aliado a boa sensibilidade e baixos limites de detecção.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como perspectivas futuras para este trabalho, este eletrodo poderá ser aplicado no estudo eletroquímico de outros compostos nitrofenólicos e/ou outras classes de compostos, como fármacos apresentando grupos nitro, bem como a quantificação destes compostos utilizando-se de técnicas eletroanalíticas em outros diversos tipos de matrizes. Também a aplicação do eletrodo em amostra real de efluente industrial têxtil.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, N. R. Carbon paste electrodes. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 30, n. 9, p. 1576, 1958.

AFZALI, D.; ZAREI, S.; FARIBA, F.; MOSTAFAVI, A. Gold nanoparticles modified carbon paste electrode for differential pulse voltammetric determination of eugenol. **Materials Science & Engineering C**, Amsterdam, v. 43, p. 97-101, 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Brasília, 2017. **Resolução RDC no 166 de 24 de julho de 2017**. Disponível em: http://www.in.gov.br/materia/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/19194581/do1-2017-07-25-resolucao-rdc-n-166-de-24-de-julho-de-2017-1.pdf. Acesso em: 20 abr. 2019.

ALMEIDA, C. M. V. B.; GIANNETTI, B. F.; A new and practical carbon paste electrode for insoluble and ground samples. **Electrochemistry Communications**, Philadelphia, v. 4, p. 985–988, 2002.

ALMEIDA, D. A. L.; COUTO, A. B.; FERREIRA, N. G.; Flexible polyaniline/reduced graphene oxide/carbon fiber composites applied as electrodes for supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 788, p. 453–460, 2019.

APETREI, C.; APETREI, I. M.; DE SAJA, J. A.; RODRIGUEZ-MENDEZ, M. L. Carbon paste electrodes made from different carbonaceous materials : application in the study of antioxidants. **Sensors**, Base, v. 11, p. 1328–1344, 2011.

AZEVEDO, A. F.; FERREIRA, N. G. Filmes de nanodiamantes para aplicações em sistemas eletroquímicos e tecnologia aeroespacial. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 129–136, 2006.

BACCARIN, M. **Novas arquiteturas para sensores modificados com materiais nanoestruturados de carbono**. 2016. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.

BARMAN, K.; CHANGMAI, B.; JASIMUDDIN, S. Electrochemical detection of para-nitrophenol using copper metal nanoparticles modified gold electrode. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 29, p. 1–9, 2017.

BENVIDI, A.; NAFAR, M. T.; JANBANI, S.; TEZERJANI, M. D.; REZAEINASAB, M.; DALIRNASAB, S. Developing an electrochemical sensor based on a carbon paste electrode modified with nano-composite of reduced graphene oxide and CuFe₂O₄ nanoparticles for determination of hydrogen peroxide. **Materials Science & Engineering**, Bethesda, v. 75, p. 1435–1447, 2017.

BIN, X.; SHUFANG, Y.; ZHUYIN, S.; XUETONG, Z.; SHANSHAN, H.; GAOPING, C.; YUSHENG, Y. What is the choice for supercapacitors: graphene or graphene oxide?. **Energy and Environmental Science**, Cambridge, v. 4, p. 2826–2830, 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução no. 357, de 17 de março de 2005**. Disponível em: http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUCAO_CONAMA_n_357.pdf. Acesso em: 20 maio. 2019.

BUORO, R. M.; BACIL, R. P.; SILVA, R. P.; SILVA, L.C. C.; LIMA, A. W. O.; COSENTINO, I. C.; SERANO, S. H. P. Lignin-AuNp modified carbon paste electrodes-preparation, characterization, and applications. **Electrochimica Acta**, Bethesda, v. 96, p. 191–198, 2013.

BUORO, R. M.; DICUESCU, V. C.; LOPES, I. C.; SERRANO, S. H. P.; BRETT, A. M. O. Electrochemical oxidation of sulfasalazine at a glassy carbon electrode. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 26, n. 5, p. 924–930, 2014.

