



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

JOSÉ ANTONIO DE OLIVEIRA JUNIOR

**ELETRODO DE OURO NANOPOROSO COMO UM SENSOR
ELETROQUÍMICO PARA DETECÇÃO DO CONTAMINANTE EMERGENTE
2,6-DICLORO-1,4-BENZOQUINONA EM AMOSTRAS DE ÁGUA**

SÃO LUÍS – MA
2021

JOSÉ ANTONIO DE OLIVEIRA JUNIOR

**ELETRODO DE OURO NANOPOROSO COMO UM SENSOR
ELETROQUÍMICO PARA DETECÇÃO DO CONTAMINANTE EMERGENTE
2,6-DICLORO-1,4-BENZOQUINONA EM AMOSTRAS DE ÁGUA**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Maranhão –
UFMA, como pré-requisito para o título
de mestre em Química.

Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Iranaldo Santos da
Silva.

**SÃO LUÍS – MA
2021**

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

de Oliveira Junior, José Antonio.

ELETRODO DE OURO NANOPOROSO COMO UM SENSOR
ELETROQUÍMICO PARA DETECÇÃO DO CONTAMINANTE EMERGENTE 2,6-
DICLORO-1,4-BENZOQUINONA EM AMOSTRAS DE ÁGUA / José
Antonio de Oliveira Junior. - 2021.

74 p.

Orientador(a): Iranaldo Santos da Silva.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão,
Universidade Federal do Maranhão, 2021.

1. 2,6-DCBQ. 2. Halobenzoquinonas. 3. Ouro
Nanoporoso. 4. Sensor eletroquímico. I. Santos da Silva,
Iranaldo. II. Título.

JOSÉ ANTONIO DE OLIVEIRA JUNIOR

**ELETRODO DE OURO NANOPOROSO COMO UM SENSOR
ELETROQUÍMICO PARA DETECÇÃO DO CONTAMINANTE EMERGENTE
2,6-DICLORO-1,4-BENZOQUINONA EM AMOSTRAS DE ÁGUA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão – UFMA, como pré-requisito para o título de mestre em Química.

Aprovada em: 22/07/2021

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Iranaldo Santos da Silva (Orientador-UFMA)
Universidade Federal do Maranhão - UFMA

Prof^a. Dr^a. Rita de Cassia Silva Luz (UFMA)
Universidade Federal do Maranhão - UFMA

Prof. Dr. Thiago Regis Longo César da Paixão
Universidade de São Paulo - USP

Em especial, à minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar força.

Agradeço aos meus pais, José e Selma, pelo apoio e por permitir que eu siga essa jornada.

Agradeço ao meu irmão, Davi, por sempre me lembrar que eu tenho alguém para onde voltar.

Agradeço ao meu orientador, professor Iranaldo, pela oportunidade e orientação.

Agradeço a professora Luiza Dantas por ter me orientado.

Agradeço ao professor Marco pelo apoio.

Agradeço ao meu colega de pesquisa e amigo Antônio por compreender e estar sempre junto.

Agradeço à minha pupila Gilvana, por acreditar em mim.

Agradeço ao professor Roberto por sempre estar disponível.

Agradeço a todos os meus amigos do A.S. (Carlos André, Casi Santos e Jonas Neto) que me acompanharam até aqui.

Agradeço ao professor Auro por sempre estar disposto a oferecer o auxílio que eu precisasse.

Agradeço ao Laboratório de Eletroquímica (LELQ) em geral.

Agradeço à CAPES pela concessão da bolsa e à FAPEMA pelo financiamento do projeto ao qual este trabalho está vinculando.

Agradeço à UFMA e ao PPGQuim pela oportunidade de cursar o mestrado.

Agradeço aos membros da banca examinadora, pelo aceite e por dedicarem seu tempo à leitura e avaliação deste trabalho, de forma a contribuir para seu aprimoramento.

Por fim, agradeço a mim. Muito obrigado por não desistir.

“Shemá Yisrael, A-do-nai E-lo-hê-nu, A-do-nai Echad.”

