



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO



Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais

Dissertação de Mestrado

Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para determinação simultânea de benzeno, tolueno e xileno (BTX) em matrizes aquosas usando eletrodo de diamante dopado com boro.

Autor: Geraldo Garcia de Freitas Júnior

Orientador: Prof. Dr. Robson Tadeu Soares de Oliveira Júnior

Uberaba – MG

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO

Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em  
Química de Minas Gerais

Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para determinação simultânea de benzeno, tolueno e xileno (BTX) em matrizes aquosas usando eletrodo de diamante dopado com boro.

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, área de concentração Química da Materiais, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Mestrando: Geraldo Garcia de Freitas Júnior

Orientador: Prof. Dr. Robson Tadeu Soares de Oliveira Júnior.

Área de Concentração: Eletroanalítica.

Uberaba – MG

2017

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do  
Triângulo Mineiro**

F936d Freitas Júnior, Geraldo Garcia de  
Desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica para deter-  
minação simultânea de BTX (benzeno, tolueno e xileno) em matrizes  
aquosas usando eletrodo de diamante dopado com boro / Geraldo  
Garcia de Freitas Júnior. -- 2017.  
79 f. : il., fig., graf., tab.

Dissertação (Mestrado em Química) -- Universidade Federal do  
Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2017  
Orientador: Prof. Dr. Robson Tadeu Soares de Oliveira Júnior

1. Eletroquímica. 2. Análise eletroquímica. 3. Benzeno. 4. Tolueno.  
5. Xileno. I. Oliveira Júnior, Robson Tadeu Soares de. II.  
Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 544.6

**Geraldo Garcia de Freitas Junior**

Desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica para determinação simultânea de BTX (benzeno, tolueno e xileno) em matrizes aquosas usando eletrodo de diamante dopado com boro.

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, área de concentração Química de Materiais, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Química.

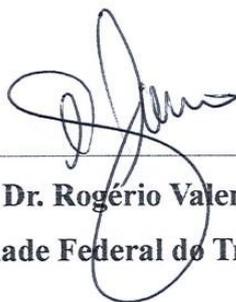
Uberaba, 19 de dezembro de 2017.

Banca examinadora:



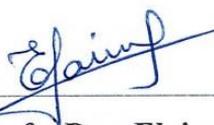
---

**Prof. Dr. Robson Tadeu Soares de Oliveira Junior**  
**Universidade Federal do Triângulo Mineiro**



---

**Prof. Dr. Rogério Valentim Gelamo**  
**Universidade Federal do Triângulo Mineiro**



---

**Profa. Dra. Elaine Kikuti**  
**Universidade Federal de Uberlândia**

Dedico esta dissertação a Marina, minha esposa e amiga,  
Olívia, Guilherme e Lorenzo, meus filhos, meu orgulho.  
E a todos que, de uma ou outra forma, participaram  
dos momentos, que somados, perfizeram os  
anos de realização deste trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

A DEUS sempre em primeiro lugar!

A todos que, de qualquer lugar, me enviaram seus pensamentos de força para continuar sempre!

Aos colegas de laboratório da disciplina de bioquímica da UFTM, que sempre me apoiaram, preenchendo as lacunas que, por vezes precisei deixar para cumprir os créditos necessários à conclusão do curso.

Aos professores da disciplina de bioquímica, que souberam compreender as ausências necessárias.

Aos alunos que frequentam nosso laboratório, pelas conversas e risadas sem fim que, sempre ajudaram a tornar mais leve nosso ambiente de trabalho.

Ao Prof. Robson, que resolveu comprar essa “briga” de fazer pesquisa sem todas as condições ideais.

Aos Professores membros da banca que nos auxiliam a corrigir e valorizar nosso trabalho.

Aos professores do programa PPGMQ-MG, que abrem sempre horizontes novos para aqueles que realmente ouvem o que eles ensinam.

“A mente que se abre a uma nova ideia, jamais volta ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

## RESUMO

Na gasolina, entre outros componentes, estão presentes os compostos benzeno, tolueno e xileno (cujas iniciais BTX serão utilizadas ao longo deste trabalho em substituição aos nomes completos). Tais substâncias são nocivas à saúde humana podendo levar inclusive ao aparecimento de tumores. Portanto, o monitoramento dos BTX em matrizes aquosas por meio do desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica constitui um trabalho com significado abrangente. Neste contexto, foram empregadas as técnicas de voltametria cíclica e onda quadrada para detecção e quantificação dos BTX em água. O eletrodo de trabalho empregado foi o diamante dopado com boro (8.000 ppm). Os BTX se mostraram eletroativos sobre o DDB em potenciais distintos em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1 M), onde foi possível realizar a análise individual de benzeno, tolueno e xileno, assim como realizar determinações simultâneas em uma mistura ternária. Os testes de recuperação nas misturas ternárias apresentaram valores iguais a 98,9 % para o benzeno, 99,2 % para o tolueno e 99,8 % para o xileno. Os limites de detecção e de quantificação para a análise na mistura ternária foram:  $23 \mu\text{L}^{-1}$  e  $78 \mu\text{L}^{-1}$  para o benzeno,  $73 \mu\text{L}^{-1}$  e  $249 \mu\text{L}^{-1}$  para o tolueno,  $96 \mu\text{L}^{-1}$  e  $318 \mu\text{L}^{-1}$  para o xileno. Os resultados apresentados indicam que a metodologia eletroanalítica desenvolvida permitiu detectar e quantificar os BTX individualmente e em uma mistura com excelentes limites de detecção e quantificação.

Palavras-chave: Eletroanálise. BTX. Técnicas voltamétricas.

## ABSTRACT

In gasoline, among other components, the benzene, toluene and xylene compounds (whose BTX initials will be used throughout this work instead of full names) are present. Such substances are harmful to human health and may even lead to the appearance of tumors. Therefore, the monitoring of BTX in aqueous matrices through the development of an electroanalytical methodology constitutes a work with a broad meaning. In this context, the techniques of cyclic voltammetry and square wave were used for the detection and quantification of BTX in water. The working electrode was boron doped diamond (8,000 ppm). The BTX were shown to be electroactive on the DDB in different potentials in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium (0.1 M), where it was possible to perform the individual analysis of benzene, toluene and xylene, as well as to perform simultaneous determinations in a ternary mixture. The recovery tests in ternary mixtures presented values equal to 98.9% for benzene, 99.2% for toluene and 99.8% for xylene. The limits of detection and quantification for analysis in the ternary mixture were: 23 $\mu$ L<sup>-1</sup> and 78 $\mu$ L<sup>-1</sup> for benzene, 73 $\mu$ L<sup>-1</sup> and 249 $\mu$ L<sup>-1</sup> for toluene, 96 $\mu$ L<sup>-1</sup> and 318 $\mu$ L<sup>-1</sup> for xylene. The results show that the developed electroanalytical methodology allowed to detect and quantify BTX individually and in a mixture with excellent limits of detection and quantification.

Keywords: Electroanalysis. BTX. Voltammetric techniques.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática da molécula de benzeno -----	19
Figura 2 – Representação esquemática da molécula de tolueno -----	22
Figura 3 - Representação esquemática da molécula de xileno-----	23
Figura 4 - Célula eletroquímica utilizada nos experimentos eletroanalíticos para a determinação dos BTX. Indicados têm-se: 1 – Eletrodo de trabalho (DDB), 2 – Contra eletrodo (fio de Pt), 3 – Eletrodo de referência (Ag /AgCl). -----	39
Figura 5 - Voltamograma cíclico em meio de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,1 mol L <sup>-1</sup> ) dos BTX 2,86 x 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> , sobre o eletrodo DDB 8.000 ppm. Velocidade de varredura 100 mV s <sup>-1</sup> . --	45
Figura 6 – Voltamograma cíclico em meio de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,1 mol L <sup>-1</sup> ) do benzeno (a), tolueno (b) e xileno (c) todos na concentração 2,86 x 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> , sobre eletrodo DDB 8.000 ppm. Velocidade de varredura variando de 50 em 50 mV s <sup>-1</sup> até o valor final de 400 mV s <sup>-1</sup> . Detalhe: I <sub>p</sub> vs. v <sup>1/2</sup> .-----	46
Figura 7 - I <sub>p</sub> vs amplitude para o (a) benzeno (2,86 x 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> ); (b) tolueno (2,86 x 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> ) e (c) xileno (4.5 x 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> ) em meio de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.1 mol L <sup>-1</sup> ) sobre o eletrodo de diamante dopado. Frequência 100 Hz. -----	49
Figura 8 - Gráfico de corrente vs. frequência construído com dados obtidos de voltamogramas individuais dos BTX-----	50
Figura 9 - Voltamogramas de onda quadrada para o benzeno em função da concentração em meio de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> , sobre DDB (8.000 ppm). f 100 Hz, E <sub>sw</sub> 50 mV e E <sub>s</sub> 2 mV. Detalhe: Curva analítica. -----	52
Figura 10 - Voltamogramas de onda quadrada para o tolueno em função da concentração em meio de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,1 mol L <sup>-1</sup> ) sobre o eletrodo DDB (8.000 ppm). f 100 Hz, E <sub>sw</sub> 50 mV e E <sub>s</sub> 2 mV. Detalhe: Curva analítica. -----	53
Figura 11 - Voltamogramas de onda quadrada para o xileno em função da concentração em meio de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,1 mol L <sup>-1</sup> ) sobre o eletrodo DDB (8.000 ppm). f 100 Hz, E <sub>sw</sub> 50 mV e E <sub>s</sub> 2 mV. Detalhe: Curva analítica. -----	54
Figura 12 - Voltametria de onda quadrada da mistura BTX em meio H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> , com parâmetros otimizados. f 100 Hz, E <sub>sw</sub> 50 mV e E <sub>s</sub> 2 mV. -----	57
Figura 13 - Voltametria de onda quadrada da mistura BTX em meio H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> , com parâmetros otimizados. f 100 Hz, E <sub>sw</sub> 50 mV e E <sub>s</sub> 2 mV. -----	58
Figura 14 - Voltametrias de onda quadrada do benzeno, tolueno e xileno em meio H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> . f 100 Hz, E <sub>sw</sub> 50 mV e E <sub>s</sub> 2 mV. -----	59

Figura 15 – Curva analítica do benzeno na presença de tolueno e xileno TX ( $1,92 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ).  $f$  100 Hz,  $E_{sw}$  50 mV e  $E_s$  2 mV. Detalhe: curva analítica. -----60

Figura 16 - Curva analítica de tolueno sobre uma mistura de benzeno e xileno ( $1,92 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ). Voltamogramas de onda quadrada em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $f$  100 Hz,  $E_{sw}$  50 mV e  $E_s$  2 mV. Detalhe: curva analítica. -----61

Figura 17 - Curva analítica de xileno sobre a mistura BT ( $1,92 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ). Voltamogramas de onda quadrada em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $f$  100 Hz,  $E_{sw}$  50 mV e  $E_s$  2 mV. Detalhe: curva analítica. -----62

Figura 18 - Teste de recuperação de benzeno (a), tolueno (b), xileno (c). Voltamogramas de Onda Quadrada de benzeno sobre uma mistura de  $1,92 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de TX em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $f = 100 \text{ Hz}$ ,  $E_{sw} = 50 \text{ mV}$ ,  $E_s = 2 \text{ mV}$ . Detalhe: recuperação. -----65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do benzeno .....	19
Tabela 2 – Concentração em $\text{mg L}^{-1}$ de benzeno em uma mistura de etanol e água, sendo uma parte de benzeno e dez partes da mistura.....	21
Tabela 3 - Propriedades do tolueno .....	22
Tabela 4 – Propriedades do xileno.....	24
Tabela 5 - Composição química média de gasolina tipo A, amostradas no estado do Pará, Brasil. ....	27
Tabela 6 – Composição de algumas gasolinas e suas respectivas empresas produtoras ao redor do mundo. Valores expressos em porcentagem (v/v).....	28
Tabela 7- Valores orientadores para compostos contaminantes nos solos no Brasil	29
Tabela 8- Origem dos reagentes analíticos empregados e suas fórmulas. ....	38
Tabela 9 - Resultado da regressão linear da curva analítica individual dos BTX obtida em meio $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . $f$ 100 Hz, $E_{sw}$ 50 mV e $E_s$ 2 mV .....	55
Tabela 10 – Resultados dos testes de recuperação ( $n=3$ ) da análise de BTX por VOQ em meio $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . $f$ 100 Hz, $E_{sw}$ 50 mV e $E_s$ 2 mV. ....	56
Tabela 11– Regressão linear da curva analítica da mistura BTX, na mistura ternária obtida em meio $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . ....	63
Tabela 12– Resultados dos testes de recuperação ( $n=3$ ) da análise de BTX por voltametria de onda quadrada em meio $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . $f$ 100 Hz, $E_{sw}$ 50 mV e.	66

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo

BTX – Benzeno, Tolueno e Xileno

CG – Cromatografia Gasosa

CG-FID – Cromatografia Gasosa – Detector de Ionização de Chama, do inglês Flame Ionization Detector

CG-HS - Cromatografia Gasosa – Espaço Superior, do inglês Head Space

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CVD – Deposição Química por Vapor, do inglês Chemical Vapor Deposition

DDB – Diamante Dopado com Boro

DOU – Diário Oficial da União

DNA – Ácido Desoxirribonucleico, do inglês Deoxyribonucleic Acid

HP-HT – Alta Pressão – Alta Temperatura, do inglês High Pressure-High Temperature

MEFS – Micro Extração em Fase Sólida

MPA – Amperometria de Pulsos Múltiplos, do inglês Multiple Pulse Amperometry

PAD – Detecção de Amperometria Pulsada, do inglês Pulsed Amperometry Detection

VMP – Valores Máximos Permitidos

TNT – Trinitrotolueno

$a$  – Amplitude de Pulso

Ag/AgCl – Prata/Cloreto de Prata

$E$  – Potencial

$\Delta E_s$  – Incremento de Varredura de Potenciais

$E_{sw}$  – Amplitude de Onda Quadrada

$f$  - Frequência

H – Hidrogênio

Hz - Hertz

$I_p$  - Corrente de pico

$I_{res}$  – Corrente elétrica resultante

$i$  – Corrente elétrica

Pa – Pascal

ppm – partes por milhão

ppb – partes por bilhão

mV – miliVolt

$\mu A$  – Micro Ampère

O – Oxigênio

SWV – Voltametria de Onda Quadrada, do inglês Square Wave Voltammetry

$t$  – Tempo

$v$  - Velocidade de varredura

V – Volt

VC – Voltametria Cíclica

$v^{1/2}$  - Raiz quadrada da velocidade de varredura

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>17</b>
<b>1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>18</b>
1.1 Introdução .....	18
1.1.1 O benzeno .....	19
1.1.2 O tolueno .....	22
1.1.3 O xileno.....	23
1.1.4 BTX .....	24
1.1.5 Monitoramento de BTX.....	25
1.2 O Eletrodo de Diamante Dopado com Boro.....	31
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>35</b>
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>35</b>
2.1 Objetivo geral .....	36
2.2 Objetivo específico .....	36
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>37</b>
<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>37</b>
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>38</b>
3.1 REAGENTES .....	38
3.1 SOLUÇÕES.....	38
3.2 Equipamentos .....	39
3.2.1 Potenciostato .....	39
3.2.2 Os Eletrodos .....	39
3.3 Metodologia.....	40
3.3.1 Voltametria cíclica .....	40
3.3.2 Voltametria de Onda Quadrada.....	41
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>43</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>43</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>44</b>
4.1 Voltametria Cíclica.....	44
4.2 Voltametria da onda quadrada .....	48
4.2.1 Amplitude .....	48
4.2.2 Frequência.....	50
4.2.3 Incremento de Varredura.....	51

<b>4.2.4 Testes com parâmetros otimizados .....</b>	<b>51</b>
4.2.4.1 <i>Curva Analítica</i> .....	51
4.3 Resultados da recuperação .....	55
4.4 ANÁLISES SIMULTÂNEAS DOS BTX .....	57
<b>4.4.1 Curvas analíticas da mistura BTX.....</b>	<b>59</b>
<b>4.4.2 Testes de Recuperação na mistura BTX .....</b>	<b>63</b>
<b>CAPÍTULO 5 .....</b>	<b>67</b>
<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>67</b>
<b>CAPÍTULO 6 .....</b>	<b>69</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>69</b>

**CAPÍTULO 1**  
**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

# 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1 INTRODUÇÃO

Com a grande industrialização pela qual passa o mundo, os níveis de contaminação sobre diversas matrizes ambientais despertam grande preocupação em toda comunidade acadêmica e vem ocupando posição de destaque no cenário científico nos últimos anos, fato que pode ser facilmente observado através do grande número de trabalhos de pesquisas desenvolvidos acerca do tema. Neste sentido, existe um empenho da comunidade científica no desenvolvimento e otimização de metodologias para determinação de substâncias danosas ao meio ambiente e à saúde humana.

Atualmente, os compostos aromáticos denominados BTX (benzeno, tolueno e xileno), estão entre os principais contaminantes em matrizes aquosas. O vazamento de combustíveis como a gasolina, diesel e lubrificantes, nos tanques de armazenamento, nos transportes e oleodutos, introduz os compostos BTX (benzeno, tolueno e xileno) no ambiente, incluindo o ar, solo e água. Normalmente esses vazamentos que ocorrem nos postos de combustíveis acabam sendo levados para os esgotos e saídas de águas pluviais.

Diante de suas elevadas toxicidades, os BTX representam riscos à saúde humana e animal. A exposição humana a estes compostos pode levar ao desenvolvimento de problemas de saúde, desde irritação dos olhos, mucosas e pele, passando por comprometimento do sistema nervoso central, depressão da medula óssea, até o surgimento de câncer. O benzeno é um composto classificado pela Organização Mundial de Saúde como potente agente carcinogênico (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2012).

De acordo com dados da ANP (Agência Nacional do Petróleo) de outubro de 2016, o Brasil tinha 41.780 postos de gasolina (ANP, 2016), ou seja, há um alto risco de vazamentos e derramamentos, possibilitando a contaminação dos solos e das águas subterrâneas.

O benzeno, por ser carcinogênico e mutagênico, é o mais tóxico dos BTX e requer uma ênfase especial, pois é amplamente empregado como solvente e também como precursor de muitos materiais sintéticos, como por exemplo, tintas, detergentes,

plastificantes de concreto entre outros (FOO, 1991). Também é amplamente empregado com diversas finalidades nos seguimentos têxtil, de papel e celulose ou de metais (RIEDIKER; SUTER; GIGER, 2000).