BUSCA, G.; BERARDINELLI, S.; RESINI, C.; ARRIGHI, L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams : a short review of recent developments. **Hazardous Materials**, Davenport, v. 160, p. 265–288, 2008.

CAMPBELL, F. W.; COMPTON, R. G. The use of nanoparticles in electroanalysis : an updated review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 396, p. 241–259, 2010.

CERVINI, P. Determination of paracetamol at a graphite-polyurethane composite electrode as an amperometric flow detector. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 19, n. 5, p. 836–841, 2008.

CHEN, X.; ZHANG, T.; LIANG, P.; LI, Y. Application of continuous-flow liquid phase microextraction to the analysis of phenolic compounds in wastewater samples. **Microchimica Acta**, Wien v. 420, p. 415–416, 2006.

CHEN, H.; MULLER, M. B.; GILMORE, K. J.; WALLACE, G. G.; LI, D. Mechanically strong, electrically conductive , and biocompatible graphene paper. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 20, p. 3557–3561, 2008.

CHIERCHIEC, T.; MAYER, C.; LORENZ, W. J. Structural changes of surface oxide layers on palladium. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam v. 135, n. 2, p. 211–220, 1982.

CHU, L.; HAN, L.; ZHANG, X. Electrochemical simultaneous determination of nitrophenol isomers at nano-gold modified glassy carbon electrode. **Journal of Applied Electrochemistry**, Heidelberg, v. 41, p. 687–694, 2011.

DA, C.; TANG, L.; JINGHONG, L. Graphene-based materials in electrochemistry. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 39, p. 3157–3180, 2010.

DENG, P.; XU, Z.; FENG, Y.; LI, J. Electrocatalytic reduction and determination of p-nitrophenol on acetylene black paste electrode coated with salicylaldehyde-modified chitosan. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, Amsterdam, v. 168, p. 381–389, 2012.

DIRECTIVA 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de Dezembro de 2008, relativa a normas de qualidade ambiental no domínio da política da água, que altera e subsequentemente revoga as Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE e 86/280/CEE do Conselho, e que altera a Directiva 2000/60/CE. **Jornal Oficial da União Europeia**, Luxembourg, v. 348, p. 84–97, 2008.

FEITOSA, J. P. M. **Funcionalização covalente e não covalente de nanotubos de carbono**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

FRANZOI, A. C.; BRONDANI, D.; ZAPP, E.; MOCCELINI, S. K.; FERNANDES, S. C.; VIEIRA, I. C. Incorporação de líquidos iônicos e nanopartículas metálicas na construção de sensores eletroquímicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 6, p. 1042–1050, 2011.

GARAJ, S.; HUBBARD, W.; REINA, A.; KONG, J.; BRANTON, D.; GOLOVCHENKO, J. A. Graphene as a subnanometre trans-electrode membrane. **Nature**, London, v. 467, n.7312, p.190–193, 2010.

GEIM, A. K. Graphene: status and prospects. **Science**, Washington, v. 324, n. 5934, p. 1530–1535, 2009.

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

GU, Y.; ZHANG, Y.; ZHANG, F.; WEI, J.; WANG, C.; DU, Y.; YE, W. Investigation of photoelectrocatalytic activity of Cu₂O nanoparticles for p-nitrophenol using rotating ring-disk electrode and application for electrocatalytic determination. **Electrochimica Acta**, Kidlington, v. 56, n. 2, p. 953–958, 2010.

GUERRA, R. Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial poluents. **Chemosphere**, Kidlington, v. 44, p. 1737–1747, 2001.

GULATI, S.; SACHDEVA, M.; BHASIN, K. K. Capping agents in nanoparticle synthesis : surfactant and solvent system Capping. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CONDENSED MATTER AND APLPLIED PHYSICS, 2., Bikaner, 2017. **Anais [...]**. Bikaner: ICC, 2018.

GUO, X.; WANG, Z.; ZHOU, S. The separation and determination of nitrophenol isomers by high-performance capillary zone electrophoresis. **Talanta**, Amsterdam, v. 64, p. 135–139, 2004.