RESUMO

ELETRODO DE OURO NANOPOROSO COMO UM SENSOR ELETROQUÍMICO PARA DETECÇÃO DO CONTAMINANTE EMERGENTE 2,6-DICLORO-1,4-BENZOQUINONA EM AMOSTRAS DE ÁGUA

Durante o processo de desinfecção de águas residuais alguns compostos são formados, em especial a 2,6-dicloro-1,4-benzoquinona (2,6-DCBQ), pertencente à classe das halobenzoquinonas. Este composto possui relatos associados a casos de câncer e efeitos nocivos ao sistema endócrino em diferentes estudos realizados. Neste trabalho investigou-se a potencialidade de utilização de um filme de ouro nanoporoso como sensor eletroquímico para quantificação voltamétrica da 2,6-DCBQ. O processo de formação da estrutura nanoporosa consiste num método em três etapas eletroquímicas, levando uma rota de modificação simples, rápida e eficiente. O tempo de formação do filme nanoporoso, da segunda etapa de modificação, para obtenção do eletrodo modificado foi investigado, sendo estabelecido como tempo ótimo 15 min. Analisou-se o eletrodo em uma modificação de 3 estágios, por SEM e AFM. Posteriormente, foi avaliado o desempenho do sensor eletroquímico na detecção de 2,6-dicloro-1,4-benzoquinona (2,6-DCBQ). Um efeito eletrocatalítico pode ser notado devido a um aumento na corrente de pico faradáico anódico de 232,56% e uma diminuição de 80 mV no potencial de pico anódico em comparação com o eletrodo não modificado. Estudos posteriores mostraram a dependência da corrente de pico do analito com a variação do pH, apresentando melhor sensibilidade em pH = 5,00. A cinética da reação redox é controlada por difusão, sendo transferidos dois elétrons nesta. Além disso, foi constatado que a oxidação da 2,6-DCBQ apresenta o mesmo número de prótons e elétrons envolvidos na reação ($2 e^- / 2 H^+$). O eletrólito de suporte avaliado como o mais eficiente dentre os testados foi o tampão citrato a uma concentração igual a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. A técnica de voltametria de onda quadrada mostrou melhor sinal analítico, dentre as técnicas usadas, os parâmetros de técnica otimizados foram: $E_{\text{amplitude}} = 80 \text{ mV}$; $E_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$ e Frequência = 25 Hz. Após uma otimização de todos os parâmetros experimentais, obteve-se desempenho notável na detecção de 2,6-DCBQ. O limite de detecção, limite de quantificação e sensibilidade foram $0,77 \mu\text{mol L}^{-1}$, $2,56 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $0,64 \mu\text{A } \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Com isto, a técnica foi aplicada na determinação de 2,6-DCBQ em amostras de água tratada (desionizada e torneira), coletadas no laboratório de eletroquímica (LELQ) no campus da Universidade Federal do Maranhão. O teste de recuperação realizado em água desionizada e água da torneira apresentou resultados de recuperação de 98,80% a 108,70%. Esses dados mostraram que o método otimizado é robusto, sensível, capaz de detecção de substrato com nenhuma / baixa interferências de matriz e adequado para aplicações de detecção em amostras de água tratada.

Palavras-Chave: Halobenzoquinonas, 2,6-DCBQ, Ouro Nanoporoso, Sensor eletroquímico.

ABSTRACT

NANOPOROUS GOLD ELECTRODE AS AN ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR DETECTION OF THE EMERGING POLUTANT 2,6-DICHLORO-1,4-BENZOQUINONE IN WATER SAMPLES

Some compound are formed during wastewater disinfection process, especially 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone (2,6-DCBQ), which belongs to halobenzoquinones. Reports associate this compound with cases of cancer and various other harmful effects on the endocrine system. In this work, the potential of using a nanoporous gold film as an electrochemical sensor for voltammetric detection of 2,6-DCBQ was investigated. Forming the nanoporous structure consists of a method proposed in the literature in three electrochemical steps, taking a simple, fast and efficient modification route. The formation time of the nanoporous film to obtain the modified electrode was investigated, being established as the optimal time 15 min. An insight into the effects of the anodizing/reduction process on the performance of a nanoporous gold electrocatalyst in an acidic medium was provided. The electrode was analyzed in a 3-stage modification by SEM and AFM. Subsequently, the performance of the electrochemical sensor in detecting 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone (2,6-DCBQ) was evaluated. An electrocatalytic effect could be noted due to an increase in anodic faradaic peak current of 232,56% and an 80 mV decrease in anodic peak potential compared to the unmodified electrode. Studies after the dependence of the peak current of the analyte with pH variation, better sensitivity at pH = 5.00. The kinetics of the redox reaction is diffusion controlled, with two electrons being transferred in it. In addition, it was found that the oxidation of 2,6-DCBQ has the same number of protons and electrons generated in the reaction ($2 e^- / 2 H^+$). The supporting electrolyte showed the most efficiency among tested in the citrate buffer 0.1 mol L⁻¹ results. In view of the system's reversibility, square wave voltammetry showed best analytical signal, the optimized technique parameters were: $E_{\text{amplitude}} = 80 \text{ mV}$; $E_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$ and Frequency = 25Hz. After the optimization of the entire process, a remarkable performance in the detection of 2,6-DCBQ was obtained. The detection limit, quantification limit and sensitivity were 0,77 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 2,56 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and 0,64 $\mu\text{A } \mu\text{mol L}^{-1}$, respectively. With this, the technique was applied to determine of 2,6-DCBQ in treated water samples (deionized and tap) collected in the electrochemical laboratory (LELQ) at the Federal University of Maranhão campus. The recovery test performed in deionized water and tap water showed recovery values range from 98.80% to 108.70%. These data showed that the optimized system is robust, sensitive, capable of substrate detection with no/low matrix interferences, and suitable for detection applications in treated water samples.