### 1.1.1 O benzeno

O benzeno (Figura 1) é um hidrocarboneto aromático e se apresenta na forma líquida e incolor nas condições normais do ambiente. Tem odor agradável, é volátil e muito inflamável. Pode ser reconhecido no ar em concentrações que oscilam entre 1,5 - 4,7 ppm e na água sua presença já é identificada a 2,0 ppm (ATSDR, 1997). Fórmula química –  $C_6H_6$

Figura 1 – Representação esquemática da molécula de benzeno



Fonte: Dos autores, 2017

É uma substância que evapora muito rapidamente no ar e se dissolve na água pura. Na tabela 1 apresenta algumas propriedades do benzeno.

Tabela 1 - Propriedades do benzeno

Massa molar	Aparência	Densidade a 20°C	Solubilidade em água
78,11 g mol <sup>-1</sup>	Líquido incolor	0,8765 g cm <sup>-3</sup>	1,79 g L <sup>-1</sup> a 25 °C

Fonte: (LIDE, 2003)

Este composto pode ser encontrado no ar, água e solo. Tanto pode vir de fontes artificiais como de fontes naturais. Devido ao seu amplo uso, o benzeno está entre as 20 substâncias químicas mais produzidas nos EUA (ATSDR, 2007a). Sua fonte principal é a destilação do petróleo. Também é um produto secundário da siderurgia pelo processamento do coque.

Na indústria química o benzeno é matéria-prima para a produção de plásticos, compostos orgânicos e como solvente nas indústrias da borracha, de tintas e vernizes. Na indústria sucroalcooleira, o benzeno está presente na produção do álcool anidro.

É encontrado como constituinte de derivados de petróleo e aditivo da gasolina (BRASIL, 2002). Como fontes naturais tem-se emissões vulcânicas e incêndios em florestas. Quando no ambiente o benzeno não se acumula em plantas e animais, mas pode penetrar solo até atingir o lençol freático.

As principais formas de intoxicação são: Inalação de vapores (via respiratória), digestiva e cutânea. A mais importante delas é a respiratória, onde 46% do benzeno aspirado fica retido pelo corpo. Da quantidade retida cerca de 50% é eliminado pelos pulmões, o restante se difunde por diversos tecidos. Quando ocorre intoxicação aguda a maior parcela é retida no sistema nervoso central. Quando a intoxicação é crônica o benzeno fica na medula óssea (40%), no fígado (43%) e tecidos adiposos (10%) (DA SILVA, 2004) .

Vários dos efeitos negativos do benzeno no corpo vêm dos metabólitos gerados como fenol, pirocatecol, hidroquinona e hidroxiquinona. Prolongada exposição ao benzeno produz efeitos graves, pois é carcinogênico, mielotóxico e genotóxico. Age sobre o sistema nervoso central como depressor. Atua também sobre os sistemas endócrino e imunológico (DA SILVA, 2004).

Sobre a ocorrência de leucemia associada ao benzeno, se pode afirmar que os tipos mais comuns são: leucemia mielóide aguda, eritroleucemia, leucemia mielomonocítica. Sobre o efeito carcinogênico muitos órgãos internacionais, como a Organização Mundial de Saúde (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2012), incluem o benzeno na lista de compostos cancerígenos. Mesmo em doses baixas o benzeno manifesta seus efeitos no organismo humano, o que impede a recomendação de um limite de exposição seguro a este composto (ATSDR, 2007b).

Aliados aos efeitos do benzeno no organismo humano os dados apresentados na Tabela 2 justificam as alterações na legislação, que estabelece valores mais baixos da presença de benzeno na produção de gasolina (BRASIL, 2004). Os riscos de intoxicação por benzeno aumentam em função de sua solubilidade em água, que cresce com a adição de álcool à gasolina, aumentando sua mobilidade no meio ambiente.

O controle da contaminação do meio ambiente pelo benzeno torna-se crítico diante das consequências para a saúde da população, sobretudo daquelas pessoas vizinhas de refinarias, de grandes armazenamentos de combustíveis e mesmo dos postos de gasolina comuns (BRASIL, 2006).

Tabela 2 – Concentração em mg L<sup>-1</sup> de benzeno em uma mistura de etanol e água, sendo uma parte de benzeno e dez partes da mistura.

Etanol %	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	Desvio Padrão
0,0	1706,57	1790,41	1776,29	1757,75	44,88
1,0	1800,28	1841,21	1816,37	1819,29	44,88
2,2	1881,57	1783,91	1881,29	1848,92	56,30
4,0	1955,24	1936,33	1881,01	1924,19	38,57
10,0	2117,82	2139,28	2112,46	2123,19	14,19
16,0	2339,12	2304,12	2292,83	2312,02	24,14
22,0	2543,19	2517,23	2500,01	2520,14	21,74

Fonte: Adaptada de (FERNANDES, 1997)

A meia vida do benzeno depende do ambiente em que se encontra, podendo ser de 5 a 6 dias em águas superficiais, de 13,4 dias no ar, de 10 dias a 2 anos em águas profundas, 7,2 dias em solos na espessura de 1 cm e até 38,4 dias em solos com espessura de 10 cm (SANTOS, 2009).

O benzeno faz parte da composição do petróleo. É encontrado nas proximidades de depósitos de gás natural e do próprio petróleo em até 0,8 µg L<sup>-1</sup>, mas a parcela da interferência humana para a presença do composto no ambiente está em torno de 90% e vem da fumaça de cigarros, abastecimento e exaustão de veículos e emissões industriais.

Segundo o Ministério da Saúde (BRASIL, 2006), o benzenismo se origina de exposição ao benzeno apresentando complicações e sintomas característicos verificados através de vários sinais no organismo humano. As complicações, ou são agudas se a exposição for elevada, com alterações neurológicas, ou com vários sintomas clínicos por exposição crônica. Podem ocorrer no sistema hematopoiético complicações a médio ou a longo prazo. Os sinais estão presentes em aproximadamente 60% dos casos. Esses sinais podem ser: infecções de repetição tontura, sonolência, astenia e mialgia.

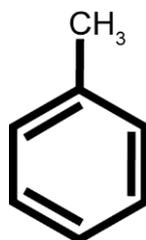
Não há tratamento específico com o uso de medicamentos nos casos de intoxicação pelo benzeno. Quando confirmado o diagnóstico de intoxicação (benzenismo), o acompanhamento médico deve ser constante e de longo prazo.

Devido aos riscos apresentados pelo benzeno, portarias interministeriais específicas foram criadas no Brasil com enfoque em proibição de usos de benzeno (BRASIL, 2004).

### 1.1.2 O tolueno

O tolueno (Figura 2) é um líquido incolor com odor distinto. Ocorre naturalmente como constituinte de óleo cru e na árvore bálsamo-de-tolu, também é produzido no processo de fabricação de gasolina.

Figura 2 – Representação esquemática da molécula de tolueno



Fonte: Dos autores (2017)

O tolueno é usado na fabricação de tintas, solventes, esmalte para unhas, lacas, adesivos, borrachas, na curtição de couro. É usado também na produção de benzeno, náilon, plásticos, poliuretano, síntese do explosivo TNT (Trinitrotolueno), ácido benzóico. A Tabela 3 apresenta algumas propriedades do tolueno. A gasolina recebe também a adição de tolueno juntamente com benzeno e xileno para aumentar a taxa de octanagem.

Tabela 3 - Propriedades do tolueno

Massa molar	Aparência	Densidade a 20°C	Solubilidade em água
92,14 g mol <sup>-1</sup>	Líquido incolor	0,867 g cm <sup>-3</sup>	0,53 g L <sup>-1</sup> a 25 °C

Fonte: (LIDE, 2003)

Estudos realizados em trabalhadores e animais expostos ao tolueno indicam que o tolueno não é carcinogênico (ATSDR, 2015). O tolueno entra em nosso corpo

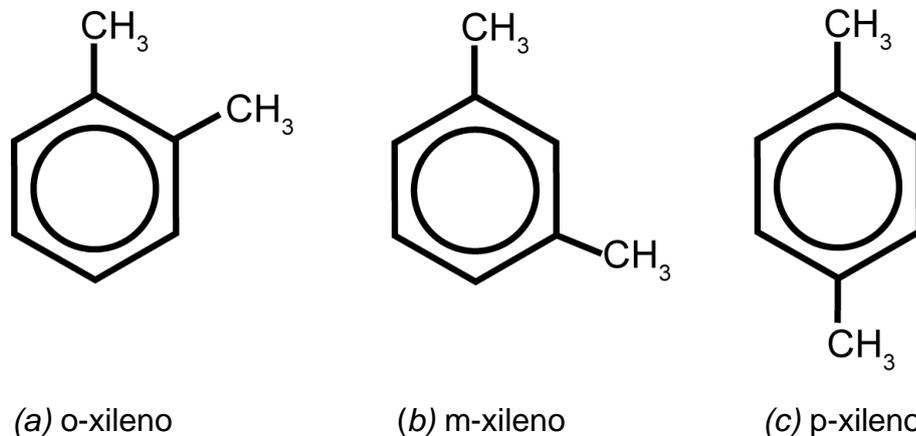
principalmente pela respiração, mas pode também penetrar pela pele, por exposição direta.

A principal ação deletéria do tolueno em nosso organismo é sobre o sistema nervoso, onde provoca dores de cabeça, tontura ou inconsciência, de maneira temporária. No entanto alguns efeitos como desorientação, comprometimento cognitivo, perda de visão e audição podem ser permanentes com exposição repetitiva. A solubilidade do tolueno (Tabela 3) em água é pequena, da ordem de  $0,53 \text{ g L}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 1.1.3 O xileno

O xileno (Figura 3) ocorre naturalmente no petróleo, no alcatrão do carvão e também é formado em pequena quantidade durante incêndio em florestas. O xileno é usado como solvente de tintas, na fabricação de borracha, na indústria de couros, como agente de limpeza, em vernizes e também na gasolina. Os efeitos do xileno no organismo são semelhantes aos efeitos do tolueno, mas pode-se acrescentar irritação da pele, olhos e garganta, dificuldade em respirar, lentas resposta a estímulos visuais e problemas de memória (ATSDR, 2007b).

Figura 3 - Representação esquemática da molécula de xileno



Fonte: Dos autores (2017)

O Xileno se apresenta na forma de três isômeros. Diferem em algumas propriedades como, por exemplo, o ponto de ebulição, onde o do orto-xileno é  $144 \text{ }^\circ\text{C}$ , do meta-xileno  $139 \text{ }^\circ\text{C}$  e do para-xileno  $138 \text{ }^\circ\text{C}$ . Suas densidades a  $20^\circ\text{C}$  são respectivamente  $0,88 \text{ g/cm}^3$  -  $0,86 \text{ g/cm}^3$  -  $0,86 \text{ g/cm}^3$ . O ponto de fusão é que

apresenta a maior diferença entre eles: orto-xileno  $-25^{\circ}\text{C}$ , meta-xileno  $-48^{\circ}\text{C}$  e para-xileno  $13^{\circ}\text{C}$ . As propriedades ligeiramente distintas nos permitem separá-los em laboratório. Algumas propriedades do xileno estão apresentadas nas Tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades do xileno

Massa molar	Aparência	Densidade a $20^{\circ}\text{C}$	Solubilidade em água
$106,17 \text{ g mol}^{-1}$	Líquido incolor	$0,88 \text{ g cm}^{-3}$	Insolúvel

Fonte: (LIDE, 2003)

#### 1.1.4 BTX

Os compostos aromáticos estão entre os principais poluentes do meio ambiente (ATSDR, 2007a, 2007b, 2015; HARPER; LICCIONE, 1995). Com o objetivo de controle e acompanhamento das exigências legais, busca-se cada vez mais o desenvolvimento de técnicas e tecnologias que permitam uma avaliação precisa dos seus níveis no ambiente, sobretudo dos chamados BTX.

A adição de 27% de etanol na gasolina no Brasil (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2015) aumenta consideravelmente a solubilidade dos BTX na água, fato que aumenta sua mobilidade no meio ambiente.

A composição da gasolina difere de um país para o outro e de uma estação para outra (CLINE; DELFINO; RAO, 1991). Ambientes e climas variados exigem gasolinas adequadas a cada necessidade.

A gasolina é composta de uma mistura de hidrocarbonetos voláteis, sendo que os de maiores cadeias são as parafinas, cicloparafinas e compostos aromáticos, entre eles os BTX, que apesar de baixa solubilidade, ainda são os compostos mais solúveis e de maior mobilidade presentes na gasolina (POULSEN; LEMON; BARKER, 1992)

### 1.1.5 Monitoramento de BTX

Trabalhos realizados empregando-se a técnica cromatográfica na análise de compostos aromáticos existem em grande número na literatura, sendo a grande maioria deles de cromatografia gasosa (CG) (ANDRADE; DE, 2008; ASGHARI; YOSHIDA, 2008; ATSDR, 2007a, 2007b, 2015; BARBOSA, 2006; BARD, 1988; CAÑIZARES et al., 2005; CANZANO et al., 2014; CARNEIRO, 2012; CARVALHO, FÁBIO ISRAEL M., FILHO, 2014; DE; QU; GERAIS, 2016; DE OLIVEIRA et al., 2008; FOO, 1991; HARPER; LICCIONE, 1995; KARUWAN et al., 2006; LACORTE et al., 2002; LEAL et al., 2014; LEE et al., 2011; LIMA; RAIMUNDO JR.; PIMENTEL, 2011; LUIZA; FENSTERSEIFER, 2010; MARTENS; FRANKENBERGER, 1990; MOOLLA; CURTIS; KNIGHT, 2015; OLIVEIRA et al., 2007a; PARELLADA; DOMÍNGUEZ; FERNÁNDEZ, 1996; PAVLOVA; IVANOVA, 2003; PETRUCCI; MONTANARO, 2011; POPP; PASCHKE; WORDS, 1997; RIEDIKER; SUTER; GIGER, 2000; SATO et al., 2001; SCHÖNING et al., 2003; SIEG; FRIES; PÜTTMANN, 2008; SILVA et al., 2009; TROJANOWICZ, 2011; WANG, 2000; ZHANG et al., 2010).

Como normalmente as concentrações de BTX são muito baixas, torna-se necessário uma pré-concentração, o que justifica o baixo número de trabalhos com injeção direta de amostras. Neste caso, são empregados como detectores espectrometria de massas ou detecção por ionização em chama.

A técnica mais usada para analisar a presença desses compostos em água é a extração por headspace (HS), que pode estar acoplado em sistema de microextração em fase sólida e em seguida análise por GC (HELENO et al., 2010).

A cromatografia gasosa (CG) é a técnica padrão empregada na indústria petroquímica para a análise de hidrocarbonetos presentes na gasolina, pois apresenta precisão, alta sensibilidade, baixo limite de detecção e baixo nível de ruído (MARTINS, 2016).

Um aspecto importante a ser observado é a forma de obtenção das amostras. Na CG as mais comuns são: MEFS (Micro Extração em Fase Sólida) e headspace. Parâmetros de extração são necessários a cada substância pesquisada, uma vez que pode haver perdas de analito ou contaminação dos mesmos. Por isso, sempre se busca otimizar esses parâmetros para cada tipo de amostra e forma de quantificação a ser empregada (SIEG; FRIES; PÜTTMANN, 2008).

Em pesquisas realizadas onde se compara diferentes métodos analíticos (HS-CG-MS e CG-FID), verificou-se a complexidade em amostragem e conservação das amostras, preparação de soluções padrão, extração e os procedimentos de quantificação (LACORTE et al., 2002).

Outras linhas de pesquisa estudam a biodegradação com o uso de bactérias, em cujo meio de cultura é adicionada a mistura BTX. Após o tempo apropriado de crescimento da bactéria, amostras foram extraídas por headspace e analisadas por CG-FID (Cromatografia Gasosa-Detecção por Ionização em Chama). Nessas condições foi possível levar, após 50h de incubação, à total degradação da mistura BTX (LEE et al., 2011). Ainda, sobre biodegradação, têm sido feitos trabalhos em biorreatores visando, não só a degradação de BTX, mas também sua utilização como fonte de energia.

A técnica de headspace permite adaptações de acordo com o tipo de amostra disponível. Usa-se até a injeção de ar comprimido para forçar o desprendimento das substâncias em estudo (FERREIRA, 2000).

A técnica CG-HS (Cromatografia Gasosa-amostragem por HeadSpace) também foi empregada com resultados positivos, permitindo otimização de temperatura, salinidade, tempo de incubação, tudo visando aumentar a sensibilidade da análise (CARNEIRO, 2012). Alguns dos tratamentos convencionais (incineração, aterro e lavagem) para retirada da contaminação ambiental pelos BTX, não têm destruído os mesmos, apenas transportado de fase, levando a um acúmulo de resíduos tóxicos (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

Tanto os BTX quanto outros derivados de petróleo são menos densos que a água, assim formam um filme que flutua na parte superior do lençol freático. Fato que não ocorre com outros solventes mais densos que a água, que se depositam em regiões mais profundas dos aquíferos. Mesmo com baixa solubilidade, lentamente os BTX se dissolvem na água e formam plumas de água contaminada, movendo-se na mesma direção do fluxo da água, levando à contaminação de todo o aquífero onde se encontra (LUIZA; FENSTERSEIFER, 2010).

Um trabalho recente feito no estado do Pará (Tabela 5), no Brasil, trouxe dados de gasolinas tipo A (sem adição de etanol) amostradas no próprio estado (CARVALHO, FÁBIO ISRAEL M., FILHO, 2014). A tabela 5 mostra a composição média da gasolina citada, onde o teor de BTX é expressivo e, no caso de vazamentos, são os primeiros a contaminarem o lençol freático.

Tabela 5 - Composição química média de gasolina tipo A, amostradas no estado do Pará, Brasil.

Composto	% (v/v)
Isopentano	4,7
n-Pentano	4,1
Benzeno	0,8
2-Metil-2-buteno	3,7
2-Metilpentano	3,3
Tolueno	3,2
m-Xileno	2,7
n-Hexano	2,7
Trans-2-penteno	2,6
2-Metil-1-buteno	2,2
Metilciclopentano	2,1
n-Heptano	2,1
1,2,4-Trimetilbenzeno	2,0
n-Octano	1,9
1,1,2-Trimetilciclohexano	1,8
Metilciclohexano	1,8
o-Xileno	1,7
3-Metilpentano	1,7
1-Metilciclopentano	1,6
p-Xileno	1,3
n-Butano	1,3

Fonte: Adaptada de (CARVALHO, FÁBIO ISRAEL M., FILHO, 2014).

A tabela 6 apresenta valores de alguns componentes de gasolinas produzidas em vários países, destacando os BTX que apresentam valores relativamente altos. Quando comparadas com a gasolina brasileira nota-se que as gasolinas de outros países apresentam teores de benzeno até 5 vezes acima dos valores permitidos no Brasil.

Tabela 6 – Composição de algumas gasolinas e suas respectivas empresas produtoras ao redor do mundo. Valores expressos em porcentagem (v/v).