HUANG, J.; LUI, Y.; HOU, H.; YOU, T. Simultaneous electrochemical determination of dopamine, uric acid and ascorbic acid using palladium nanoparticle-loaded carbon nanofibers modified electrode. **Biosensors and Bioelectronics**, Amsterdam, v. 24, p.632–637, 2008.

IKHSAN, N. I.; RAMESHKUMAR, P.; HUANG, N. M. Controlled synthesis of reduced graphene oxide supported silver nanoparticles for selective and sensitive electrochemical detection of. **Electrochimica Acta**, Kidlington, v. 192, p. 392–399, 2016.

KARAOVÁ, J.; BAREK, J.; SCHWARZOVÁ-PECKOVÁ, K. Oxidative and reductive detection modes for determination of nitrophenols by high-performance liquid chromatography with amperometric detection at a boron doped diamond electrode. **Analytical Letters**, New York, v. 49, n. 1, p. 66–79, 2016.

KEITH, L. H.; TELLIARD, W.A. Priority pollutants I-a perspective view. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 13, n. 4, p. 416–423, 1979.

KOMSIYSKA, L.; STAIKOV, G. Electrocrystallization of Au nanoparticles on glassy carbon from HClO₄ solution containing [AuCl₄]⁻. **Electrochimica Acta**, Kidlington, v. 54, p.168–172, 2008.

LIMA, D.; CALAÇA, G. N.; VIANA, A. G. Porphyrin-capped gold nanoparticles modified carbon paste electrode: a simple and efficient electrochemical sensor for the sensitive determination of 5-fluorouracil. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 427, p. 742–753, 2018.

MATTIOLI, I. A.; Baccarin, M.; Cervini, P.; Cavaleiro, E. T. G. Electrochemical investigation of a graphite-polyurethane composite electrode modified with electrodeposited gold nanoparticles in the voltammetric determination of tryptophan. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 835, p. 212–219, 2019.

MCCREERY, R. L. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. **Chemical Reviews**, Washington, v. 108, n. 7, p. 2646–2687, 2008.

MENDONÇA, R. X.; BUZZETTI, P. H. M.; SILVA, A. L.; ARAUJO, A. S.; PONZIO, E. A.; SEMAAN, F. S. Voltammetric determination of sildenafil citrate and furosemide at composite electrodes of graphite-paraffin for use in samples of pharmaceutical and toxicological interests. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 7, p. 1692–1708, 2016.

MERKOÇI, A.; PUMERA, M.; LLOPIS, X.; PÉREZ, B.; VALLE, M.; ALEGRET, S. New materials for electrochemical sensing VI: carbon nanotubes. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 24, n. 9, p. 826–838, 2005.

MHAMMEDI, M. A.; ACHAK, M.; BAKASSE, M.; CHTAINI, A. Electrochemical determination of para-nitrophenol at apatite-modified carbon paste electrode: application in river water samples. **Journal of Hazardous Materials**, Davenport, v. 163, p. 323–328, 2009.

MORAIS, F. C. **Nanotubos de carbono no desenvolvimento de sensores eletroquímicos**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

MURAVIEV, D. Inter-matrix synthesis of polymer stabilised metal nanoparticles for sensor applications Inter-matrix synthesis of polymer stabilised metal nanoparticles for sensor applications. **Contributions to Science**, Barcelona, v. 3, n. 1, p. 19–32, 2005.

NICK, K.; SCHIJLER, H. F. Gas-chromatographic determination of nitrophenols after derivatisation with diazomethane. **Analytica Chimica Acta**, Kidlington, v. 343, p. 304–305, 1992.

NIVISELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, Washington, v. 306, p. 666–670, 2004.

OJANI, R.; RAOOF, J. B.; AHMADY, A.; HOSSEINI, S. R. Highly improved methanol oxidation onto carbon paste electrode modified by nickel particles dispersed into poly (2, 5-dimethylaniline) film. **Caspian Journal of Chemistry**, Guilan, v. 2, p. 45–57, 2013.