Keywords: Halobenzoquinones, 2,6-DCBQ, Nanoporous Gold, Electrochemical sensor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Levantamento do número de trabalhos publicados nos últimos 20 anos para o composto 2,6-DCBQ e Eletrodo Nanoporoso de Ouro, na base Web of Science.....	19
Figura 2: Estrutura básica de uma Halobenzoquinona.	25
Figura 3: Etapas propostas de rotas de formação de HBQ's a partir de processos de desinfecção por cloração ou cloraminação de fenol na presença de brometos [20].....	26
Figura 4: Sistema eletroquímico com célula de três eletrodos, adaptado [33].	29
Figura 5: Principais estágios do processo de operação de um sensor eletroquímico, adaptado.	30
Figura 6: Aplicações de nanomateriais e Au em sensores eletroquímicos, adaptado.	32
Figura 7: Rota voltamétrica de preparo da superfície nanoporosa do eletrodo de ouro proposta por Sukeri, Hernández-Saravia & Bertotti.	36
Figura 8: Voltamogramas cíclicos registrados com eletrodo de ouro (A) e eletrodo nanoporoso de ouro (B) em solução Britton Robinson 0,1 mol L ⁻¹ pH 7,00 na ausência (—) e presença de DCBQ 99,00 µmol L ⁻¹ (—) à uma velocidade de varredura 20 mV s ⁻¹ . Potencial de modificação = 2 V, tempo de modificação = 15 min, velocidade de varredura = 20 mV s ⁻¹	40
Figura 9: (A) Respostas eletroquímicas dos perfis dos eletrodos de Ouro liso e Np-Au em diferentes tempos de modificação (5, 10, 15 min) e (B) perfil voltamétrico do eletrodo de ouro liso em Solução de 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ . Velocidade de varredura: 100 mV s ⁻¹ ...	42
Figura 10: Picos de redução utilizados no cálculo da ASEQ referentes aos voltamogramas cíclicos representados na Figura 9.....	43
Figura 11: (A) varredura linear na região anódica em tampão Britton Robinson 0,1 mol L ⁻¹ , pH 7,00, em presença de 2,6-DCBQ 99,00 µmol L ⁻¹ velocidade de varredura 20 mV s ⁻¹ e (B) Dependência dos valores de corrente de pico anódicas vs. tempo de modificação. Condições: Potencial de modificação = 2 V, tempo de modificação = 5 min, 10 min e 15 min, velocidade de varredura = 20 mV s ⁻¹	44
Figura 12: Imagens SEM do eletrodo de ouro em três estágios diferentes: a) superfície não modificada do eletrodo de ouro; b) superfície de ouro após anodização a 2,0 V, mantida por 20 min (varredura para frente); e c) superfície de ouro após redução eletroquímica para	