Componente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Benzeno	<1,2	<1	<1,1	2,9	3,8	0,5-3,5	0-1,5	0,45-3,2		0-3,5
Tolueno	<15	~5	8-28	9	13,0	1-13	0-15	0,9-11	0-20	0-20
Xilenos	<8	~8	8-28	6,5	12,0	1-8	0-8	1,8-8	0-20	0-20

1 – Exxon Móbil **2009**-Canadá      2 - Exxon Móbil Austrália-**2010**  
 3 – Tesoro-Texas (USA) **2011**      4 – Sinclair-**2005**-Utah Gas. Comum  
 5 - Sinclair-**2005**-Utah Gas. Premium      6 – Marathon Ohio **2010**  
 7 – Esso Imperial Oil-Canada-**2010**      8 - Speedway LLC Enon, OH 45501 **2011**  
 9 - Equilon enterprises llc USAb **1999**      10- Shell Oil Products US **2003**

Fonte: Adaptado de (MAGNANELLI, 2012)

Na tabela 7 estão apresentados os valores orientadores (não são valores com peso de lei) para controle de contaminantes dos solos no Brasil. Pesquisas realizadas em outros países e também no Brasil (CORREA et al., 2012; FOO, 1991), confirmam o grande risco que os atendentes em postos de gasolina incorrem ao trabalhar o tempo todo em ambientes com níveis mais elevados de BTX, devido aos pequenos vazamentos durante abastecimentos de veículos, descarregamento de caminhões, bem como os vapores que circulam pelo ambiente, nem sempre bem ventilados.

Tabela 7- Valores orientadores para compostos contaminantes nos solos no Brasil

COMPOSTO	CONCENTRAÇÃO EM PESO SECO (mg kg <sup>-1</sup> )			
	Valores de prevenção	Agrícola	Valores de intervenção residencial	Industrial
Benzeno	0,03	0,06	0,08	0,15
Tolueno	0,14	30	30	75
Xilenos	0,13	25	30	70

Adaptado de: (BRASIL. CONAMA, 2009)

Os dados de uma pesquisa realizada na África do Sul (MOOLLA; CURTIS; KNIGHT, 2015), mostram que todos os empregados de uma empresa de ônibus no centro de Joanesburgo- África do Sul – de propriedade do governo, excederam aos limites de valores críticos de exposição aos BTX, superando a tolerância estabelecida por normas internacionais. Sobretudo aqueles trabalhadores que já executam a função há décadas.

Em outro trabalho, realizado na Nigéria, fez-se a dosagem de meta-hemoglobina em trabalhadores de postos de combustíveis e oficinas mecânicas. Neste caso, foi constatado que há um alto índice de contaminação, apresentando níveis de meta-hemoglobina até 5 vezes maior que o normal (UDONWA et al., 2009). Este fato corrobora para que o auto-atendimento em postos de combustíveis, praticado em alguns países, diminui a exposição dos atendentes aos compostos BTX nos postos de gasolina.

Na literatura, a maioria dos trabalhos envolvendo os termos eletroquímica e BTX está relacionada à sua combustão eletroquímica (ASGHARI; YOSHIDA, 2008;

OLIVEIRA et al., 2007b; ZHI et al., 2003). A determinação simultânea ou individual de vapores de benzeno, tolueno e xileno vem sendo investigada por meio de sensores cujos constituintes principais são óxidos metálicos, como por exemplo,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , entre outros (CAO et al., 2008; CHÁVEZ et al., 2013; GAO et al., 2013; GU et al., 2012; MA et al., 2012; SEO et al., 2011; SUN et al., 2011).

Contudo não há relatos na literatura sobre a determinação eletroanalítica simultânea de BTX em matrizes aquosas. Deste modo, o emprego do eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) torna-se uma ferramenta de grande importância, pois apresenta vantagens quando comparado a outras superfícies de carbono (LUONG et al., 2009; MACPHERSON, 2015).

Os DDBs têm sido extensivamente estudados nesses últimos anos, devido às suas propriedades eletroquímicas fundamentais (ENACHE et al., 2009; KRAFT, 2007). As características eletroquímicas marcantes deste material incluem uma ampla janela de potencial em soluções aquosas, baixa corrente capacitiva e fraca adsorção para a maioria das moléculas orgânicas, alta estabilidade de resposta, boa eletroatividade acerca de certas espécies orgânicas as quais desativam a superfície de outros eletrodos convencionais (NARAYAN et al., 2006; PLESKOV, 2002), o que torna esse novo material promissor para aplicações eletroanalíticas (DE OLIVEIRA et al., 2008; LOURENÇÃO et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2007a; SARTORI et al., 2010; SONG et al., 2012; TOGHILL et al., 2010) em eletrossíntese (OLIVEIRA et al., 2007b; SUFFREDINI; MACHADO; AVACA, 2004), combustão eletroquímica (CAÑIZARES et al., 2005; INIESTA et al., 2001; OLIVEIRA et al., 2007b; PETRUCCI; MONTANARO, 2011), bem como para o uso como material de apoio em eletrocatalise (HUTTON et al., 2011; SINÉ et al., 2006; STRADIOTTO et al., 2009; YAGI; ISHIDA; UOSAKI, 2004).

No Brasil, o Ministério da Saúde, através da Portaria 518/04, determina que os valores máximos permitidos (VMP) para benzeno, tolueno e xileno em água, para consumo humano, são de 5, 170 e  $300 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente (HELENO et al., 2010).

A determinação simultânea dos BTX em matrizes aquosas é realizada por cromatografia a gás (CG) usando detecção por ionização em chama ou espectrometria de massas (LACORTE et al., 2002; SIEG; FRIES; PÜTTMANN, 2008; ZHANG et al., 2010).

Como alternativa, a análise de BTX e hidrocarbonetos totais presentes em água se realiza com o uso de sensores óticos e detecção na região do infravermelho (LIMA; RAIMUNDO JR.; PIMENTEL, 2011).

Embora das técnicas de análise de BTX sejam muito precisas e sensíveis, elas são dispendiosas, pois exigem preparações trabalhosas das amostras, o que pode levar a perdas do analito. Além do elevado custo dos equipamentos, também há a necessidade de técnicos altamente treinados.

Assim, as técnicas eletroanalíticas surgem como uma excelente opção, pois combinam menor tempo de análise, elevada sensibilidade e seletividade, simplicidade de manuseio, baixo custo e potencialidade adequada para automação (LANGHUS, 2001; SCHOLZ, 2009; UNWIN, 2007).

Normalmente, os limites de detecção e a precisão das técnicas eletroanalíticas são muito próximos daqueles observados em experimentos cromatográficos (LANGHUS, 2001; MIRCESKI et al., 2013; OZKAN, 2009; SCHOLZ, 2009; UNWIN, 2007). Dentre as técnicas eletroanalíticas a voltametria de onda quadrada tem sido empregada de forma crescente na quantificação de diversas substâncias (BERTOLINO et al., 2006; CARVALHO et al., 2015; CHEN; SHAH, 2013; CODOGNOTO; MACHADO; AVACA, 2002; DOGAN-TOPAL; OZKAN; USLU, 2010; FERREIRA et al., 2014; FERREIRA VITORETI et al., 2014; MIRCESKI et al., 2013)

## 1.2 O ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO

A partir do desenvolvimento das técnicas de dopagem (PLESKOV et al., 1987), tornou-se possível a utilização de substâncias como o diamante, tornando-os bons semicondutores, ampliando consideravelmente sua gama de utilizações, incluindo a eletroquímica (DE BARROS et al., 2005).

Com a produção de filmes de diamante em larga escala, seu custo se tornou acessível e possibilitou um aumento crescente de pesquisas baseadas nos eletrodos DDB. Esses estudos iniciais acabaram por criar uma área ainda inexistente na eletroquímica de semicondutores: A Eletroquímica do diamante (PELSKOV et al., 1987).

Os métodos comuns de produção de filmes de diamante são a HPHT (High-Pressure/High-Temperature e CVD (Chemical Vapor Deposition, em inglês). Após vários avanços e aprimoramentos dessas técnicas, hoje se produz filmes de diamante

em escala industrial com a possibilidade de acrescentar outros elementos, que modificam o comportamento do diamante puro, permitindo ter controle sobre suas propriedades (ZHANG et al., 2016).

No processo de dopagem com Boro, esse elemento é inserido juntamente com os gases metano e hidrogênio em diversas formas diferentes ( $B_2H_6$ ,  $B_2O_3$ , por exemplo). Nesse caso, tanto o Boro quanto outros elementos inseridos no processo, são considerados impurezas no diamante fabricado. Esse processo tem maior eficiência que outro, conhecido como implantação iônica, feito após o crescimento do diamante. Na adição do boro o tipo de semiconductor gerado é o do tipo-p. As propriedades da superfície do DDB interferem bastante em seu comportamento eletroquímico.

Os eletrodos DDB podem ter suas propriedades afetadas pela proporção e tipo de dopante, morfologia dos grãos de diamante, impurezas como carbono  $sp^2$ , defeitos na superfície do filme, orientação cristalográfica e terminações em oxigênio ou hidrogênio oriundas de tratamentos catódicos e anódicos aos quais o DDB pode ser submetido. A molhabilidade do DDB sofre alterações, tornando-se hidrofóbico quando o eletrodo apresenta terminações em H e hidrofílico quando terminado em O (AZEVEDO; BALDAN; FERREIRA, 2013). Todos esses fatores interferem nas características que deve ter o eletrodo, mas também, permitem produzir filmes com aplicações específicas de acordo com determinada necessidade (SILVEIRA, 2008).

Foram feitos experimentos usando uma dopagem de  $10^{18}$  e  $10^{20}$  átomos de boro  $cm^{-3}$ , ou seja, 2.000 e 20.000 ppm de boro visando analisar o comportamento do DDB nessas condições. Comprovou-se que no diamante dopado com uma concentração maior de Boro, o comportamento foi mais hidrofílico e os grãos de diamante cresceram menores e mais homogêneos. São alternativas para modificações, que respondem às necessidades analíticas reais (AZEVEDO; BALDAN; FERREIRA, 2013).

Devido às diferenças e características de cada processo de produção, a técnica de CVD foi a escolhida, pois essa técnica permite um maior controle na incorporação do dopante e é possível utilizá-la para cobrir um substrato de área maior (MACPHERSON, 2015). Um aspecto interessante na produção de diamante com deposição química de vapor (CVD) é a escolha do substrato. O mais indicado (até 1988) era o substrato que apresentasse boa resistência mecânica e cujo coeficiente de dilatação se aproximasse bem do coeficiente do próprio filme de diamante,

evitando rachaduras depois que o eletrodo saía do reator. Porém, houve grande evolução da técnica do CVD e atualmente se pode usar os mais diferentes substratos (TEIXEIRA, 2012).

Um fator que determina a largura da janela de potencial em meio ácido do DDB é o seu nível de dopagem. Quanto maior a dopagem menor a janela de potencial, pois aumenta muito sua condutividade superficial.

Estudos visando compreender mais detalhadamente a produção do radical hidroxila são importantes para delinear e quantificar as possibilidades de oxidação de substâncias de interesse (ENACHE et al., 2009).

Após o aprimoramento na produção do DDB, observa-se um aumento no número de trabalhos em eletroquímica (AZEVEDO; BALDAN; FERREIRA, 2013; CAÑIZARES et al., 2005; CARVALHO et al., 2015; CHAPLIN; HUBLER; FARRELL, 2013; CHAVES et al., 2015; CODOGNOTO; MACHADO; AVACA, 2002; DE OLIVEIRA et al., 2008; DOGAN-TOPAL; OZKAN; USLU, 2010; ENACHE et al., 2009; FERREIRA VITORETI et al., 2014; GIMENES et al., 2015; HUTTON et al., 2011; INIESTA et al., 2001; KARUWAN et al., 2006; KRAFT, 2007; LAWRENCE et al., 2006; LOURENÇÃO et al., 2009; LUONG et al., 2009; MACPHERSON, 2015; OLIVEIRA et al., 2007a, 2007b; PETRUCCI; MONTANARO, 2011; SARTORI et al., 2010; SINÉ et al., 2006; SONG et al., 2012; STRADIOTTO et al., 2009; SUFFREDINI; MACHADO; AVACA, 2004; TEIXEIRA, 2012; TOGHILL et al., 2010; TROJANOWICZ, 2011; YAGI; ISHIDA; UOSAKI, 2004).

Revisões na literatura envolvendo o uso de ddb mostram um aumento do número de aplicações desse eletrodo em eletroanalítica e no monitoramento de poluentes de várias classes químicas diferentes, mas sobretudo de poluentes orgânicos (ALFARO et al., 2006; BRILLAS et al., 2005; CHEN, 2004; FISCHER; DEJMKOVA; BAREK, 2011; GANDINI et al., 2000; GARCIA-SEGURA; OCON; CHONG, 2018; KÖRBAHTI; DEMIRBÜKEN, 2017; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; SHESTAKOVA; SILLANPÄÄ, 2017; ZAYAS, 2011; ZHANG et al., 2016).

Podem ser citados os compostos fenólicos, os ácidos orgânicos, efluentes da indústria de papel que são cancerígenos como organoclorados( dioxinas) (ZAYAS, 2011), fármacos com a presença de contaminantes cancerígenos como a hidrazina (CHANNON et al., 2013; KÖRBAHTI; DEMIRBÜKEN, 2017; BRILLAS et al., 2005; LOURENÇÃO et al., 2009).

Testes realizados buscando identificar quais as melhores soluções para eletrólito de suporte, também são relevantes, pois essa escolha faz a diferença entre a possibilidade de fazer-se análises simultâneas ou não, pois os fármacos são fornecidos em formulações mais complexas (CHAVES et al., 2015)

Há um grande número de trabalhos envolvendo a identificação e quantificação de inúmeros compostos químicos, das mais diversas classes, incluindo a oxidação de benzeno, mas, não se encontra na literatura trabalhos que visem a determinação simultânea da mistura BTX através da eletroquímica. Devido à importância de se detectar e quantificar tais substâncias, grandemente poluidoras do meio ambiente, de forma rápida confiável e com a grande vantagem de ser barata, quando comparada aos métodos mais tradicionais existentes, é que o presente trabalho foi realizado.

## **CAPÍTULO 2**

### **OBJETIVOS**

## 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento de uma metodologia analítica para a determinação simultânea de BTX em matrizes aquosas (laboratórios de pesquisa e em locais próximos a postos de combustíveis), que seja portátil, simples e rápida.

## 2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Os objetivos específicos deste trabalho são:

Estudar a eletroatividade dos compostos BTX sobre o DDB em meio aquoso, em diferentes valores de pHs, empregando-se diversos eletrólitos;

Escolha da técnica eletroanalítica mais adequada visando desenvolver uma metodologia para determinação individual e simultânea dos BTX em matrizes aquosas;

Determinação dos limites de detecção e quantificação dos BTX individualmente e em uma mistura ternária;

Realização de testes de recuperação.

**CAPÍTULO 3**  
**PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção serão apresentados os reagentes, soluções, técnicas, eletrodos e equipamentos empregados durante a realização do trabalho.

#### 3.1 REAGENTES

Na tabela 8 estão listados todos os reagentes empregados nos experimentos bem como sua procedência. Todos são de grau de pureza P.A.

Tabela 8- Origem dos reagentes analíticos empregados e suas fórmulas.

Reagentes	Fórmula Química	Origem
Cloreto de Prata	AgCl	Vetec
Ácido Sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Merck
Benzeno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	J.T. Baker
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	J.T. Baker
Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	J.T. Baker
Acetonitrila	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	Merck
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Merck

Fonte: Elaborada pelos autores (2017)

#### 3.1 SOLUÇÕES

Nos estudos iniciais do presente trabalho foram investigados vários eletrólitos suporte com o objetivo de se obter uma resposta eletroquímica ótima para os BTX. Dentre os eletrólitos testados, foram utilizadas soluções tampões, como por exemplo, tampão fosfato, acetato, B-R, glicina-HCl, ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> entre outros, em diferentes valores de pHs. Contudo, o eletrólito que apresentou voltamogramas com picos mais bem definidos e foi o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Todas as soluções estoque dos BTX, foram preparadas na concentração de 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. Devido às diferenças de solubilidade em água (xileno insolúvel, tolueno 0,47 gL<sup>-1</sup> e benzeno 0,8 gL<sup>-1</sup>), optou-se por dissolver primeiramente os reagentes em 4 % de acetonitrila (ACN) e em seguida completar os volumes com água de alta pureza

(Milli Q®). O eletrólito de suporte empregado no estudo foi uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

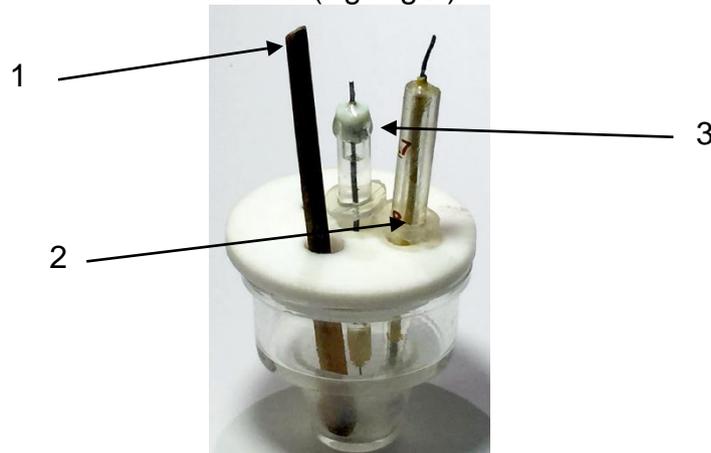
Todas as soluções de BTX foram preparadas diariamente, pois os mesmos são voláteis. Toda a vidraria foi lavada com solução sulfocrômica para garantir a limpeza.

## 3.2 EQUIPAMENTOS

### 3.2.1 Potenciostato

Os experimentos eletroquímicos foram realizados empregando-se um potenciostato EmStat 3+, marca PalmSens, interfaceado em um PC, usando o software PSTrace 4.6. A célula eletroquímica utilizada foi confeccionada em vidro pirex, com capacidade total de 20 mL. Fig. 4.

Figura 4 - Célula eletroquímica utilizada nos experimentos eletroanalíticos para a determinação dos BTX. Indicados têm-se: 1 – Eletrodo de trabalho (DDB), 2 – Contra eletrodo (fio de Pt), 3 – Eletrodo de referência (Ag /AgCl).



Fonte: Dos autores (2017)

### 3.2.2 Os Eletrodos

#### 3.2.2.1 Eletrodo de trabalho

O eletrodo de trabalho utilizado foi o Diamante Dopado com Boro (DDB), com nível de dopagem de 8.000 ppm, com  $4 \text{ mm}^2$  de área, adquirido do *Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique SA (CSEM)*, Neuchâtel, Suíça. A técnica de

deposição do diamante seguida pelo fornecedor foi a Deposição Química de Vapor, CVD (Chemical Vapor Deposition) entre 2440 e 2560 °C, usando para isso uma mistura de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e trimetilboro.