PERROZZI, F.; PREZIOSO, S.; OTTAVIANO, L. Graphene oxide: from fundamentals. **Journal of Physics: Condensed Matter**, Bristol, v. 27, n. 100, 2015.

POURJAVADI, A.; SAFAEI, N.; HOSSEINI, S. H.; BENNETT, C. Graphene oxide/poly(imidazole/imidazolium) nanocomposite: an effective support for immobilization of large amounts of Pd nanoparticles. **Industrial and Engineering Chemistry**, Washington v. 38, p. 82–92, 2016.

PYUN, J. Graphene oxide as catalyst: application of carbon materials beyond nanotechnology. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim v. 50, p. 46–48, 2011.

QUANGUO, H.; YALING, T.; YIYONG, W.; JUN, L.; GUANGLI, L.; PEIHONG, D. Facile and ultrasensitive determination of 4-nitrophenol based on acetylene black paste and graphene hybrid electrode. **Nanomaterials**, Leatherhead, v. 9, p. 1–16, 2019.

QUEIROZ, R. F.; Avaca, L. A. Determinação eletroquímica da capacidade antioxidante de sucos de frutas industrializados usando o crac assay. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 8, p. 2169–2173, 2008.

RAJESH, Ã.; BISHT, V.; TAKASHIMA, W.; KANETO, K. An amperometric urea biosensor based on covalent immobilization of urease onto an electrochemically prepared copolymer poly (N -3-aminopropyl pyrrole-co-pyrrole) film. **Biomaterials**, Amsterdam v. 26, p. 3683–3690, 2005.

RAY, S. C. Application and uses of graphene oxide and reduced graphene oxide. *In*: RAY, S. C. **Applications of and graphene-oxide based nanomaterials**. Amsterdam: Elsevier, 2015. p. 39-55. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Sekhar_Ray2/publication/282596594_Chapter_2_Application_and_Uses_of_Graphene_Oxide_and_Reduced_Graphene_Oxide/links/573c3dd808ae298602e54a59.pdf. Acesso: 20 de Abril 2019.

RODRIGUES, G. D.; SILVA, L. H. M.; SILVA, M. C. H. Alternativas verdes para o preparo de amostra e determinação de poluentes fenólicos em água. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 6, p. 1370–1378, 2010.

RUMI, L.; SCHEUERMANN, G. M.; MULHAUPT, R.; BANNWARTH, W. Palladium nanoparticles on graphite oxide as catalyst for Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck and Sonogashira reactions. **Helvetica Chimica Acta**, Weinheim, v. 94, n. 6, p. 966–976, 2011.

SAADATI, F.; GHAMRANI, F.; SAYANI-JAM, H.; PIRI, F.; YAFTIAN, M. R. Synthesis and characterization of nanostructure molecularly imprinted polyaniline / graphene oxide composite as highly selective electrochemical sensor for detection of p-nitrophenol. **Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Amsterdam v. 86, p. 213–221, 2018.

SALES, R. J. F. **Materiais compósitos reforçados com nanotubos de carbono**. 2013. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Academia Militar, Instituto Superior Técnico de Lisboa, Lisboa, 2013.

SHAHID, M. M.; RAMESHKUMAR, P.; MING, N. Morphology dependent electrocatalytic properties of hydrothermally synthesized cobalt oxide nanostructures. **Ceramics International**, Kidlington, v. 41, n. 10, p. 13210–13217, 2015.

SILVA, F. P. **Deposição não eletrolítica de filmes plasmônicos de ouro para biossensores**. 2015. Dissertação (Mestrado em Biofísica e Bionanosisteam) - Campus de Gualatr, Universidade de Minho, Braga, 2015.

SOUZA, F. D.; FIEDLER, H.; NOME, F. Zwitterionic surfactant stabilized palladium nanoparticles as catalysts in aromatic nitro compound reductions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 27, n. 2, p. 372–381, 2015.