0,0 V (varredura reversa). A modificação da superfície foi realizada em uma solução 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ a uma velocidade de varredura de 0,02 V s ⁻¹	45
Figura 13: Imagens de AFM dos eletrodos em três estágios diferentes: (a e b) antes da anodização; (c e d) após anodização a 2,0 V; e (e e f) após redução para 0,0 V.....	46
Figura 14: Voltamogramas de varredura linear registrados a partir do eletrodo nanoporoso de ouro em solução Britton Robinson 0,10 mol L ⁻¹ (presença de DCBQ 5,00 mmol L ⁻¹) em valores de pH 3; 4; 5; 6 e 7. Condições de modificação: Potencial de modificação = 2 V, tempo de modificação = 15 min, velocidade de varredura = 20 mV s ⁻¹ . Parâmetros da técnica: Frequência 20Hz, Estep 5mV, Eamplitude 25mV.	48
Figura 15: Correlação dos valores de (A) corrente de pico e (B) potencial de pico referentes aos diferentes valores de pH (—) anódico registrados para o eletrodo de ouro nanoporoso em solução Britton Robinson 0,10 mol L ⁻¹ (presença de DCBQ 5,00 mmol L ⁻¹).	49
Figura 16: Voltamogramas de varredura linear registrados com eletrodo de ouro nanoporoso em diferentes velocidades de varredura (1 a 400 mV s ⁻¹) em solução Britton Robinson 0,10 mol L ⁻¹ pH 5,00 em (A) presença de DCBQ 2,00 mmol L ⁻¹ e (B) branco (50 a 400 mV s ⁻¹). Condições: Potencial de modificação = 2 V, tempo de modificação = 15 min, velocidade de varredura = 20 mV s ⁻¹	50
Figura 17: Dependência das correntes (A) anódicas com a velocidade de varredura; Dependência das correntes de pico (B) anódicas) com a raiz quadrada da velocidade de varredura em solução Britton Robinson pH 5,00, 0,10 mol L ⁻¹ em presença de DCBQ 2,00 mmol L ⁻¹	51
Figura 18: Dependência dos Logs das correntes anódicas com o Log das velocidades de varredura em solução Britton Robinson pH 5,00, 0,10 mol L ⁻¹ em presença de DCBQ 2,00 mmol L ⁻¹	52
Figura 19: Equação de oxirredução da 2,6-DCBQ (adaptado [8]).	53
Figura 20: (A) Voltamogramas de onda quadrada e (B) correntes de pico registrados a partir do eletrodo nanoporoso de ouro em diferentes tampões (Acetato, Britton Robinson, Citrato e Fosfato) 0.1 mol L ⁻¹ (presença de DCBQ 49,75 μmol L ⁻¹). Condições de modificação: Potencial de modificação = 2 V, tempo de modificação = 15 min, velocidade de varredura = 20 mV s ⁻¹ . Parâmetros da técnica: Frequência 20Hz, Estep 5mV, Eamplitude 25mV.	54

- Figura 21: (A) Voltamogramas de onda quadrada e (B) correntes de pico subtraídas do branco registrados a partir do eletrodo nanoporoso de ouro em diferentes concentrações de tampão citrato (0,025, 0,05, 0,1, 0,25 e 0,5 mol L⁻¹) na presença de DCBQ 49,75 μmol L⁻¹. Condições de modificação: Potencial de modificação = 2 V, tempo de modificação = 15 min, velocidade de varredura = 20 mV s⁻¹. Parâmetros da técnica: Frequência 20Hz, Estep 5mV, Eamplitude 25mV.....55
- Figura 22: (A) Voltamogramas e (B) correntes de pico para Np-Au em solução Britton Robinson 0.1 mol L⁻¹ (presença de DCBQ 49,75 μmol L⁻¹), pH 5,00. Condições de modificação: Potencial de modificação = 2 V, tempo de modificação = 15 min, velocidade de varredura = 20 mV s⁻¹. Parâmetros das técnicas: (—) VC com v 50 mVs⁻¹; (—) VOQ com: Frequência 10 Hz, Estep 5mV, Eamplitude 20mV; (—) VPD com Eamplitude 50mV; t 0,5 s, Estep 5mV.....56
- Figura 23: (A) Voltamogramas de onda quadrada e (B) correntes de pico subtraídos do branco registrados a partir do eletrodo nanoporoso de ouro em solução Britton Robinson 0,1 mol L⁻¹ (presença de DCBQ 0,2 mmol L⁻¹) em valores de Estep = 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9 e 10 mV. Condições de modificação: Potencial de modificação = 2 V, tempo de modificação = 15 min, velocidade de varredura = 20 mV s⁻¹. Parâmetros da técnica: Frequência 20Hz, Eamplitude 25mV.....57
- Figura 24: (A) Voltamogramas de onda quadrada e (B) correntes de pico subtraídos do branco registrados a partir do eletrodo nanoporoso de ouro em solução Britton Robinson 0.1 mol L⁻¹ (presença de DCBQ 0,2 mmol L⁻¹) em valores de Eamplitude = 1 a 100 mV. Condições de modificação: Potencial de modificação = 2 V, tempo de modificação = 15 min, velocidade de varredura = 20 mV s⁻¹. Parâmetros da técnica: Frequência 20Hz, Estep 10mV.58
- Figura 25: (A) Voltamogramas de onda quadrada e (B) correntes de pico subtraídas do branco registrados a partir do eletrodo nanoporoso de ouro em solução Britton Robinson 0.1 mol L⁻¹ (presença de DCBQ 0,2 mmol L⁻¹) em valores de Frequência de pulso = 20 a 60 Hz. Condições de modificação: Potencial de modificação = 2 V, tempo de modificação = 15 min, velocidade de varredura = 20 mV s⁻¹. Parâmetros da técnica: Eamplitude 80 mV, Estep 10mV.59
- Figura 26: (A) Voltamogramas de onda quadrada, (B) primeira adição/branco e (C) correntes de pico (subtraídas do branco) registrados a partir do eletrodo nanoporoso de ouro em