A montagem final do eletrodo foi feita no próprio laboratório onde se realizou a pesquisa. O eletrodo foi confeccionado por meio de uma placa de DDB, que foi colada com tinta prata sobre uma placa de cobre texturizado, que posteriormente foi recoberta com resina epóxi.

### *3.2.2.2 Eletrodo de Referência*

O eletrodo de referência foi de Ag/AgCl, em meio de KCl 3 molar, confeccionado no laboratório. Esse eletrodo foi montado fazendo-se uma anodização do fio de prata, recobrindo-o com AgCl.

### *3.2.2.3 Eletrodo Auxiliar*

O eletrodo auxiliar, também foi montado no laboratório, empregando-se um fio de platina de 0,3 mm de diâmetro e 5 mm de comprimento.

## 3.3 METODOLOGIA

### **3.3.1 Voltametria cíclica**

A voltametria cíclica (VC) é a técnica mais amplamente empregada no levantamento de informações sobre os processos redox de diversas reações eletroquímicas (SILVEIRA, 2008). Essas informações se referem à termodinâmica do processo redox, à cinética de transferência de elétrons e outros processos, inclusive de adsorção.

Devido à condição de fornecer tanto dados sobre o processo redox, como a rápida localização do potencial da reação redox e o efeito do meio sobre esse mesmo processo, a voltametria cíclica é a melhor técnica para a realização dos primeiros testes em um estudo eletroanalítico (WANG, 2000). As informações obtidas a partir dessa técnica são representadas em uma curva de corrente-potencial chamada de voltamograma.

Esta é uma técnica cujo princípio básico consiste na medida da corrente gerada em um eletrodo em solução, em função do potencial aplicado. O eletrodo no qual o potencial é varrido é chamado de eletrodo de trabalho. Muitos materiais têm sido utilizados como eletrodos de trabalho, mas os mais importantes são mercúrio (Hg), platina (Pt), ouro (Au) e grafite.

A voltametria cíclica permite também obter uma relação linear entre corrente de pico versus concentração da espécie eletroativa no seio da solução (BARD et al., 1980; WANG, 2000), isto é evidenciado pela equação de *Randles-Sevcik* (para sistemas reversíveis):

$$I_p = - (2.69 \times 10^{-5}) n^{3/2} C^\infty_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde,  $I_p$  é a densidade de corrente de pico em  $A \text{ cm}^{-2}$ ,  $D$  é o coeficiente de difusão em  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $v$  é a velocidade de varredura em  $V \text{ s}^{-1}$ ,  $C^\infty_0$  é a concentração da espécie eletroativa no seio da solução e  $n$  é o número de elétrons envolvidos.

No presente trabalho a voltametria cíclica foi empregada para analisar as regiões de potenciais de oxidação dos BTX sobre o DDB.

### 3.3.2 Voltametria de Onda Quadrada

A voltametria de onda quadrada é uma técnica de pulso sofisticada, que por meio do auxílio computacional tornou possível realizar tratamentos teóricos com maior profundidade, podendo-se criar modelos que envolvam sistemas reacionais diversos ou que estejam associados com a transferência de elétrons (O'DEA; OSTERYOUNG; OSTERYOUNG, 1981).

Por se tratar de uma técnica de pulso muito sensível a voltametria de onda quadrada permite alcançar limites de detecção próximos a  $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , sendo também possível determinar parâmetros cinéticos, número de elétrons transferidos, assim como processos envolvendo adsorção sobre a superfície eletródica (MIRČESKI; KOMORSKY-LOVRIĆ; LOVRIĆ, 2007). A voltametria de onda quadrada é amplamente empregada em eletroanálise (ANDRADE; DE, 2008; BARD et al., 2001; CARVALHO et al., 2015; CHANNON et al., 2013; CHAVES et al., 2015; CODOGNOTO; MACHADO; AVACA, 2002; CORRÊA, 2013; DE BARROS et al., 2005; DE OLIVEIRA et al., 2008; DE SOUZA et al., 2003; DE SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003; GIMENES et al., 2015; KARUWAN et al., 2006; KRAFT,

2007; LIMA, 2012; LUONG et al., 2009; MENDOZA et al., 2015; MIRCESKI et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2007a; OLIVEIRA; MACHADO, 2004; OZKAN, 2009; PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002; PLESKOV, 2002; “Quantificação de pesticidas utilizando técnicas eletroanalíticas”, 2004; RODRIGUES, 2011; SARTORI et al., 2010; SCHOLZ, 2009; SONG et al., 2012; SOUZA et al., 2004; STRADIOTTO et al., 2009; SUFFREDINI; MACHADO; AVACA, 2004; TOGHILL et al., 2010; WANG, 2000, 2006). No presente trabalho foi empregada no desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica para determinar individual e simultaneamente os BTX em meio aquoso.

**CAPÍTULO 4**  
**RESULTADOS E DISCUSSÕES**

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Para investigar a eletroatividade dos BTX sobre o eletrodo de diamante dopado com boro, foi utilizada inicialmente a técnica de voltametria cíclica.

É bem conhecido na literatura que as propriedades eletroquímicas do DDB são influenciadas pelas terminações em H (hidrogênio) ou O (oxigênio) (SARTORI et al., 2010; SCHWARZOVÁ-PECKOVÁ et al., 2017).

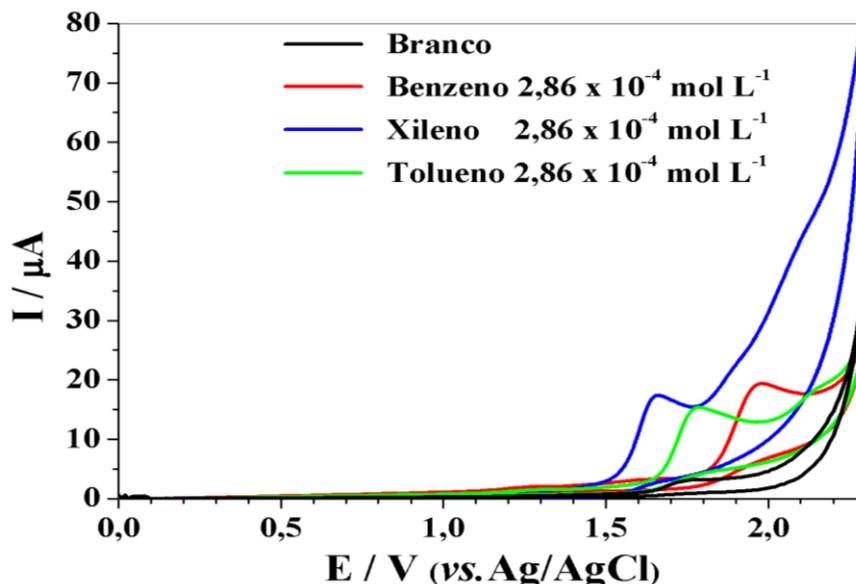
Deste modo, o eletrodo de diamante dopado com boro foi submetido inicialmente a tratamentos anódico e catódico, com objetivo de limpeza e condicionamento, respectivamente, em meio ao eletrólito suporte (5 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>), visando avaliar sua resposta eletroquímica frente aos BTX. (BANDA; SALAZAR, 2006; SILVEIRA, 2008; SUFFREDINI; MACHADO; AVACA, 2004).

Neste sentido, o tratamento catódico ao qual o DDB foi submetido (-3,0 V vs. Ag/AgCl) teve como objetivo a obtenção de baixos limites de detecção e quantificação e alta reprodutibilidade (BANDA; SALAZAR, 2006; CARVALHO et al., 2015; PLESKOV, 2002).

Em seguida, foram adicionados separadamente à célula eletroquímica os analitos (benzeno, tolueno e xileno), onde foram realizados experimentos para determinar suas eletroatividades separadamente em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

A figura 5 apresenta a voltametria cíclica individual dos BTX em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 mol L<sup>-1</sup>) para se analisar os comportamentos eletroquímicos individuais durante as oxidações. A concentração dos três compostos foi de 2,86 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>.

Figura 5 - Voltamograma cíclico em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) dos BTX  $2,86 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , sobre o eletrodo DDB 8.000 ppm. Velocidade de varredura  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .



Fonte: Dos autores (2017).

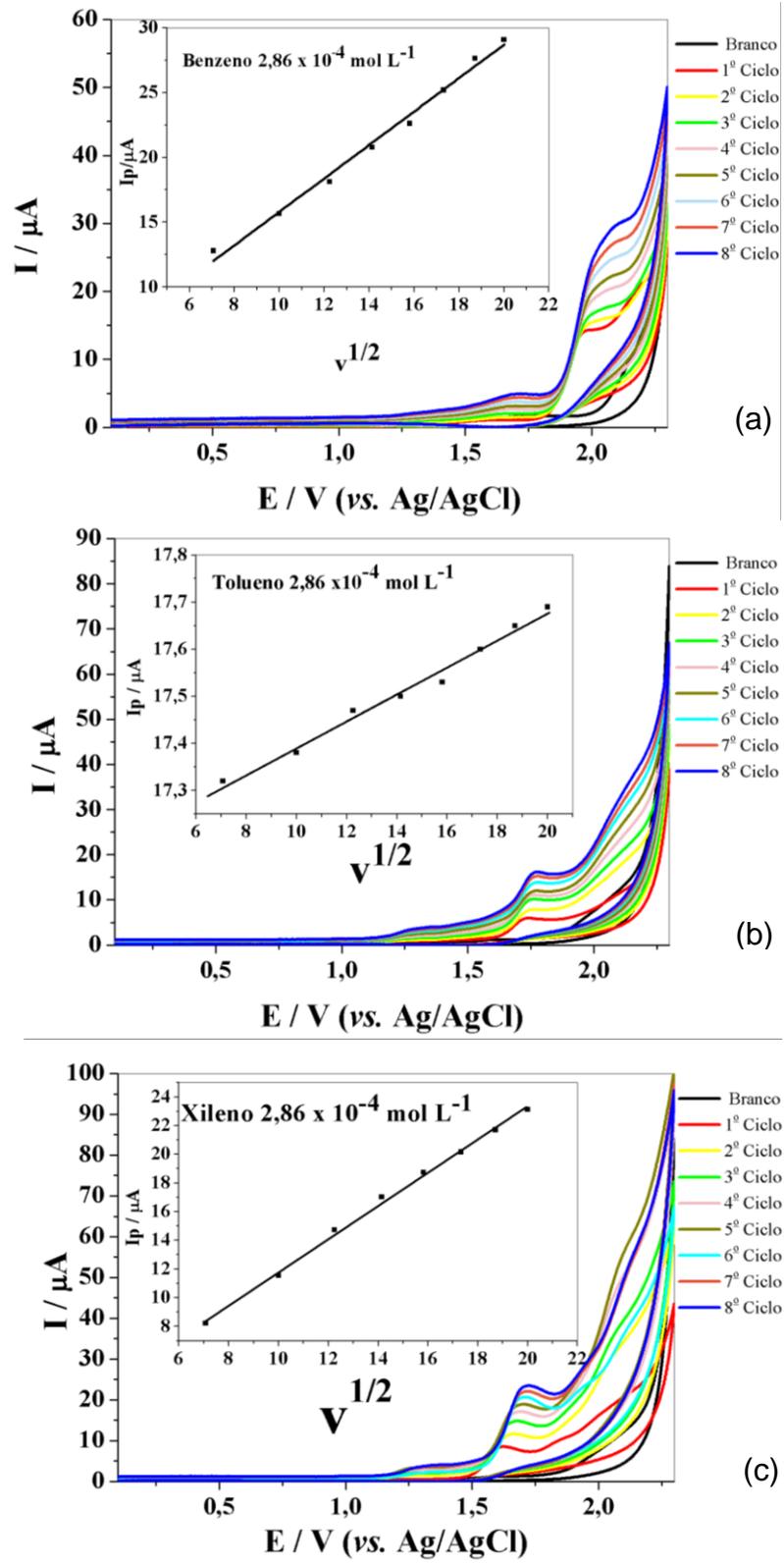
Nos voltamogramas cíclicos obtidos para os BTX observam-se picos irreversíveis bem definidos em 1,88, 1,77 e 1,66 V (vs. Ag/AgCl) para o benzeno, tolueno e xileno, respectivamente.

Como os potenciais de pico foram distintos para os analitos, foi possível investigar o desenvolvimento uma metodologia eletroanalítica para análise simultânea dos BTX em meio aquoso.

Foram realizados estudos com o objetivo de se avaliar a influência da velocidade de varredura sobre a corrente de pico para os BTX, como mostrado na Figura 6. Os voltamogramas cíclicos mostram o comportamento eletroquímico referente à oxidação dos BTX (individualmente), todos na concentração de  $2,86 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , sobre eletrólito suporte  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

O intervalo de potencial empregado nas análises foi de 0 V até +2,3 V, em diferentes velocidades de varredura ( $50\text{-}400 \text{ mV s}^{-1}$ ).

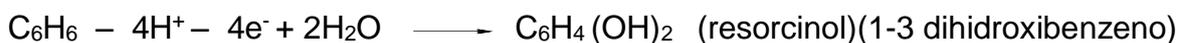
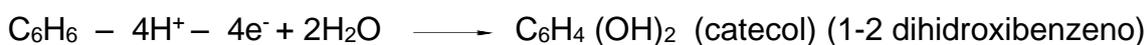
Figura 6 – Voltamograma cíclico em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) do benzeno (a), tolueno (b) e xileno (c) todos na concentração  $2,86 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , sobre eletrodo DDB 8.000 ppm. Velocidade de varredura variando de 50 em  $50 \text{ mV s}^{-1}$  até o valor final de  $400 \text{ mV s}^{-1}$ . Detalhe:  $I_p$  vs.  $v^{1/2}$ .



Fonte: Dos autores (2017)

Há no primeiro ciclo de cada um dos BTX um comportamento diferente dos demais devido a etapa inicial de adsorção necessária para as reações de oxidação subsequentes (SCHWARZOVÁ-PECKOVÁ et al., 2017).

Na literatura a oxidação eletroquímica do benzeno foi previamente investigada com o objetivo de alcançar sua completa mineralização em meio aquoso. Por se tratar de uma molécula modelo o estudo visou também elucidar seu mecanismo de oxidação sobre os DDBs (OLIVEIRA; SALAZAR-BANDA; SANTOS; *et al.*, 2007). O mecanismo de oxidação do benzeno sobre o DDB proposto pelos autores foi:



Na presente dissertação os mecanismos de oxidação dos BTX não foram investigados, uma vez que o objetivo se restringe à eletroanálise dos BTX.

Os valores do coeficiente de correlação para as curvas  $I_p$  vs.  $v^{1/2}$  foram de 0,97, 0,98 e 0,99 para o benzeno, tolueno e xileno, respectivamente. Deste modo, todos mostraram excelentes linearidades.

As relações lineares entre  $I_p$  vs.  $v^{1/2}$ , são características de processos controlados por difusão (ANDRADE, 2008; OLIVEIRA et al., 2007a; PACHECO et al., 2013; SCHOLZ, 2009; TEIXEIRA, 2012; WANG, 2000).

Embora os voltamogramas cíclicos obtidos para os BTX, mostrados nas Figuras 5 e 6, apresentem potenciais de picos distintos, a voltametria cíclica não foi escolhida para quantificar os analitos devido ao seu elevado limite de detecção e quantificação, em comparação com as técnicas de pulso.

Neste sentido, foi escolhida a técnica de voltametria de onda quadrada, pois apresenta baixos limites de detecção e quantificação, elevada sensibilidade e rapidez nas análises.

## 4.2 VOLTAMETRIA DA ONDA QUADRADA

Visando desenvolver uma metodologia eletroanalítica para a determinação dos BTX em meio aquoso, optou-se pela voltametria de onda quadrada.

Do ponto de vista prático, a maior vantagem da voltametria de onda quadrada está na possibilidade de se obter correntes de pico bem definidas em experimentos executados em alta velocidade de varredura (frequências), melhorando, assim, a sensibilidade da técnica.

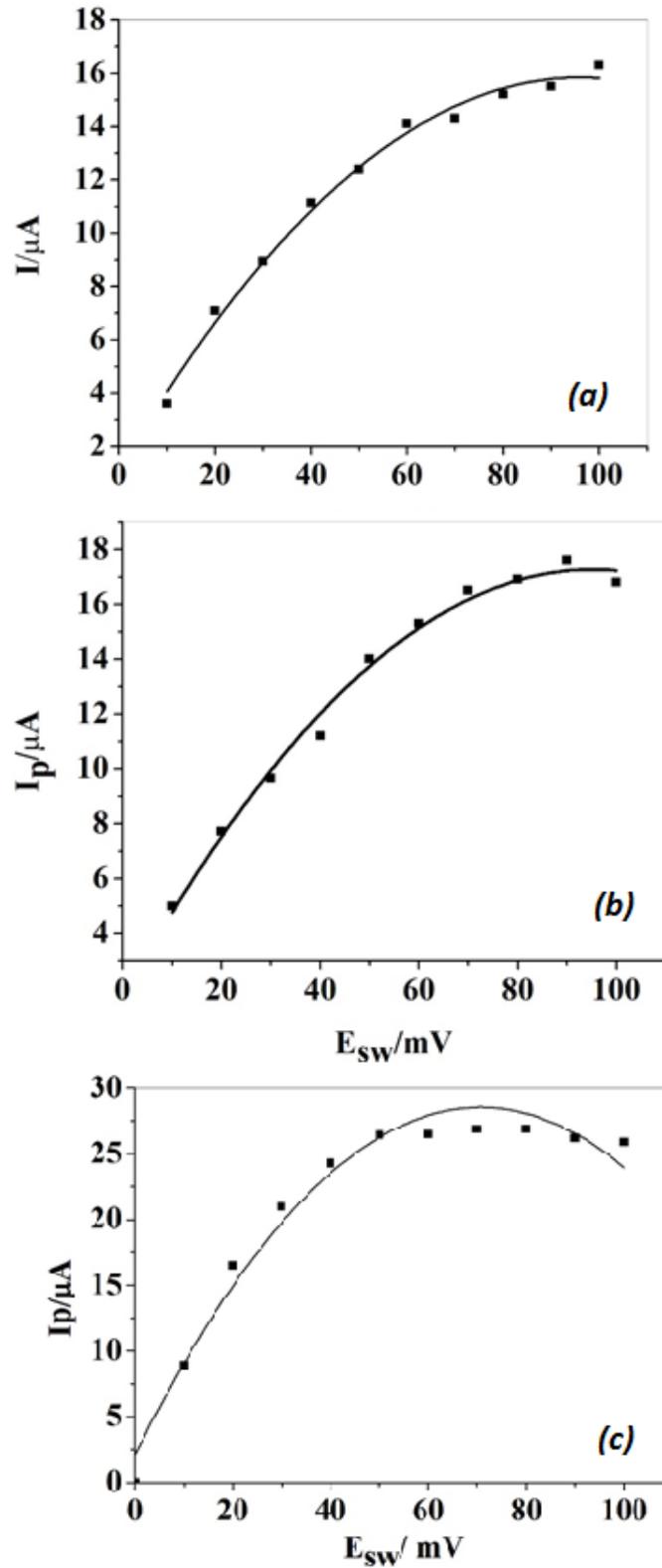
Visando maximizar a resposta eletroquímica, parâmetros como frequência ( $f$ ), amplitude de onda quadrada ( $E_{sw}$ ) e incremento de varredura ( $E_s$ ) foram avaliados com o objetivo de alcançar uma elevada relação entre  $I_p$ /concentração.