STACKELBERG, M. V.; PIGRAM, M.; TOOME, V. Bestimmung von diffusionskoeffizienten einiger ionen in wässriger lösung in gegenwart von fremdelektrolyten. **Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie**, Cambridge v. 57, n. 5, p. 342–350, 1953.

STRZELEC, K.; WASIKOWSKA, K.; CYPRIK, M.; POSPIECH, P. Terpolymers of N-vinylpyrrolidinone and 1-vinylimidazole as new supports for palladium nanocluster catalysts. **e-Polymers**, Berlin, n. 024, p. 1–15, 2011.

SUKHANOV, P. T.; KUSHNIR, A. A.; CHURILINA, E. V.; MASLOVA, N. V.; SHATALOV, G. V. Chromatographic determination of nitrophenols in aqueous media after two-stage preconcentration using an n-vinylpyrrolidone-based polymer. **Analytica Chimica Acta**, Kidlington, v. 72, n. 4, p. 468–469, 2017.

VIEIRA, I. C.; LUPETTI, K. O.; FATIBELLO FILHO, O. Determinação de paracetamol em produtos farmacêuticos usando um biocensor de pasta de carbono modificado com extrato bruto de abobrinha (curcubita pepo). **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 1, p. 39–43, 2003.

TASHKHOURIAN, J.; NAMI, S. F. A.; HASHEMNIA, S.; HORMOZI-NEZHAD, M.R. Construction of a modified carbon paste electrode based on TiO₂ nanoparticles for the determination of gallic acid. **Solid State Electrochemistry**, Heidelberg v. 17, p. 157–165, 2013.

TAURAN, Y.; BRIOUDE, A.; COLEMAN, A. W.; RHIMI, M.; KIM, B. Molecular recognition by gold, silver and copper nanoparticles. **Biological Chemistry**, Berlin v. 4, n. 3, p. 35–64, 2013.

TAVAKOLIAN, E.; TASHKHOURIAN, J.; RAZMI, Z.; KAZEMI, H.; HOSSEINI-SAEVARI, M. Ethanol electrooxidation at carbon paste electrode modified with pd–zno nanoparticles. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, Amsterdam, 2016.

TAYLOR, P.; USLU, B.; OZKAN, S. A. Electroanalytical application of carbon based electrodes to the pharmaceuticals. **Analytical Letters**, New York, v. 40, p. 817–853, 2007.

TOPÇU, S.; SEZGINTÜRK, M. K.; DINÇKAYA, E. Evaluation of a new biosensor-based mushroom (*Agaricus bisporus*) tissue homogenate: investigation of certain phenolic compounds and some inhibitor effects. **Biosensors and Bioelectronics**, Amsterdam, v. 20, n. 3, p. 592–597, 2004.

TRZECIAK, A. M.; WOJCIK, P.; LISIECKI, R.; GARASYMCHUK, Y.; STREK, W.; LEGENDZIEWICZ, J. Palladium nanoparticles supported on graphene oxide as catalysts for the synthesis of diarylketones. **Catalysts**, Basel, v. 9, n. 319, p. 1–12, 2019.

VEISI, H.; MIRZAEI, N. Ligand-free Mizoroki-heck reaction using reusable modified graphene oxide-supported Pd (0) nanoparticles. **Applied Organometallic Chemistry**, Oxford, v. 32, n. 4067, p. 1–6, 2017.

VILIAN, A. T. E.; CHOE, S. R.; GUIRIBABU, K.; JANG, S. C.; ROH, C.; HUH, T. S.; HAN, Y. K. Pd nanospheres decorated reduced graphene oxide with multi- functions: highly efficient catalytic reduction and ultrasensitive sensing of hazardous 4-nitrophenol pollutant. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.333, p. 54-62, 2017.

WEHLE, G. H.; HORST, D. J.; DUVOISIM, C. A.; VIERIA, R. A. Uma revisão geral sobre as propriedades, mecanismos de produção e aplicações do grafeno. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO*, 8., 2018, Ponta Grossa. **Anais [...]**. Ponta Grossa: Associação Paranaense de Engenharia de Produção, 2018.