solução tampão citrato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (presença de DCBQ na faixa $5,00$ a $278,84 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$). Condições de modificação: Potencial de modificação = 2 V , tempo de modificação = 15 min , velocidade de varredura = 20 mV s^{-1} . Parâmetros da técnica: Eamplitude 80 mV , Estep 10mV e Frequência 25Hz 60

Figura 27: Voltamogramas de onda quadrada para os testes de (A) reprodutibilidade e (B) repetibilidade; Correntes de pico subtraídas do branco para os testes de (C) reprodutibilidade e (D) repetibilidade. Testes realizados a partir do eletrodo nanoporoso de ouro em solução tampão citrato 0.1 mol L^{-1} (presença de DCBQ $49,75 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$). Condições de modificação: Potencial de modificação = 2 V , tempo de modificação = 15 min , velocidade de varredura = 20 mV s^{-1} . Parâmetros da técnica: Eamplitude 80 mV , Estep 10mV e Frequência 25Hz 62

Figura 28: Voltametria de onda quadrada da amostra de água deionizada fortificada com padrão de 2,6-DCBQ, nas concentrações de (A) $5,00 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, (B) $10,00 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e (C) $15,00 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ com adições sucessivas de padrão de 2,6-DCBQ (concentração de $5,005 \text{ mmol L}^{-1}$). Relação linear entre a concentração adicionada e corrente de pico (valores subtraídos do branco) para de (D) $5,00 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, (E) $10,00 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e (F) $15,00 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Condições de modificação: Potencial de modificação = 2 V , tempo de modificação = 15 min , velocidade de varredura = 20 mV s^{-1} . Parâmetros da técnica: Frequência = 25 Hz , Eamplitude = 80 mV e $E_{\text{step}} = 10\text{mV}$ 64

Figura 29: Voltametria de onda quadrada da amostra de água de torneira fortificada com padrão de 2,6-DCBQ, nas concentrações de (A) $5,00 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, (B) $10,00 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e (C) $15,00 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ com adições sucessivas de padrão de 2,6-DCBQ (concentração de $5,005 \text{ mmol L}^{-1}$). Relação linear entre a concentração adicionada e corrente de pico (valores subtraídos do branco) para de (D) $5,00 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, (E) $10,00 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e (F) $15,00 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Condições de modificação: Potencial de modificação = 2 V , tempo de modificação = 15 min , velocidade de varredura = 20 mV s^{-1} . Parâmetros da técnica: Frequência = 25 Hz , Eamplitude = 80 mV e $E_{\text{step}} = 10\text{mV}$ 65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais classes de CE's. Ref.[15]	23
Tabela 2: Principais HBQ'S e suas características moleculares [20].	28
Tabela 3: Reagentes Utilizados no preparo das soluções	34
Tabela 4: Faixa avaliada e parâmetros otimizados da VOQ na detecção de 2,6-DCBQ.	59
Tabela 5: Resultados do teste de recuperação de 2,6-DCBQ em água deionizada nas concentrações de 5, 10 e 15 $\mu\text{mol L}^{-1}$	66
Tabela 6: Resultados do teste de recuperação de 2,6-DCBQ em água de torneira nas concentrações de 5, 10 e 15 $\mu\text{mol L}^{-1}$	66
Tabela 7: Intervalo de recuperação aceitável do analito [48].	66