### 4.2.1 Amplitude

A amplitude de onda quadrada também é um parâmetro importante para aumentar a sensibilidade da técnica. Neste caso, foi realizado um estudo da influência da amplitude de onda quadrada ( $E_{sw}$ ) sobre a corrente de pico de oxidação dos BTX. A amplitude de onda quadrada foi variada entre 10 a 100 mV.

A seguir estão apresentadas as correntes de pico versus amplitude para o benzeno, tolueno e xileno (Figura 7).

Figura 7 -  $I_p$  vs. amplitude para o (a) benzeno ( $2,86 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ); (b) tolueno ( $2,86 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e (c) xileno ( $4,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) sobre o eletrodo de diamante dopado. Frequência 100 Hz.



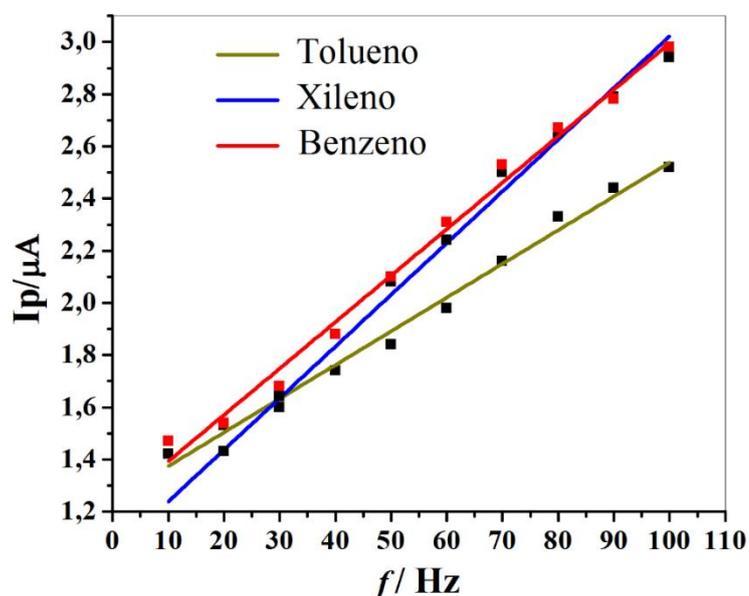
Fonte: Dos autores (2017).

Quando a amplitude atinge determinado limite, a curva perde linearidade e ocorre um alargamento dos picos com perda de resolução (BARD et al., 2001; MIRČESKI; KOMORSKY-LOVRIĆ; LOVRIĆ, 2007; O'DEA; OSTERYOUNG; OSTERYOUNG, 1981; WANG, 2006). Deste modo, por meio dos dados apresentados na Figura 7 observa-se que há uma linearidade entre  $I_p$  vs. Amplitude de onda quadrada para os BTX até 50 mV, que foi escolhido como valor de amplitude para as análises posteriores. Após este valor de amplitude ocorreu perda de resolução dos picos. A frequência e incremento de varredura se mantiveram constantes em 100 Hz e 2mV durante o estudo da amplitude.

#### 4.2.2 Frequência

A influência da frequência de onda quadrada para os BTX foi investigada mantendo-se a amplitude de onda quadrada e o incremento de varredura constantes em 50mV e 2 mV, respectivamente. As correntes de pico de oxidação dos BTX em função do aumento da frequência estão apresentadas na Figura 8.

Figura 8 - Gráfico de corrente vs. frequência construído com dados obtidos de voltamogramas individuais dos BTX



Fonte: Dos autores (2017)

O parâmetro na voltametria de onda quadrada, que corresponde à velocidade de varredura da voltametria cíclica, é a frequência de aplicação dos pulsos ( $f$ ). É muito importante que esse parâmetro seja otimizado porque, em grande parte dos

processos eletródicos, a corrente de pico é diretamente proporcional à frequência. Portanto qualquer incremento no valor da frequência representa aumento de sensibilidade na técnica.

Como pode ser verificado na Figura 8, existe uma relação linear entre as correntes de pico e a frequência de aplicação dos pulsos até 100 Hz, que foi a frequência definida para os BTX para o levantamento das curvas analíticas, testes de recuperação, cálculos dos limites de detecção, quantificação entre outros. É importante salientar que embora a corrente de pico seja linear até a frequência de 100 Hz, esse valor representou o limite máximo de frequência permitido pelo equipamento (potenciostato) empregado.

#### **4.2.3 Incremento de Varredura**

O incremento de varredura define o quanto o potencial deverá variar por unidade de tempo. Aumentando-se o incremento de varredura, poderá haver um ganho de sensibilidade da técnica (ANDRADE; DE, 2008). Os valores mais comuns para incremento de varredura variam entre 1 e 10 mV. O estudo do incremento de varredura mostrou um alargamento nos picos de oxidação dos analitos para valores mais altos que 4 mV, com ganho inexpressivo de corrente de pico.

A influência do incremento de varredura foi avaliada tanto para os componentes individuais como para a mistura BTX. Deste modo, optou-se pelo incremento de 2 mV pois, como o tolueno e o xileno possuem  $E_p$  muito próximos, qualquer perda de resolução poderia dificultar a análise da mistura BTX

#### **4.2.4 Testes com parâmetros otimizados**

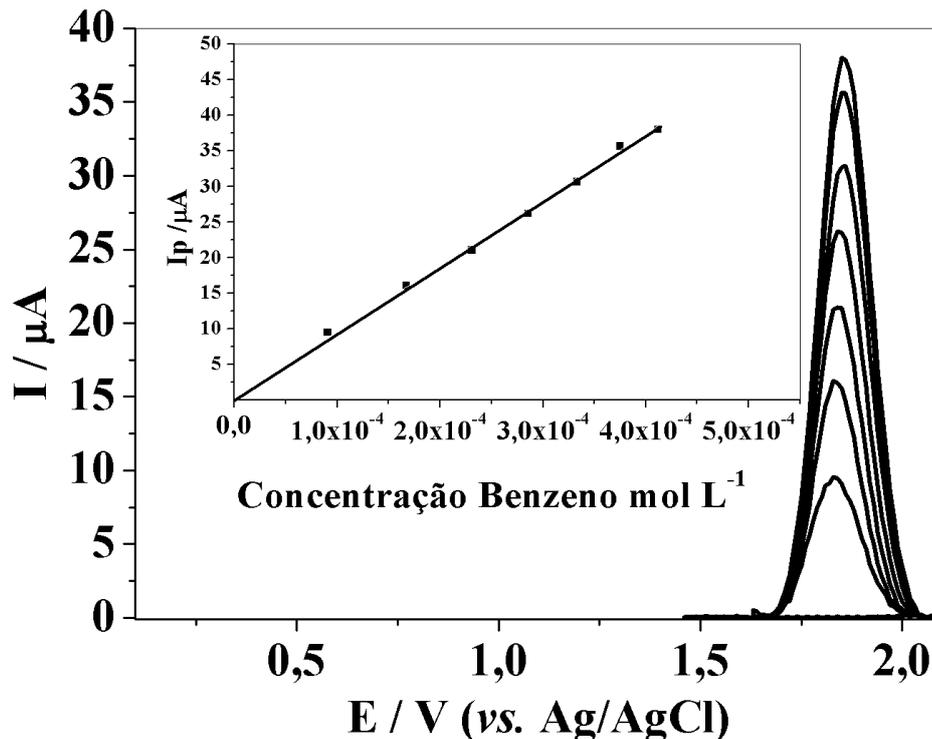
##### *4.2.4.1 Curva Analítica*

Após a otimização dos parâmetros de onda quadrada e escolha do melhor eletrólito, foram construídas as curvas analíticas para os BTX individualmente, utilizando-se soluções estoque cujas concentrações foram  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de benzeno, tolueno e xileno em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

A faixa linear analisada para o benzeno foi de  $9,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  até  $4,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Os parâmetros otimizados empregados na construção da curva analítica sobre DDB foram: frequência  $f = 100 \text{ Hz}$ , a amplitude de onda quadrada  $E_{sw} = 50 \text{ mV}$  e o incremento de varredura  $E_s = 2 \text{ mV}$

A Figura 9 mostra os voltamogramas de onda quadrada para o benzeno em função do aumento da concentração, juntamente com sua curva analítica.

Figura 9 - Voltamogramas de onda quadrada para o benzeno em função da concentração em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sobre DDB (8.000 ppm).  $f$  100 Hz,  $E_{sw}$  50 mV e  $E_s$  2 mV. Detalhe: Curva analítica.

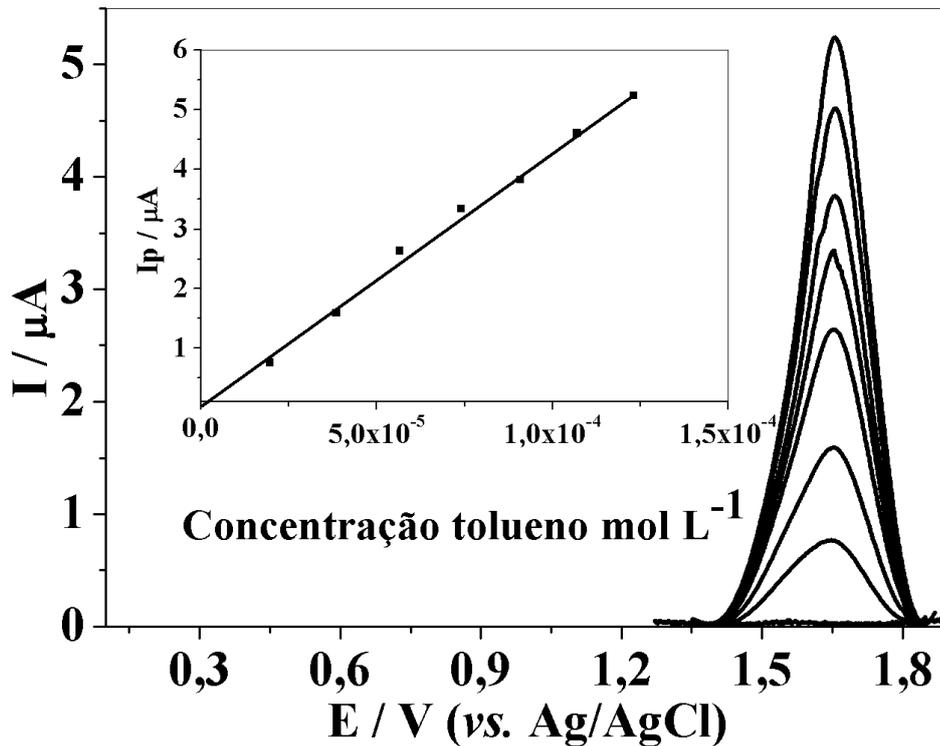


Fonte: Dos autores (2017).

Como pode ser observado, a curva analítica apresentou excelente linearidade para a faixa de concentrações investigada, onde o coeficiente de correlação obtido foi de  $R = 0,99$ .

Para o tolueno, os voltamogramas de onda quadrada em função do aumento da concentração, juntamente com a curva analítica estão mostrados na Fig. 10. Neste caso, a faixa linear investigada foi de  $1,96 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , até  $1,23 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de tolueno em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Figura 10 - Voltamogramas de onda quadrada para o tolueno em função da concentração em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) sobre o eletrodo DDB (8.000 ppm).  $f$  100 Hz,  $E_{\text{sw}}$  50 mV e  $E_s$  2 mV. Detalhe: Curva analítica.



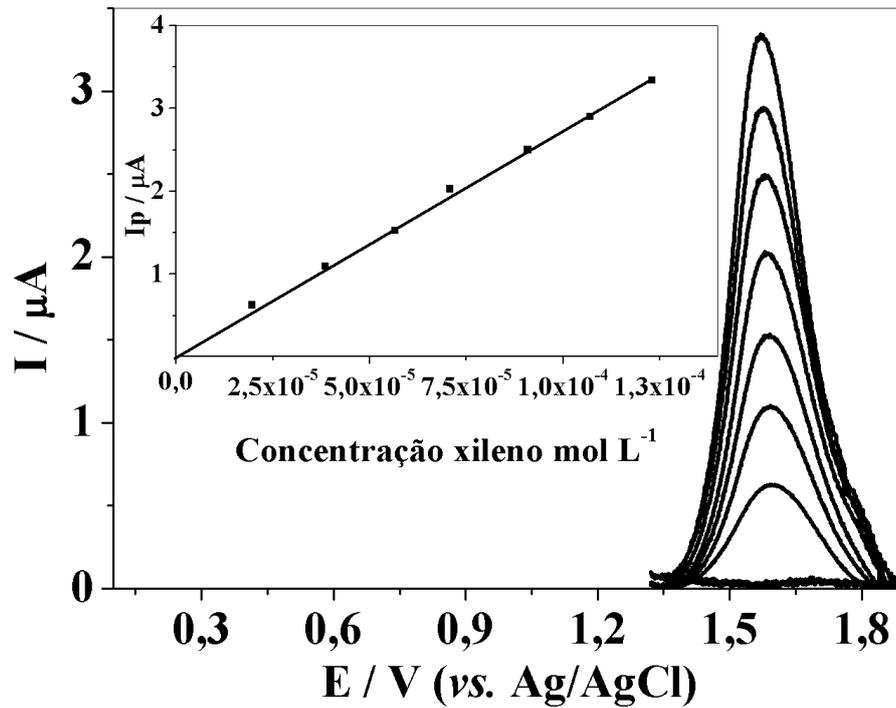
Fonte: Dos autores (2017)

A curva analítica também mostrou excelente linearidade com um  $r = 0,99$ .

A curva analítica obtida para o xileno seguiu a mesma faixa de concentração adotada para o tolueno, ou seja, de  $1,96 \times 10^{-5}$  a  $1,23 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e, também apresentou  $R = 0,99$ .

Na Figura 11 são mostrados os voltamogramas e a curva analítica do xileno, que apresenta, como nos outros dois componentes, uma boa linearidade ( $r=0,99$ ).

Figura 11 - Voltamogramas de onda quadrada para o xileno em função da concentração em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) sobre o eletrodo DDB (8.000 ppm).  $f$  100 Hz,  $E_{\text{sw}}$  50 mV e  $E_s$  2 mV. Detalhe: Curva analítica.



Fonte: Dos autores (2017).

Após a obtenção das curvas analíticas em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , foram calculados os limites de detecção e quantificação (CURRIE, 1999; MOCÁK et al., 1997; R.SMYTH, 1993) dos BTX individualmente empregando-se as equações:

$$\text{LD} = 3 \text{ Sb/B} \quad (\text{Equação 13})$$

$$\text{LQ} = 10 \text{ Sb/B} \quad (\text{Equação 14})$$

onde :

Sb é o valor do desvio padrão para 10 voltamogramas do branco;

B é o coeficiente angular da reta de calibração.

Os limites de detecção e quantificação dos BTX individualmente em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultado da regressão linear da curva analítica individual dos BTX obtida em meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $f$  100 Hz,  $E_{\text{sw}}$  50 mV e  $E_s$  2 mV

Composto	Intercepção ( $\mu\text{A}$ )	Inclinação ( $\mu\text{A/mol L}^{-1}$ )	R	Sb ( $\mu\text{A}$ )	LD	LQ
Benzeno	$0,54 \pm 0,46$	$92537,2 \pm 1288,9$	0,99	0,002	$1 \mu\text{g L}^{-1}$	$5 \mu\text{g L}^{-1}$
Tolueno	$0,01 \pm 0,12$	$42991,9 \pm 1429,9$	0,99	0,003	$19 \mu\text{g L}^{-1}$	$64 \mu\text{g L}^{-1}$
Xileno	$0,09 \pm 0,04$	$26349,2 \pm 467,2$	0,99	0,002	$24 \mu\text{g L}^{-1}$	$81 \mu\text{g L}^{-1}$

Fonte: Dos autores (2017)

Individualmente os valores dos limites de detecção e de quantificação são da ordem de ppb. É importante salientar que os BTX normalmente se encontram em misturas mais complexas, quando é necessário analisá-los no meio ambiente.

De acordo com a Portaria 518/04 do Ministério da Saúde os valores máximos permitidos (VMP) para a presença destes compostos no meio ambiente por atividades antrópicas são da ordem dos limites de quantificação obtidos no presente trabalho. O método se mostrou adequado para o monitoramento dos BTX individuais em água.

Muitos recursos são investidos na busca da remediação dos danos causados pelas contaminações pelos BTX. Os tratamentos do solo seguem várias alternativas entre elas: química (oxidação química in-situ), biológica (atenuação natural e biorremediação) e física (extração de vapores no solo). Destes tratamentos mencionados o mais barato é o biológico, que ainda assim depende de muitos fatores para que seu resultado seja satisfatório (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

#### 4.3 RESULTADOS DA RECUPERAÇÃO

Para avaliação da eficiência da metodologia proposta foram realizados testes de recuperação. Segundo a IUPAC a recuperação é definida como a proporção da quantidade do analito de interesse, presente ou adicionada na porção analítica do material teste, que é extraído e passível de ser quantificado. O método da adição de padrão foi empregado nos testes de recuperação.

Neste método, quantidades conhecidas do analito são adicionadas a uma amostra desconhecida e a partir do aumento do sinal analítico é deduzido quanto do

constituente estava presente na amostra original. Para os testes deste trabalho foram feitas adições de 0,1 mL de soluções  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> dos compostos BTX (independentemente), em meio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. A partir do valor do sinal analítico (Ip) e da equação de regressão procedeu-se aos cálculos usando-se as seguintes equações:

$$\text{Conc. encont. [E]} = \frac{\text{Intercepção}}{\text{Inclinação da reta}} \quad (\text{Equação 15})$$

$$\% \text{Rec} = \frac{[E]}{[A]} \times 100 \quad (\text{Equação 16})$$

Onde: [E] = quantidade encontrada     [A] = quantidade adicionada

Os testes de recuperação foram realizados em triplicata, onde foram adicionados  $1,96 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de benzeno, tolueno e xileno. Os resultados obtidos estão sumarizados na Tabela 10.