WEI, W.; YIN, X.; HE, X. pH-mediated dual-cloud point extraction as a preconcentration and clean-up technique for capillary electrophoresis determination of phenol and m-nitrophenol. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1202, p. 212–215, 2008.

WANG, Y.; XEI, Y.; SUN, H.; XIAO, J.; CAO, H.; WANG, S. Hierarchical shape-controlled mixed-valence calcium manganites for catalytic ozonation of aqueous phenolic compounds. **Catalysis Science & Technology**, Cambridge, v. 6, p. 2918–2929, 2016.

XU, C.; WANG, X.; ZHU, J. Graphene - metal particle nanocomposites. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 112, p. 19841–19845, 2008.

XU, Y.; WANG, Y.; DING, Y.; LOU, L.; ZHANG, Y. Determination of p-nitrophenol on carbon paste electrode modified with a nanoscaled compound oxide Mg (Ni) FeO. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, p. 679–687, 2013.

YAMADA, Y. M. A.; SARKAR, S. M.; UOZUMI, Y. Self-assembled poly(imidazole-palladium): highly active, reusable catalyst at parts per million to parts per billion levels. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 134, n. 6, p. 3190–3198, 2012.

YANG, M.; PAN, X.; ZHANG, N.; XU, Y. J. A facile one-step way to anchor noble metal (Au, Ag, Pd) nanoparticles on the reduced graphene oxide mat with catalytic activity for selective reduction of nitroaromatic compounds. **CrystEngComm**, Cambridge, v. 15, p. 6819–6828, 2013.

YANG, J. K.; HA, K. S.; BAEK, H. S.; LEE, S. S.; SEO, M. L. Amperometric determination of urea using enzyme-modified carbon paste electrode. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, Seoul, v. 25, p. 85–88, 2004.

YARIPOUR, S.; MOHAMMADI, A. MOUSAVI, S.; ESFANJANI, I.; ARABZADEH, N.; MOZAFFARI, S. Simultaneous determination of 2-Nitrophenol and 4-Nitrophenol in pharmaceutical industrial wastewater by electromembrane extraction coupled with HPLC-UV analysis. **Pharmaceutical Science**, Oxford, n. 25, p. 57–64, 2019.

YASEEN, D. A.; SCHOLZ, M. Treatment of synthetic textile wastewater containing dye mixtures with microcosms. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 25, p. 1980–1997, 2018.

YOON, J. H.; MUTHURAMAN, G.; YANG, J.E.; SHIM, Y.B.; WOM, M.S. Pt-Nanoparticle Incorporated carbon paste electrode for the determination of Cu (II) ion by anodic stripping voltammetry. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 19, n. 11, p. 1160–1166, 2007.

ZAVAZALOVA, J.; GHICA, M. E.; SCHWARZIVA-PECKOVA, K.; BAREK, J.; BRETT, C.M.A. Carbon-based electrodes for sensitive electroanalytical determination of Aminonaphthalenes. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 27, p. 1556–1564, 2015.

ZHANG, C.; GOVIDARAJU, S.; GIRIBABU, K.; HUH, Y. S.; YUN, K. Chemical AgNWs-PANI nanocomposite based electrochemical sensor for detection of 4-nitrophenol. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, Amsterdam, v. 252, p. 616–623, 2017.

ZHOU, Q.; ZHAI, H. Y.; PAN, Y. F. Voltammetric determination of phenylephrine hydrochloride using a multi-walled carbon nanotube-modified carbon paste electrode. **Royal Society Open Science**, London, v. 5, p. 1-8, 2018.

ZHOU, G. M.; FANG, H. P. Co-Degradation of phenol and M-cresol in a UASB REACTOR. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 61, p. 47–52, 1997.

ZHU, Y.; MURALI, S.; STOLLER, M. D.; GANESH, K. J.; CAI, W.; FERREIRA, P. J.; PIRKLE, A.; WALL, R.M. Carbon-based supercapacitors. **Science**, Washington, v. 332, p. 1537–1542, 2011.