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	VI
RESUMO.....	VIII
ABSTRACT	IX
LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS.....	XIV
SUMÁRIO.....	XV
1. INTRODUÇÃO.....	18
1.1. <i>Motivação</i>	<i>18</i>
1.2. <i>Justificativa.....</i>	<i>19</i>
2. OBJETIVOS	21
2.1. <i>Geral.....</i>	<i>21</i>
2.2. <i>Específicos.....</i>	<i>21</i>
3. REFERENCIAL TEÓRICO	23
3.1. <i>Poluentes emergentes</i>	<i>23</i>
3.2. <i>Halobenzoquinonas</i>	<i>24</i>
3.3. <i>Detecção Eletroquímica</i>	<i>28</i>
3.4. <i>Sensores eletroquímicos</i>	<i>29</i>
4. MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1. <i>Reagentes Soluções e Amostras.....</i>	<i>34</i>
4.2. <i>Instrumentação</i>	<i>34</i>
4.4. <i>Construção do eletrodo nanoporoso de ouro (AuNp).....</i>	<i>35</i>
4.5. <i>Curva Analítica, Limite de Quantificação e Limite de Detecção.....</i>	<i>36</i>
4.6. <i>Testes de reprodutibilidade e repetibilidade</i>	<i>37</i>
4.7. <i>Ensaio de adição e recuperação</i>	<i>37</i>
4.8. <i>Caracterizações físicas.....</i>	<i>37</i>
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5.1. <i>Perfil eletroquímico da DCBQ em eletrodo de Ouro.....</i>	<i>40</i>
5.2. <i>Avaliação do tempo de formação do filme nanoporoso na construção do AuNp</i>	<i>41</i>
5.3. <i>Caracterização da superfície do eletrodo por MEV e AFM</i>	<i>44</i>
5.4. <i>Estudo de pH e velocidade de varredura</i>	<i>47</i>
5.5. <i>Estudo da influência do eletrólito e técnica voltamétrica na detecção de 2,6-DCBQ.....</i>	<i>53</i>
5.6. <i>Estudo comparativo de técnicas voltamétricas</i>	<i>55</i>

5.7.	<i>Otimização dos parâmetros da voltametria de onda quadrada (VOQ)</i>	56
5.8.	<i>Curva Analítica</i>	59
5.9.	<i>Reprodutibilidade e Repetibilidade</i>	62
5.10.	<i>Adição e Recuperação de padrão em amostras reais</i>	63
REFERÊNCIAS		71

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação

Poluentes emergentes (ou contaminantes emergentes, CE'S) são um conjunto de substâncias de ocorrência natural ou antrópica, com um elevado potencial de risco para a saúde humana e meio ambiente, mesmo que em concentrações na ordem de traços ($\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1}). A influência dos CE'S traz ônus à diversos sistemas, como interferência hormonal em animais aquáticos, genotoxicidade, desregulação endócrina e toxicidade imunológica [1], [2]. Atualmente, nota-se que efluentes de águas residuais são algumas das principais vias de contaminação por poluentes orgânicos, em especial no meio aquático [3].

Os processos de tratamento de águas residuais têm se tornado mais eficazes ao longo dos anos, contudo, algumas estações de tratamento possuem processos ainda convencionais. Geralmente, esses processos são voltados para a remoção de partículas em suspensão, patógenos e nutrientes, desconsiderando vários micropoluentes orgânicos [4]. Ademais, alguns contaminantes são moderadamente removidos por meio desses processos, como Ibuprofeno, Cetoprofeno e Cafeína [3], [5]. Em contrapartida, uma relevante maioria de CE'S apresenta resistência de remoção pelos métodos tradicionais de tratamento. Essa resistência se dá graças à baixa concentração em que são encontrados nas amostras de efluentes em tratamento [6], [7]. No processo de descontaminação de águas há a interação dos agentes desinfetantes (UV, cloro, cloramina, entre outros) com os compostos orgânicos presentes nessas matrizes, o que pode contribuir com a formação de subprodutos de desinfecção [8]. Como resultado, originam-se uma classe de substâncias classificadas por halobenzoquinonas (HBQs), pertencentes ao grupo de poluentes emergentes [9], destacando-se a 2,6-dicloro-1,4-benzoquinona (2,6-DCBQ).

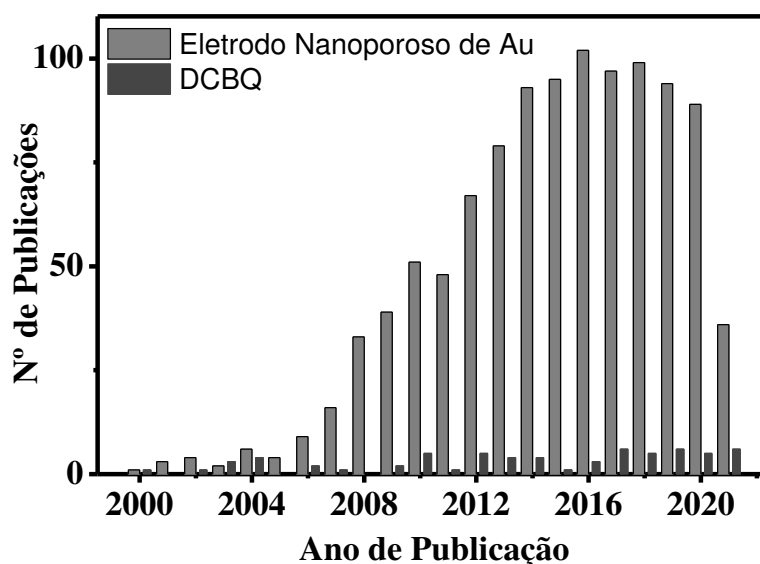
Sendo assim, é grande a necessidade de desenvolver métodos analíticos para promover a detecção e o efetivo monitoramento desses poluentes de forma simples. Nesse contexto a eletroanalítica representa uma alternativa muito interessante, pois constitui um campo da química analítica voltada à determinação e quantificação de compostos orgânicos, inorgânicos e organometálicos utilizando-se técnicas eletroquímicas.