Nestes testes foram feitas as análises individuais dos componentes benzeno, tolueno e xileno, para que se tivesse um perfil do comportamento dos mesmos com vistas a uma comparação quando essas mesmas análises forem realizadas na mistura BTX.

Tabela 10 – Resultados dos testes de recuperação (n=3) da análise de BTX por VOQ em meio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>.  $f$  100 Hz,  $E_{sw}$  50 mV e  $E_s$  2 mV.

Composto	Adicionado (mol L <sup>-1</sup> )	Encontrado (mol L <sup>-1</sup> )	RDS (%)	% Recuperação
Benzeno	$1,96 \times 10^{-5}$	$1,95 \times 10^{-5}$	0,11	99,5
Tolueno	$1,96 \times 10^{-5}$	$1,97 \times 10^{-5}$	0,12	100,5
Xileno	$1,96 \times 10^{-5}$	$1,96 \times 10^{-5}$	0,05	100,0

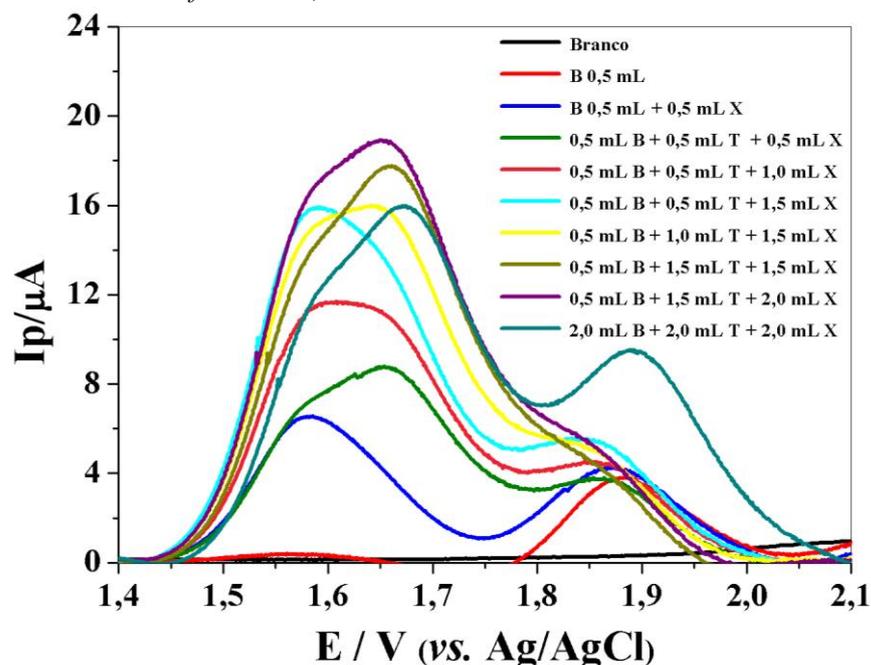
Fonte: elaborada pelos autores (2017).

Os resultados apresentados nos testes de recuperação mostraram que a metodologia adotada se mostrou eficiente, pois permitiu obter elevados valores de recuperação.

#### 4.4 ANÁLISES SIMULTÂNEAS DOS BTX

A próxima etapa desenvolvida foi a análise simultânea dos BTX, onde empregou-se a voltametria de onda quadrada para avaliar a resposta eletroquímica da mistura ternária dos BTX, em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Na Figura 12, pode-se verificar a presença de 3 picos, que coincidem com os valores dos potenciais de pico para os componentes individuais. Neste sentido, foram variadas as quantidades dos BTX na célula eletroquímica com objetivo de se analisar sua influência sobre os potenciais de pico de cada analito.

Figura 12 - Voltametria de onda quadrada da mistura BTX em meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , com parâmetros otimizados.  $f$  100 Hz,  $E_{\text{sw}}$  50 mV e  $E_s$  2 mV.

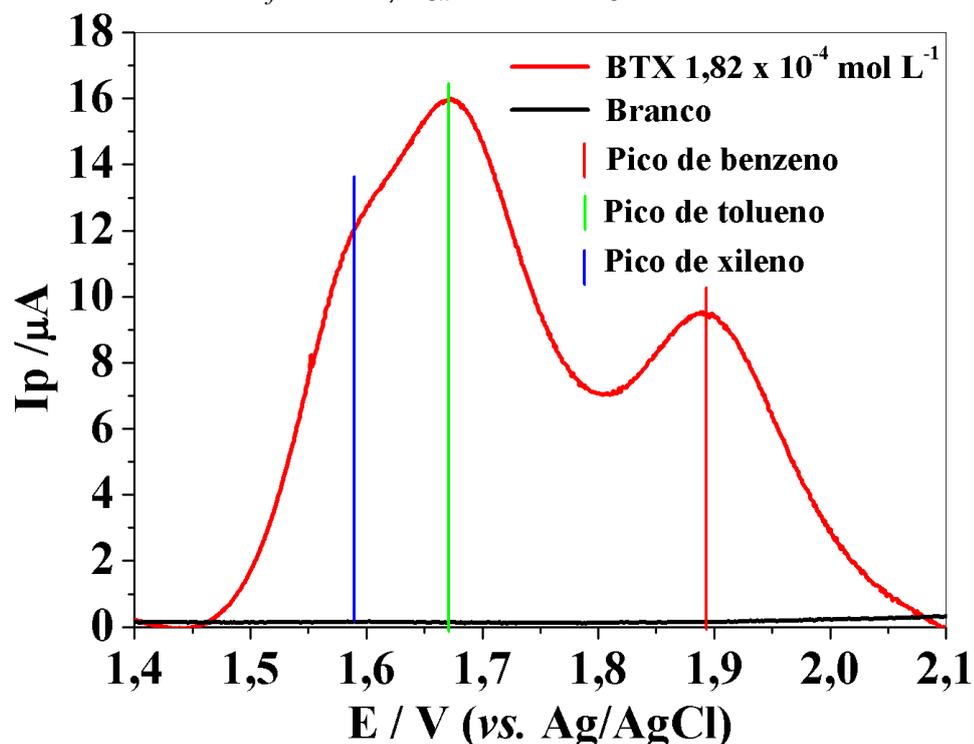


Fonte: Dos autores (2017)

As adições individuais partiram sempre da solução estoque de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , todas as adições foram cumulativas.

Os volumes adicionados são aqueles apresentados na legenda interna do gráfico, sendo que a letra B representa o benzeno, o T representa o tolueno e o X representa o xileno. A Figura 13 mostra a posição dos potenciais de pico de cada um dos BTX na mistura ternária.

Figura 13 - Voltametria de onda quadrada da mistura BTX em meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , com parâmetros otimizados.  $f$  100 Hz,  $E_{\text{sw}}$  50 mV e  $E_s$  2 mV.

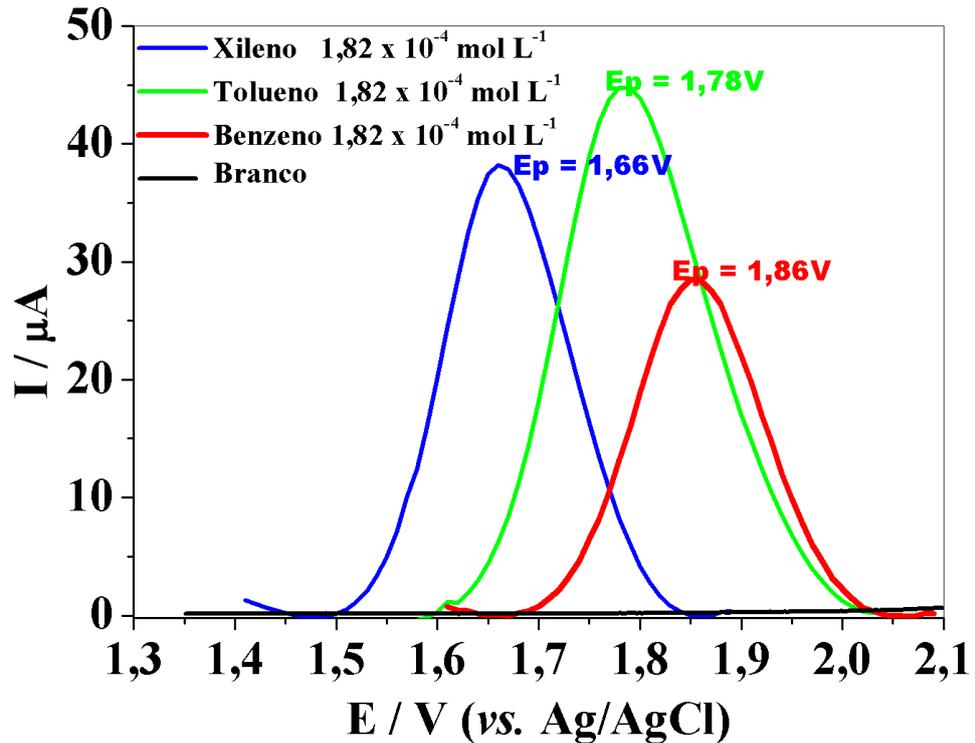


Fonte: Dos autores (2017)

A solução da mistura BTX após ser adicionada à célula eletroquímica levou a uma concentração final de  $1,82 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de cada componente. Os potenciais de pico dos BTX na mistura ternária praticamente não sofreram mudanças em comparação com os potenciais de picos dos BTX analisados individualmente, como mostrando na Figura 14. É importante salientar que não foram observadas mudanças significativas nos voltamogramas dos xilenos (*orto*, *meta* ou *para*). Deste modo, foi usado o m-xileno em todos os experimentos.

Este fato corrobora para a aplicação do eletrodo de diamante dopado com boro na eletroanálise simultânea dos BTX em meio aquoso. Portanto as etapas subsequentes desenvolvidas neste trabalho se referem às curvas analíticas e testes de recuperação de cada componente na presença dos outros dois.

Figura 14 - Voltametrias de onda quadrada do benzeno, tolueno e xileno em meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $f$  100 Hz,  $E_{\text{sw}}$  50 mV e  $E_s$  2 mV.

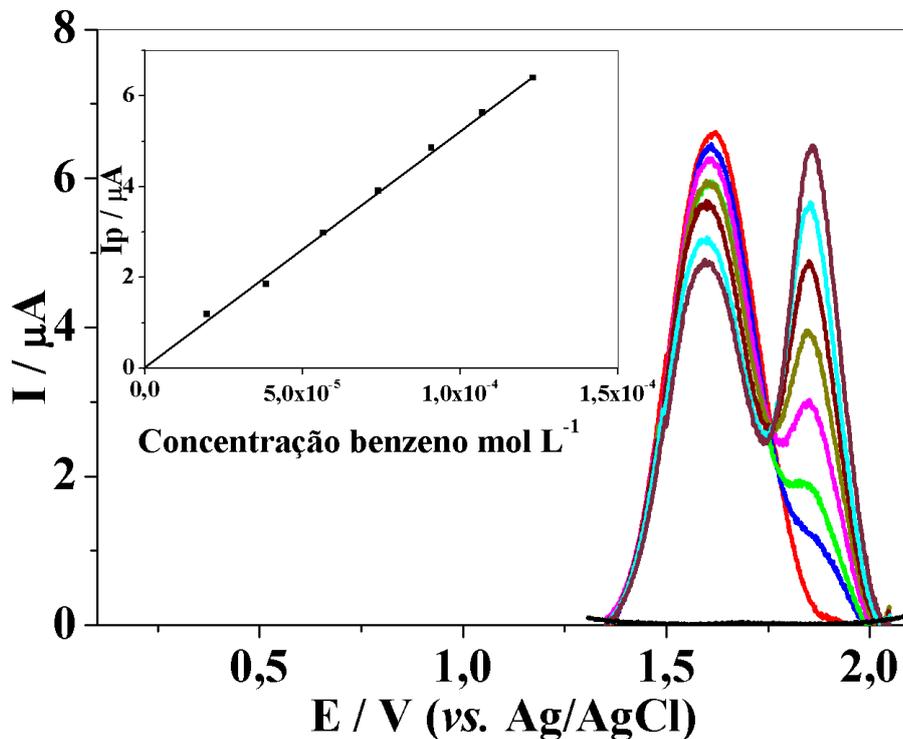


Fonte: Dos autores (2017)

#### 4.4.1 Curvas analíticas da mistura BTX

Visando desenvolver uma metodologia eletroanalítica para a determinação simultânea de BTX em meio aquoso, foi avaliada a curva analítica de um único componente na presença de outros dois. Neste caso, inicialmente foi obtida a curva analítica do benzeno na presença de tolueno e xileno, cujas concentrações destes foram mantidas em  $1,92 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

Figura 15 – Curva analítica do benzeno na presença de tolueno e xileno TX ( $1,92 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ).  $f$  100 Hz,  $E_{sw}$  50 mV e  $E_s$  2 mV. Detalhe: curva analítica.



Fonte: Dos autores (2017)

Pode-se observar na Figura 15 que a linha de base de TX ( $1,92 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) começa com um pico de potencial em 1,62 V (curva em vermelho).

À medida que se acrescentou o benzeno, a mistura TX apresentou o mesmo potencial de pico, mas pico de corrente sofreu uma diminuição, demonstrando que ocorre uma diluição pela adição da solução de benzeno. O potencial de pico relacionado à oxidação do benzeno não sofreu alterações, ou seja, permaneceu em 1,86 V.

Nessas condições a análise de benzeno na presença de tolueno e xileno apresentou resultados bastante satisfatórios.

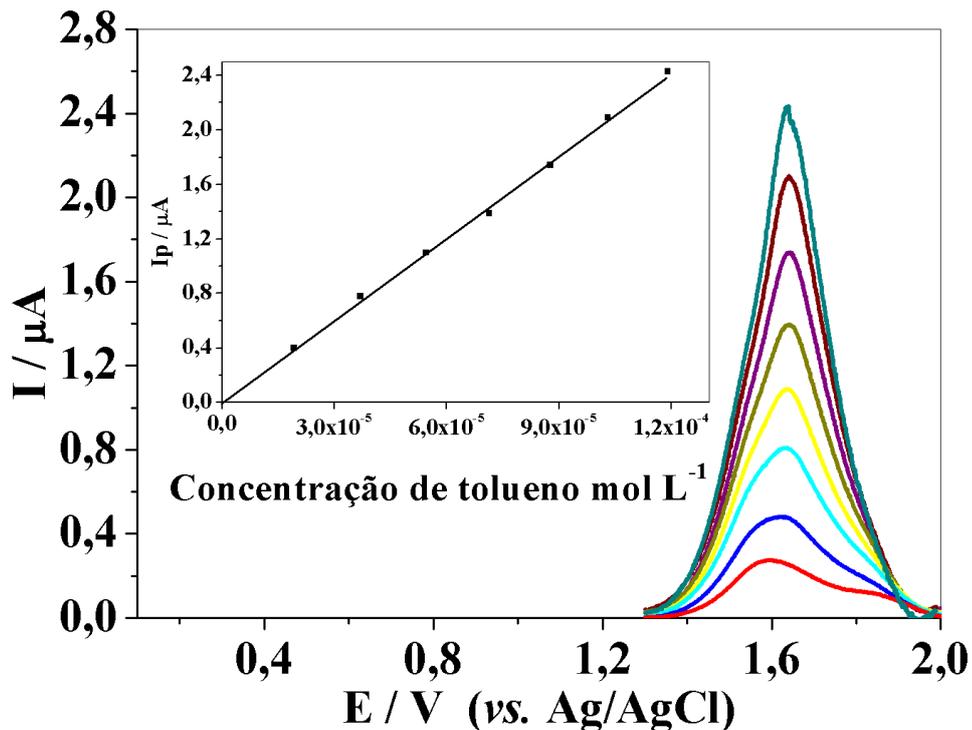
Para a curva analítica de tolueno sobre a mistura BX foram feitas as voltametrias de onda quadrada seguindo-se os mesmos critérios usados na curva de B em TX.

Observa-se na Figura 16 que a linha de base de BX ( $1,92 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) tem um pico de potencial inicial igual a 1,58 V (curva em vermelho) na posição do xileno e de 1,86 V para o benzeno.

Com a primeira adição de tolueno (linha azul escuro) o  $E_p$  na região do tolueno registrou o valor de 1,62 V. Com as adições seguintes de solução de tolueno o potencial de pico foi a 1,64 V e manteve-se até a última adição.

A partir da 4ª adição de tolueno (linha verde) percebe-se que o “pico” na posição do xileno desaparece, bem como o benzeno e, apenas o tolueno se destaca.

Figura 16 - Curva analítica de tolueno sobre uma mistura de benzeno e xileno ( $1,92 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ). Voltamogramas de onda quadrada em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $f$  100 Hz,  $E_{sw}$  50 mV e  $E_s$  2 mV. Detalhe: curva analítica.



Fonte: Dos autores (2017)

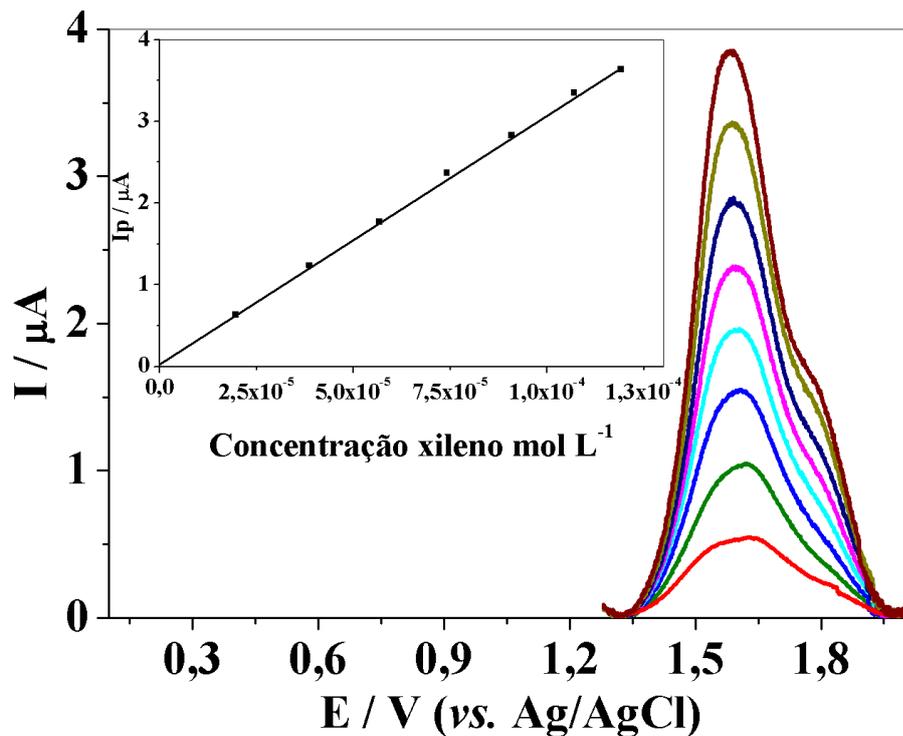
Na Figura 17 a mistura de BT ( $1,92 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) tem um pico de potencial inicial na região do tolueno igual a 1,63 V (curva em vermelho). Para o benzeno o valor de  $E_p$  (potencial de pico) é de 1,85 V.