Em sistemas eletroquímicos, é possível trabalhar com as mais variadas matrizes utilizando as características e propriedades redox de tais compostos utilizando reações de transferência de carga [10]. Há um grande interesse no desenvolvimento de sensores eletroquímicos, devido às vantagens associadas a estes. Dentre elas, destacam-se: baixo custo, menor tempo de análise e alta sensibilidade [11].

1.2. Justificativa

Nos últimos 20 anos, tem-se percebido um elevado aumento no número de artigos referentes ao desenvolvimento de eletrodos nanoporosos e suas aplicações como sensores eletroquímicos. Na Figura 1 estão apresentados dados da base de pesquisa Web of Science que ilustram o crescimento observado. Em contrapartida, na Figura 1 mostra-se que poucos trabalhos relacionados ao monitoramento do poluente 2,6-dicloro-1,4-benzoquinona (2,6-DCBQ). Na mesma base de pesquisa, as entradas “Nanoporous Gold Electrode + 2,6-Dichloro-1,4-benzoquinone” e “Nanoporous Gold Electrode + DCBQ” não mostraram resultados, no que se refere à data de elaboração dessa dissertação. Isto sugere que não existem trabalhos publicados para a determinação eletroquímica de 2,6-DCBQ com eletrodos nanoporosos de Ouro.

Figura 1: Levantamento do número de trabalhos publicados nos últimos 20 anos para o composto 2,6-DCBQ e Eletrodo Nanoporoso de Ouro, na base Web of Science.



Assim, esse trabalho busca desenvolver um sensor eletroquímico à base de Ouro nanoporoso de forma simples, de fácil acesso, e que apresente significativa melhora no desempenho analítico. Dentro dessa perspectiva, ampliar métodos a modo de realizar uma comparação entre os eletrodos não-modificados (liso) e os eletrodos modificados (nanoporoso) para a investigação e/ou determinação do 2,6-dicloro-1,4-benzoquinona em amostras de água tratada.

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

2.1.Geral

Esse projeto visa investigar o potencial do eletrodo de ouro nanoporoso como um sensor eletroquímico para quantificação 2,6-Dicloro-1,4-benzoquinona (2,6-DCBQ) e propor um novo método eletroanalítico em amostras de água tratada.

2.2.Específicos

A fim de alcançar o objetivo proposto, pretende-se cumprir as seguintes etapas:

- Estudar perfil redox da 2,6-DCBQ sobre superfícies de eletrodos de Ouro (modificado e não modificado) e escolher qual eletrodo de trabalho apresenta melhor desempenho analítico para ser utilizado nos estudos seguintes;
- Caracterizar os eletrodos com e sem modificação por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (AFM);
- Verificar a influência da natureza, concentração e pH do eletrólito suporte na resposta eletroquímica da 2,6-DCBQ;
- Otimizar as condições experimentais para o método eletroanalítico proposto;
- Aplicar o método desenvolvido em amostras de água tratada;

REFERENCIAL **TEÓRICO**

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Poluentes emergentes

A Organização das Nações Unidas (ONU), em 2010, afirmou que o acesso à água potável e ao saneamento básico é um direito humano universal [12]. Essa preocupação se dá pelo fato de que a falta de água alcança uma vasta quantidade de pessoas no mundo todo, sendo o consumo de água contaminada responsável por um número de mortes maior que o reportado em algumas guerras [12].

Diariamente, substâncias diversas são consumidas e descartadas no meio ambiente, principalmente nos meios aquáticos. Dentre essas substâncias, os CE's têm chamado à atenção de muitos grupos nos últimos anos [7]. CE's são qualquer classe de substâncias químicas cujo monitoramento não é realizado efetivamente, mesmo que tais substâncias possuam o potencial de causar danos e efeitos indesejáveis ao meio ambiente de um modo geral [13]. Essas substâncias são compostas principalmente de produtos, tais como farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais (PCP's), surfactantes, plastificantes e pesticidas [14].