Com a primeira adição de xileno (linha verde claro) o  $E_p$  na região do pico de xileno registrou o valor de 1,56 V. Com as adições seguintes o potencial de pico foi a 1,58 V e manteve-se até a última adição.

A partir da 3ª adição de xileno (azul claro) os picos do xileno prevalecem sobre o tolueno. Porém os picos de corrente do benzeno são registrados nitidamente pelo fato de apresentarem picos em potenciais distantes em aproximadamente 250 mV.

Como nas análises do benzeno e tolueno, nota-se que existe uma interação entre esses compostos na medida em que se adicionam mais alíquotas do composto a ser analisado. Este se sobrepõe aos outros dois e seu potencial de pico prevalece, mostrando que se podem realizar essas análises individuais na presença dos outros dois componentes.

Figura 17 - Curva analítica de xileno sobre a mistura BT ( $1,92 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ). Voltamogramas de onda quadrada em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $f$  100 Hz,  $E_{\text{sw}}$  50 mV e  $E_s$  2 mV. Detalhe: curva analítica.



Fonte: Dos autores (2017)

Quando comparadas as figuras 15, 16 e 17 nota-se que a adição de benzeno interfere menos sobre os picos de potencial do xileno e do tolueno. Este fato é atribuído provavelmente ao benzeno, por não apresentar substituinte -  $\text{CH}_3$  na sua estrutura, necessitando de um potencial mais elevado para oxidar em comparação com os demais analitos.

A tabela 11 apresenta os dados relativos às curvas de calibração dos BTX na mistura ternária, assim como os limites de detecção e quantificação.

Tabela 11– Regressão linear da curva analítica da mistura BTX, na mistura ternária obtida em meio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. (n = 3)

Composto	Intercepção (μA)	Inclinação (μA/mol L <sup>-1</sup> )	R	Sb (μA)	LOD (mol L <sup>-1</sup> )	LOQ (mol L <sup>-1</sup> )
Benzeno	0,29±0,12	48276,37±500,50	0,99	0,005	23μgL <sup>-1</sup>	78μgL <sup>-1</sup>
Tolueno	0,09±0,05	26235,86±473,67	0,99	0,007	73μgL <sup>-1</sup>	249μgL <sup>-1</sup>
Xileno	0,13±0,05	26325,50±427,78	0,99	0,008	96μgL <sup>-1</sup>	318μgL <sup>-1</sup>

Fonte: Dos autores (2017)

Os resultados da regressão linear das curvas analíticas obtidas para a análise simultânea dos BTX apresentaram excelentes linearidades com valores de R = 0,99. As equações obtidas das curvas de calibração foram:

$$I_p / \mu A = 0.29 \pm 0,12 + 48276.4 \pm 500,5 [c / \text{mol L}^{-1}] \quad (\text{benzeno}) \text{ (Equação 17)}$$

$$I_p / \mu A = 0.09 \pm 0,05 + 26235.8 \pm 473,7 [c / \text{mol L}^{-1}] \quad (\text{tolueno}) \text{ (Equação 18)}$$

$$I_p / \mu A = 0.13 \pm 0,05 + 26325.5 \pm 427,8 [c / \text{mol L}^{-1}] \quad (\text{xileno}) \text{ (Equação 19)}$$

Os limites de detecção e quantificação dos BTX na mistura ternária foram bem superiores àqueles obtidos para os componentes puros. Esse fato se deve ao maior desvio padrão do branco, que apresenta dois componentes da mistura. Outro fator está na mudança da inclinação da curva de calibração.

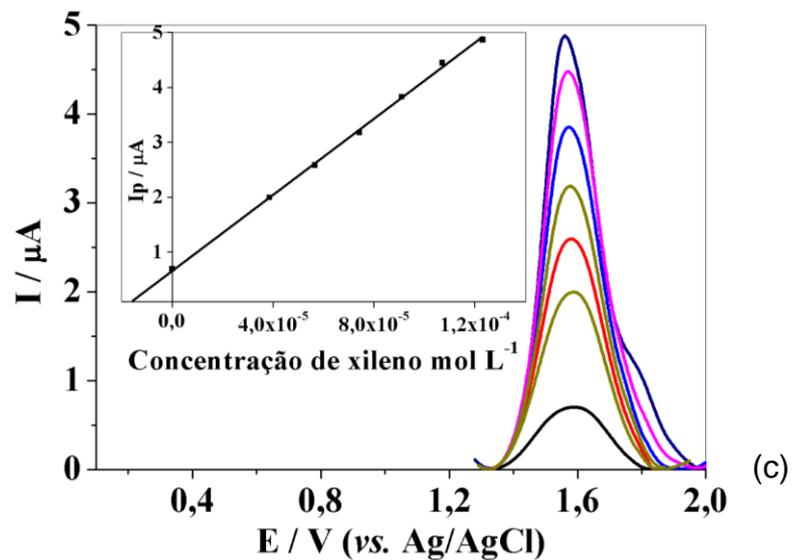
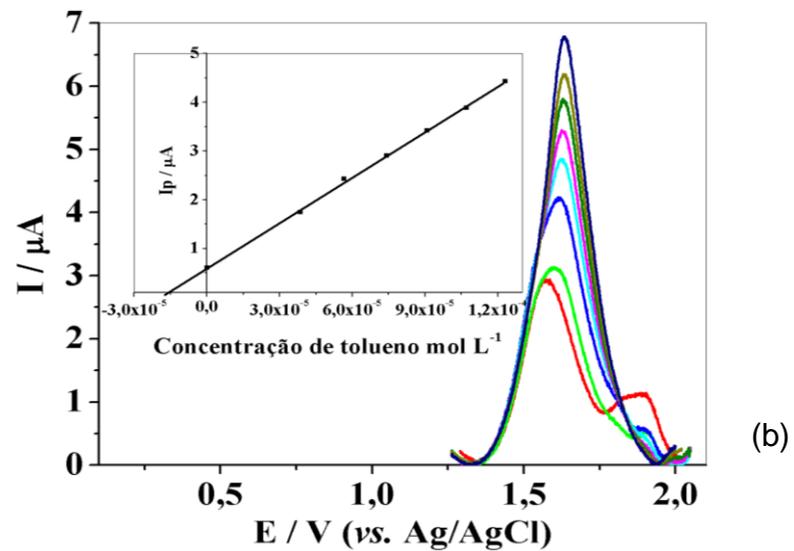
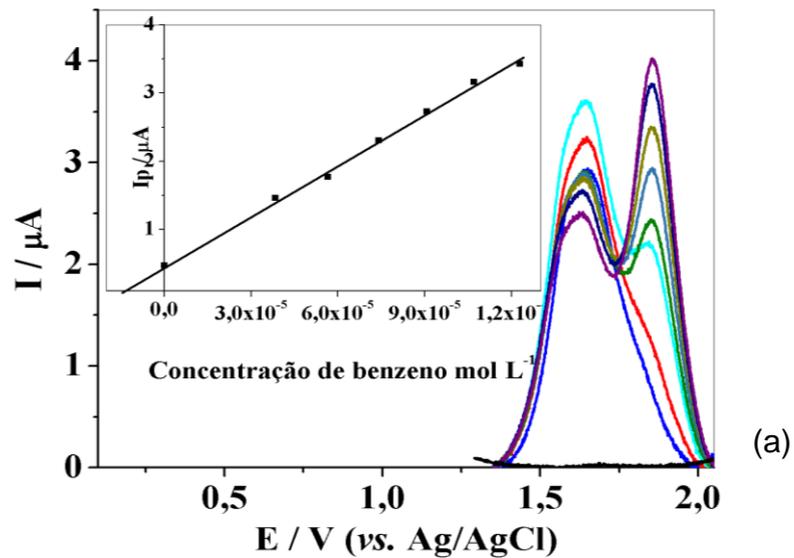
Embora se tenha observado um aumento nos limites de detecção e quantificação dos BTX na mistura ternária, é importante salientar que não há na literatura a análise simultânea de BTX empregando metodologia eletroquímica, o que torna o trabalho inédito.

#### 4.4.2 Testes de Recuperação na mistura BTX

Para os testes de recuperação, na mistura ternária, também foi empregado o método da adição de padrão.

Os testes de recuperação foram realizados em triplicata, onde foram adicionados  $1,96 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de benzeno, tolueno ou xileno na presença de um mistura dos outros dois componentes usados, cujas concentrações foram  $1,92 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Primeiramente fez-se a análise de recuperação do benzeno sobre uma mistura de  $1,92 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de TX sobre o eletrólito suporte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), seguida da análise do tolueno na presença de benzeno e xileno e finalmente a análise de xileno na presença de tolueno e benzeno, representados pela Figura 18, respectivamente.

Figura 18 - Teste de recuperação de benzeno (a), tolueno (b), xileno (c). Voltamogramas de Onda Quadrada de benzeno sobre uma mistura de  $1,92 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de TX em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $f=100 \text{ Hz}$ ,  $E_{\text{sw}}=50 \text{ mV}$ ,  $E_s=2 \text{ mV}$ . Detalhe: recuperação.



Fonte: Dos autores (2017).

Os testes de recuperação foram bastante significativos, pois foi possível realizar a análise simultânea de cada um dos componentes na mistura ternária, o que do ponto de vista da eletroquímica, apresenta-se como um desafio. A tabela 12 apresenta os resultados das recuperações das análises de cada componente BTX em uma mistura ternária.

Tabela 12– Resultados dos testes de recuperação (n=3) da análise de BTX por voltametria de onda quadrada em meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $f$  100 Hz,  $E_{\text{sw}}$  50 mV e  $E_s$  2 mV.

Composto	Adicionado (em $\text{mol L}^{-1}$ )	Encontrado (em $\text{mol L}^{-1}$ )	RDS %	%Recuperação
Benzeno	$1,96 \times 10^{-5}$	$1,938 \times 10^{-5}$	0,07	98,9
Tolueno	$1,96 \times 10^{-5}$	$1,944 \times 10^{-5}$	0,15	99,2
Xileno	$1,96 \times 10^{-5}$	$1,956 \times 10^{-5}$	0,11	99,8

Comparando os resultados de recuperação do benzeno, tolueno e xileno na mistura com aqueles obtidos na análise individual nota-se que na mistura ternária essa recuperação é menor. Esses resultados podem ser atribuídos a adsorções na superfície do DDB, o que certamente reduziu os valores de recuperação dos componentes na mistura. Contudo, os valores de recuperações são muito promissores e permitem que o método desenvolvido possa ser aplicado por órgãos de controle ambiental e em laboratórios de pesquisa.

**CAPÍTULO 5**  
**CONCLUSÕES**

## CONCLUSÕES

Este trabalho utilizou como técnica a voltametria de onda quadrada visando a determinação analítica dos compostos BTX. A técnica voltamétrica utilizada apresentou bons resultados no que diz respeito à detecção e quantificação dos BTX, tornando possível o desenvolvimento de uma metodologia analítica adequada para a sua determinação em diversos tipos de matrizes aquosas.

A oxidação eletroquímica dos compostos benzeno, tolueno e xileno (BTX) sobre eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) apresentou-se por meio de processos eletroquímicos irreversíveis controlados por difusão.

Após a obtenção das curvas analíticas, os resultados obtidos apresentaram valores condizentes com as técnicas mais sensíveis empregadas em suas análises. portanto, a voltametria de onda quadrada se mostrou eficiente para a determinação dos BTX, mesmo em níveis de ppm ( $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>).

Não está descrito na literatura trabalhos que tenham utilizado o eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) para a detecção e quantificação simultânea dos BTX.

Desta forma, o objetivo de desenvolver uma metodologia eletroanalítica para a determinação simultânea de BTX em matrizes aquosas foi alcançado com base nos resultados obtidos nos experimentos, mas, outras etapas importantes deverão ser desenvolvidas para se atingir uma abrangência maior, envolvendo amostras de outras fontes como águas residuais de postos de gasolina (não apenas o solo) e efluentes de laboratórios onde se trabalha com os compostos pesquisados.

**CAPÍTULO 6**  
**REFERÊNCIAS**

## REFERÊNCIAS:

- ALFARO, M. A. Q. et al. **Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 17, n. 2, p. 227–236, 2006.
- ANDRADE, F.; DE, DA R. **Determinação eletroanalítica dos herbicidas 2,4- D e metribuzin em amostra de solo utilizando um eletrodo composto de grafite-poliuretana.** 2008. 86 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- ANDRADE, J. D. A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I. C. S. F. **Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados.** *Eclética Química*, v. 35, n. 3, p. 17–43, 2010.
- ANP, A. EM N. Abastecimento em números. **Abastecimento em números ANP**, n. 52, p. 12, 2016.
- ASGHARI, F. S.; YOSHIDA, H. **Electrodecomposition in Subcritical Water Using o -Xylene as a Model for Benzene , Toluene , Ethylbenzene , and Xylene Pollutants.** *Journal of Physical Chemistry A*, p. 7402–7410, 2008.
- ATSDR. **Toxicological Profile for xylene.** *U.S. Department of Health and Human Services*, v. September, p. 385, 2007a.
- ATSDR. **Toxicological Profile for Benzene.** *Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)*, n. August, p. 438, 2007b.
- ATSDR. **Toxicological Profile for Toluene.** *U.S. Department of Health and Human Services*, n. September, p. 516, 2015.
- AZEVEDO, A. F.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. **Doping level influence on chemical surface of diamond electrodes.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 74, n. 4, p. 599–604, 2013.
- BANDA, G. R.; SALAZAR. **Estudos da eletroquímica do diamante dopado com boro e da sua superfície modificada com catalisadores para a oxidação de metanol e etanol.** 2006. 191 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- BARBOSA, S. A. **Desenvolvimento de Metodologia Eletroanalítica para Determinação de Pesticida Organofosforado em Águas Naturais.** 2006. 133 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2006.
- BARD, A. J. et al. **Electrochemical methods: fundamentals and applications.** New York, Wiley .1980. v. 2
- BARD, A. J. **High-Pressure Electrochemical Oxidation of Benzene at a Lead Dioxide Electrode in Aqueous Bisulfate Solutions at 25° to 250°C.** *Journal of The Electrochemical Society*, v. 135, n. 8, p. 1939, 1988.

BARD, A. J. et al. **ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications**. New York: JW and Sons. 2001.

BERTOLINO, F. A. et al. **Speciation analysis of selenium in natural water using square-wave voltammetry after preconcentration on activated carbon**. *Analytica Chimica Acta*, v. 572, n. 1, p. 32–38, 2006.

BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. **Portaria Interministerial nº 775**, v. 28 de abril, n. 61, p. 70059, 2004.

BRASIL. CONAMA, C. N. D. M. A. **Resolução CONAMA Nº420**. *Diário Oficial da União nº 249*, v. 2013, p. 81–84, 2009.

BRASIL, M. DA S. **Risco Químico - Atenção à saúde dos trabalhadores expostos ao benzeno**. Brasília, Ministério da Saúde, 2006.

BRILLAS, E. et al. **Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode**. *Chemosphere*, v. 58, n. 4, p. 399–406, 2005.

CAÑIZARES, P. et al. **Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes**. *Water Research*, v. 39, n. 12, p. 2687–2703, 2005.

CANZANO, S. et al. **Remediation of groundwater polluted by aromatic compounds by means of adsorption**. *Sustainability (Switzerland)*, v. 6, n. 8, p. 4807–4822, 2014.

CAO, Y. et al. **Methanal and xylene sensors based on ZnO nanoparticles and nanorods prepared by room-temperature solid-state chemical reaction**. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 134, n. 2, p. 462–466, 2008.

CARNEIRO, P. M. **Remoção de BTEC em bioreatores anaeróbios sob condições metagenômicas, denitrificantes e sulfetogênicas**. 2012. 120 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Centro de Tecnologia - Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

CARVALHO, F. I. M., FILHO, H. A. D. **Estudo de Qualidade da Gasolina Tipo A e sua Composição Química Empregando Análise de Componentes Principais**. v. 37, n. 1, p. 33–38, 2014.

CARVALHO, F. H. O. et al. **Analytical determination of aliskiren in pharmaceutical formulations using boron-doped diamond electrodes**. *Analytical Methods*, n. November, p. 7461–7466, 2015.

CHANNON, R. B. et al. **Selective detection of hydrazine in the presence of excess electrochemically active pharmaceutical ingredients using boron doped diamond metal nanoparticle functionalised electrodes**. *Electroanalysis*, v. 25, n. 12, p. 2613–2619, 2013.

CHAPLIN, B. P.; HUBLER, D. K.; FARRELL, J. **Understanding anodic wear at boron**

**doped diamond film electrodes.** *Electrochimica Acta*, v. 89, 2013.

CHAVES, S. C. et al. **Simultaneous Determination of Caffeine, Ibuprofen, and Paracetamol by Flow-injection Analysis with Multiple-pulse Amperometric Detection on Boron-doped Diamond Electrode.** *Electroanalysis*, v. 27, n. 12, p. 2785–2791, 2015.

CHÁVEZ, F. et al. **Sensing performance of palladium-functionalized WO<sub>3</sub> nanowires by a drop-casting method.** *Applied Surface Science*, v. 275, p. 28–35, 2013.

CHEN, A.; SHAH, B. **Electrochemical sensing and biosensing based on square wave voltammetry.** *Analytical Methods*, v. 5, n. 9, p. 2158–2173, 2013.

CHEN, G. **Electrochemical technologies in wastewater treatment.** *Separation and Purification Technology*, v. 38, n. 1, p. 11–41, 2004.

CLINE, P. V.; DELFINO, J. J.; RAO, P. S. C. **Partitioning of aromatic constituents into water from gasoline and other complex solvent mixtures.** *Environmental Science & Technology*, v. 25, n. 5, p. 914–920, 1991.

CODOGNOTO, L.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. **Square wave voltammetry on boron-doped diamond electrodes for analytical determinations.** *Diamond and Related Materials*, v. 11, n. 9, p. 1670–1675, 2002.

CORRÊA, G. T. **Determinação eletroanalítica do herbicida paraquat em soluções aquosas sobre eletrodos modificados com o sistema quitosana - NiTsPc/.** 2013. 113 p. Dissertação (Mestrado em Química) -.Universidade Federal do Maranhão. São Luís, 2013.

CORREA, S. M. et al. **The impact of BTEX emissions from gas stations into the atmosphere.** *Atmospheric Pollution Research*, v. 3, n. 2, p. 163–169, 2012.

CURRIE, L. A. **International recommendations offered on analytical detection and quantification concepts and nomenclature.** *Analytica Chimica Acta*, v. 391, n. 2, p. 103, 31 maio 1999.

DA SILVA, E. F. **Gestão Ambiental Dos Postos Revendedores De Combustíveis No Estado Do Rio De Janeiro : Uma Avaliação Crítica Na Visão Ocupacional E Ambiental Da Presença Do Benzeno Na Gasolina Automotiva.** 2004. 97 p. Dissertação (Mestrado em Profissional em Sistemas de Gestão) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.

DE BARROS, R. D. C. M. et al. **Filmes de diamante CVD dopado com boro. Parte I. Histórico, produção e caracterização.** *Quimica Nova*, v. 28, n. 2, p. 317–325, 2005.

DE OLIVEIRA, R. T. S. et al. **Electroanalytical determination of N-nitrosamines in aqueous solution using a boron-doped diamond electrode.** *Electroanalysis*, v. 20, n. 4, p. 396–401, 2008.

DE SOUZA, D. et al. **Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos.** *Química Nova*, v. 26, n. 1, p. 81–89, 2003

DE SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. **Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos teóricos.** *Química Nova*, v. 26, n. 1, p. 81–89, 2003.

DOGAN-TOPAL, B.; OZKAN, S. A.; USLU, B. **The Analytical Applications of Square Wave Voltammetry on Pharmaceutical Analysis.** *The Open Chemical and Biomedical Methods Journal*, v. 3, n. 1, p. 56–73, 2010.

ENACHE, T. A. et al. **Hydroxyl radicals electrochemically generated in situ on a boron-doped diamond electrode.** *Electrochemistry Communications*, v. 11, n. 7, p. 1342–1345, 2009.

FERNANDES, M. **Influência Do Etanol Na Solubilidade De Hidrocarbonetos Monoaromáticos Em Aquíferos Contaminados Com Gasolina.** 1997. 125 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

FERREIRA, D. C. et al. **Graphite Electrodes Modified with poly ( 3-hydroxybenzoic acid ) for Oligonucleotides Sensors.** *International Journal of Electrochemical Science*, v. 9, p. 6246–6257, 2014.

FERREIRA, S. B. **Estudos Laboratoriais para Avaliação do Potencial de Contaminação de Água e de Solo por Gasolina Oxigenada.** 2000. 257 p. Tese (Doutorado em Geotecnia) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

FERREIRA VITORETI, A. B. et al. **Electroanalytical determination of captopril in pharmaceutical formulations using boron-doped diamond electrodes.** *International Journal of Electrochemical Science*, v. 9, n. 3, p. 1044–1054, 2014.

FISCHER, J.; DEJMKOVA, H.; BAREK, J. **Electrochemistry of Pesticides and its Analytical Applications.** *Current Organic Chemistry*, v. 15, p. 2923–2935, 2011.

FOO, S. C. **Benzene pollution from gasoline usage.** *Science of the Total Environment*, v. 103, n. 1, p. 19–26, 1991.

GANDINI, D. et al. **Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment.** *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 30, n. 12, p. 1345–1350, 2000.

GAO, X. et al. **Morphological evolution of flower-like ZnO microstructures and their gas sensing properties.** *Ceramics International*, v. 39, n. 8, p. 8629–8632, 2013.

GARCIA-SEGURA, S.; OCON, J. D.; CHONG, M. N. **Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review.** *Process Safety and Environmental Protection*, v. 113, p. 48–67, 2018.

GIMENES, D. T. et al. **Simultaneous determination of captopril and hydrochlorothiazide on boron-doped diamond electrode by batch injection analysis with multiple pulse amperometric detection.** *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 212, p. 411–418, 2015.

GU, C. et al. **Porous flower-like SnO<sub>2</sub> nanostructures as sensitive gas sensors for volatile organic compounds detection.** *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 174, p. 31–38, 2012.

HARPER, C.; LICCIONE, J. J. **Toxicological Profile for Gasoline.** *ATSDR*, n. June, p. 224, 1995.

HELENO, F. F. et al. **Otimização e validação de métodos analíticos para determinação de btex em água utilizando extração por headspace e microextração em fase sólida.** *Quimica Nova*, v. 33, n. 2, p. 329–336, 2010.

HUTTON, L. A. et al. **Electrodeposition of nickel hydroxide nanoparticles on boron-doped diamond electrodes for oxidative electrocatalysis.** *Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 5, p. 1649–1658, 2011.

INIESTA, J. et al. **Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode.** *Electrochimica Acta*, v. 46, n. 23, p. 3573–3578, 2001.

KARUWAN, C. et al. **Pulsed amperometry for anti-fouling of boron-doped diamond in electroanalysis of  $\beta$ -agonists: Application to flow injection for pharmaceutical analysis.** *Sensors*, v. 6, n. 12, p. 1837–1850, 2006.

KÖRBAHTI, B. K.; DEMIRBÜKEN, P. **Electrochemical Oxidation of Resorcinol in Aqueous Medium Using Boron-Doped Diamond Anode: Reaction Kinetics and Process Optimization with Response Surface Methodology.** *Frontiers in Chemistry*, v. 5, n. October, p. 1–14, 2017.

KRAFT, A. **Doped Diamond: A Compact Review on a New, Versatile Electrode Material - Open Access Library.** *International Journal of Electrochemical Science*, v. 2, p. 355–385, 2007.

LACORTE, S. et al. **Cross-validation of methods used for analysis of MTBE and other gasoline components in groundwater.** *Chromatographia*, v. 56, n. 11–12, p. 739–744, 2002.

LANGHUS, D. L. **Analytical Electrochemistry, 2nd Edition (Wang, Joseph).** New York: Wiley & Sons, 2001. v. 78

LAWRENCE, N. S. et al. **Electroanalytical applications of boron-doped diamond microelectrode arrays.** *Talanta*, v. 69, n. 4, p. 829–834, 2006.

LEAL, A. et al. **BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene) Degradation by Cold Plasma.** *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, v. 8, n. 5, p. 381–383, 2014.

LEE, E. Y. et al. **Characterization biodegradation of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes by the Newly Isolated Bacterium.** *International Conference on Chemical, Biological and Environmental Engineering*, v. 20, p. 37–41, 2011.

LIMA, K. M. G.; RAIMUNDO JR., I. M.; PIMENTEL, M. F. **Simultaneous determination of BTX and total hydrocarbons in water employing near infrared spectroscopy and multivariate calibration.** *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 160, n. 1, p. 691–697, 2011.

LIMA, C. A. DE. **Determinação eletroanalítica do hormônio progesterona em fármacos utilizando eletrodo de filme de bismuto.** 2012. 97 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

LOURENÇÃO, B. C. et al. **Simultaneous voltammetric determination of paracetamol and caffeine in pharmaceutical formulations using a boron-doped diamond electrode.** *Talanta*, v. 78, n. 3, p. 748–752, 2009.

LUIZA, M.; FENSTERSEIFER, A. **Determinação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em águas subterrâneas coletadas próximas a postos de combustível.** 2010. 53 p. Monografia (Bacharel em química industrial) - Centro Universitário Univates, Lajeado, 2010.

LUONG, J. H. T. et al. **Boron-doped diamond electrode: synthesis, characterization, functionalization and analytical applications.** *Analyst*, v. 134, n. 10, p. 1965–1979, 2009.

MA, H. et al. **Highly toluene sensing performance based on monodispersed Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porous microspheres.** *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 174, p. 325–331, 2012.

MACPHERSON, J. V. **A practical guide to using boron doped diamond in electrochemical research.** *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, v. 17, n. 5, p. 2935–49, 2015.

MAGNANELLI, N. P. **Composição da gasolina.** Vigilância Sanitária, Secretaria da Saúde - São Paulo, São José dos Campos, 2012.

MARTENS, D. A.; FRANKENBERGER, W. T. **Determination of saccharides by high performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection.** *Chromatographia*, v. 29, n. 1–2, p. 7–12, 1990.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. **Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 87, n. 3–4, p. 105–145, 2009.

MARTINS, J. C. **Determinação da concentração de etanol na gasolina comum através da técnica de espectroscopia raman.** 2016. 54 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Santa Cecília, Santos, 2016.

MENDOZA, S. et al. **Voltammetric Techniques**. Chichester, John Wiley & Sons, 2015

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E A. Ministério Da Agricultura, Pecuária E Abastecimento. p. 1–5, 2015.

MIRČESKI, V. et al. **Square-Wave Voltammetry: A Review on the Recent Progress**. *Electroanalysis*, v. 25, n. 11, p. 2411–2422, 2013.

MIRČESKI, V.; KOMORSKY-LOVRIĆ, Š.; LOVRIĆ, M. *Square-Wave Voltammetry - Theory and Application*. p. 202, 2007.

MIRČESKI, V.; KOMORSKY-LOVRIĆ, Š.; LOVRIĆ, M. **Square-Wave Voltammetry - Theory and Application**. p. 202, 2007.

MOCAK, J. et al. **A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: Application to voltammetric and stripping techniques (Technical Report)**. *Pure and Applied Chemistry*, v. 69, n. 2, p. 297–328, 1997.

MOOLLA, R.; CURTIS, C. J.; KNIGHT, J. **Occupational exposure of diesel station workers to BTEX compounds at a bus depot**. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 12, n. 4, p. 4101–4115, 2015.

NARAYAN, R. J. et al. **Microstructural and biological properties of nanocrystalline diamond coatings**. *Diamond and Related Materials*, v. 15, n. 11–12 SPEC. ISS., p. 1935–1940, 2006.

O'DEA, J. J.; OSTERYOUNG, J.; OSTERYOUNG, R. A. **Theory of Square Wave Voltammetry for Kinetic Systems**. *Analytical Chemistry*, v. 53, n. 4, p. 695–701, 1981

OLIVEIRA, R. T. S. et al. **Electroanalytical determination of lidocaine in pharmaceutical preparations using boron-doped diamond electrodes**. *Electroanalysis*, v. 19, n. 11, p. 1189–1194, 2007b.

OLIVEIRA, R. T. S. et al. **Electrochemical oxidation of benzene on boron-doped diamond electrodes**. *Chemosphere*, v. 66, n. 11, p. 2152–2158, 2007a.

OLIVEIRA, R. T. S.; MACHADO, S. A. S. **Quantificação do pesticida diclorvos por voltametria de onda quadrada em águas puras e naturais**. *Química Nova*, v. 27, n. 6, p. 911–915, 2004.

OZKAN, S. A. **Principles and Techniques of Electroanalytical Stripping Methods for Pharmaceutically Active Compounds in Dosage Forms and Biological Samples**. *Current Pharmaceutical Analysis*, v. 5, n. 2, p. 127–143, 2009.

PACHECO, W. F. et al. **Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos**. *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.

PARELLADA, J.; DOMÍNGUEZ, E.; FERNÁNDEZ, V. M. **Amperometric flow injection determination of fructose in honey with a carbon paste sensor based on fructose dehydrogenase.** *Analytica Chimica Acta*, v. 330, n. 1, p. 71–77, 1996.

PAVLOVA, A.; IVANOVA, R. **Gc Methods for Quantitative Determination of Benzene in Gasoline.** *Acta Chromatographica*, n. 13, p. 215–225, 2003.

PELSKOV, Y. V. et al. **Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond.** *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 228, n. 1–2, p. 19–27, 1987.

PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. D. S.; KUBOTA, L. T. **Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas.** *Química Nova*, v. 25, n. 6 A, p. 1012–1021, 2002.

PETRUCCI, E.; MONTANARO, D. **Anodic oxidation of a simulated effluent containing Reactive Blue 19 on a boron-doped diamond electrode.** *Chemical Engineering Journal*, v. 174, n. 2–3, p. 612–618, 2011.

PLESKOV, Y. V. **Electrochemistry of diamond: A review.** *Russian Journal of Electrochemistry*, v. 38, n. 12, p. 1275–1291, 2002.

POPP, P.; PASCHKE, A.; WORDS, K. **Solid Phase Microextraction of Volatile Organic Compounds Using Carboxen-Polydimethylsiloxane Fibers.** *Chromatographia*, v. 46, n. 7–8, p. 419–424, out. 1997.

POULSEN, M.; LEMON, L.; BARKER, J. F. **Dissolution of monoaromatic hydrocarbons into groundwater from gasoline-oxygenate mixtures.** *Environmental Science & Technology*, v. 26, n. 12, p. 2483–2489, 1 dez. 1992.

R.SMYTH, A. LINKS OPEN OVERLAY PANEL ROBERT Q. T. B. R. H. **Zeptomole detection limit for alkaline phosphatase using 4-aminophenylphosphate, amperometric detection, and an optimal buffer system.** *Analytica Chimica Acta*, v. 271, n. 2, p. 223–229, 18 jan. 1993

RIEDIKER, S.; SUTER, M. J. F.; GIGER, W. **Benzene- and naphthalenesulfonates in leachates and plumes of landfills.** *Water Research*, v. 34, n. 7, p. 2069–2079, 2000.

RODRIGUES, I. F. **Desenvolvimento de Metodologia Eletroanalítica para Determinação de Nicotina em Tabletes Mastigáveis para Fumantes Usando Eletrodos de Diamante Dopados com Boro.** Isabela Fernandes Rodrigues. Diamantina (Trabalho de Conclusão de Curso) Universidade Federal Dos Vales Do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM, 2011.

SANTOS, M. A. **Avaliação de Risco à saúde de humana por exposição ambiental a hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos - Estudo de Caso.** 2009. 138 p. Dissertação (Mestrado em Ciências da Saúde) - UNB, Brasília, 2009.

SARTORI, E. R. et al. **Square-wave voltammetric determination of propranolol**

**and atenolol in pharmaceuticals using a boron-doped diamond electrode.** *Talanta*, v. 81, n. 4–5, p. 1418–1424, 2010.

SATO, K. et al. **Integrated pulsed amperometric detection of glufosinate, bialaphos and glyphosate at gold electrodes in anion-exchange chromatography.** *Journal of Chromatography A*, v. 919, n. 2, p. 313–320, 2001.

SCHOLZ, F. **Electroanalytical methods: Guide to experiments and applications.** 2 ed. Greifswald, Springer, Germany, 2009. 366 p.

SCHÖNING, M. J. et al. **A dual amperometric/potentiometric FIA-based biosensor for the distinctive detection of organophosphorus pesticides.** *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 95, n. 1–3, p. 291–296, 2003.

SCHWARZOVÁ-PECKOVÁ, K. et al. **Influence of boron content on the morphological, spectral, and electroanalytical characteristics of anodically oxidized boron-doped diamond electrodes.** *Electrochimica Acta*, v. 243, p. 170–182, 2017.

SEO, M. H. et al. **Microstructure control of TiO<sub>2</sub> nanotubular films for improved VOC sensing.** *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 154, n. 2, p. 251–256, 2011.

SHESTAKOVA, M.; SILLANPÄÄ, M. **Electrode materials used for electrochemical oxidation of organic compounds in wastewater.** *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, v. 16, n. 2, p. 223–238, 2017.

SIEG, K.; FRIES, E.; PÜTTMANN, W. **Analysis of benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes and n-aldehydes in melted snow water via solid-phase dynamic extraction combined with gas chromatography/mass spectrometry.** *Journal of Chromatography A*, v. 1178, n. 1–2, p. 178–186, 2008.

SILVA, F. L. D. N. et al. **Determinação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em gasolina comercializada nos postos do estado do Piauí.** *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 56–60, 2009.

SILVEIRA, C. D. DE S. **Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a determinação de sulfonamidas empregando eletrodo de diamante dopado com boro.** 2008. 86 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

SINÉ, G. et al. **Deposition of clusters and nanoparticles onto boron-doped diamond electrodes for electrocatalysis.** *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 36, n. 8, p. 847–862, 2006.

SONG, M. J. et al. **Electrochemical sensor based on Au nanoparticles decorated boron-doped diamond electrode using ferrocene-tagged aptamer for proton detection.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 677–680, p. 139–144, 2012.

SOUZA, D. DE et al. **Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações.** v. 27, n. 5, p. 790–797, 2004.

STRADIOTTO, N. R. et al. **The fabrication and characterization of a nickel nanoparticle modified boron doped diamond electrode for electrocatalysis of primary alcohol oxidation.** *Electroanalysis*, v. 21, n. 24, p. 2627–2633, 2009.

SUFFREDINI, H. B.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. **The water decomposition reactions on boron-doped diamond electrodes.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 15, n. 1, p. 16–21, 2004.

SUN, C. et al. **Synthesis of nearly monodisperse  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocubes via a microwave-assisted solvothermal process and their gas sensing properties.** *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 157, n. 2, p. 681–685, 2011.

TEIXEIRA, M. E. **Aplicação do eletrodo de diamante dopado com boro modificado pelo método Sol-Gel para determinação e degradação de carbaril.** 2012. 111 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

TOGHILL, K. E. et al. **The non-enzymatic determination of glucose using an electrolytically fabricated nickel microparticle modified boron-doped diamond electrode or nickel foil electrode.** *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 147, n. 2, p. 642–652, 2010.

TROJANOWICZ, M. **Recent developments in electrochemical flow detections-A review Part II. Liquid chromatography.** *Analytica Chimica Acta*, v. 688, n. 1, p. 8–35, 2011.

UDONWA, N. E. et al. **Exposure of petrol station attendants and auto mechanics to premium motor sprit fumes in Calabar, Nigeria.** *Journal of Environmental and Public Health*, v. 2009, 2009.

UNWIN, P. R. In: **Encyclopedia of Electrochemistry.** [s.l.] Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry.** 2<sup>o</sup> ed. New York: John Wiley & Sons, 2000. v. 3

WANG, J. **Analytical Electrochemistry.** 3rd ed ed. New Jersey: Wiley & Sons, 2006.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Exposure to benzene: a major public health concern** *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Geneva, WHO, 2012.

YAGI, I.; ISHIDA, T.; UOSAKI, K. **Electrocatalytic reduction of oxygen to water at Au nanoclusters vacuum-evaporated on boron-doped diamond in acidic solution.** *Electrochemistry Communications*, v. 6, n. 8, p. 773–779, 2004.

ZAYAS, T. **Removal of Organic Matter from Paper Mill Effluent by Electrochemical Oxidation.** *Journal of Water Resource and Protection*, v. 3, n. 1, p. 32–40, 2011.

ZHANG, S. et al. **Determination of BTEX Compounds in Solid–Liquid Mixing Paint Using the Combination of Solid Phase Extraction, Thermal Desorption and GC-FID.** *Chromatographia*, v. 71, n. 11–12, p. 1131–1135, 2010.

ZHANG, W. et al. **Recent development of carbon electrode materials and their bioanalytical and environmental applications.** *Chem. Soc. Rev*, v. 45, n. 3, p. 715–752, 2016.

ZHI, J.-F. et al. **Electrochemical Incineration of Organic Pollutants on Boron-Doped Diamond Electrode. Evidence for Direct Electrochemical Oxidation Pathway.** *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 48, p. 13389–13395, 1 dez. 2003.