As principais classes de CE's e alguns exemplos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Principais classes de CE's. Ref.[15]

Classe	Exemplos
Produtos Farmacêuticos	- Antibióticos; - Analgésicos e Anti-inflamatórios; - Contraceptivos; - Drogas de Uso Psiquiátrico; - β-Bloqueadores.
Produtos de Higiene Pessoal	- Repelentes; - Antissépticos.
Desreguladores Endócrinos	- Retardantes de Chamas; - Surfactantes; - Aditivos;
Drogas de Abuso	- Hormônios Naturais. - Benzoilmetilecgonina;

Diversos estudos têm sido realizados para a descoberta dos impactos desses poluentes emergentes no meio ambiente. Por exemplo, um trabalho sobre os efeitos da exposição de mexilhões azuis a concentrações de 40 ng L⁻¹, 100 ng L⁻¹ e 250 ng L⁻¹ de paracetamol por sete dias foi reportado na literatura [15]. Os resultados para a avaliação histopatológica mostraram que há uma infiltração hemocítica nos mexilhões expostos e uma redução significativa dos níveis do poluente nas primeiras 72 horas de exposição, levando a concluir uma possível aplicação destes mexilhões como biomarcadores.

Em outra pesquisa, os efeitos da toxicidade dos compostos 17 α -etinilestradiol (EE2), ácido acetilsalicílico (ASA) e bisfenol-A (BPA) a dois crustáceos marinhos e um equinoderme foram estudados [16]. O trabalho avaliou parâmetros tais quais: sobrevivência (*Artemia sp.* e *Mysidopsis juniae*) e desenvolvimento embrião-larval (*Echinometra lucunter*). Os três compostos testados afetaram significativamente o desenvolvimento embrionário do ouriço do mar em todas as concentrações testadas, incluindo concentrações ecologicamente relevantes, indicando o risco potencial que esses contaminantes podem apresentar à biota marinha.

Visto os impactos destas substâncias em meios aquáticos, há uma necessidade do tratamento de efluentes despejados em corpos de águas e aterros sanitários. São diversas as vias pelas quais estes chegam ao meio ambiente, contudo, o destino e comportamento dos CE's ainda exigem maior elucidação [17]. Ainda assim, os despejos de águas residuais industriais e domésticas são umas das principais formas de lançamento de CE's no meio ambiente [13].

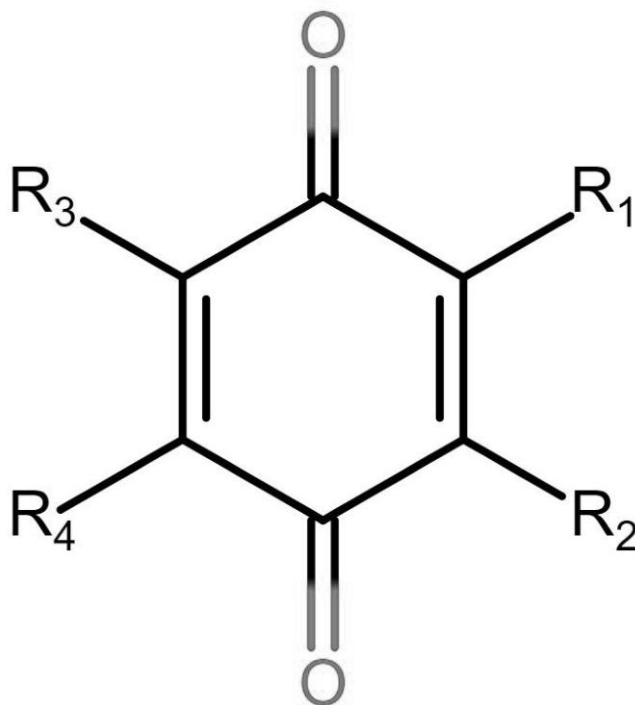
Parte destes CE's é processada em Estações de Tratamento de Efluentes (ETE's), onde há o tratamento físico e químico destas substâncias. No entanto, neste processo, ocorre também a produção de Subprodutos de Desinfecção Química (SDQ's) [18], devido ao grande poder oxidante das substâncias utilizadas, quando em contato com a matéria orgânica natural.

Os agentes desinfetantes mais comuns em uso atualmente, os quais podem ser mencionados, são: Cloro, Ozônio, Dióxido de cloro e Coraminas [18]. Ao longo de aproximadamente 30 anos, têm-se aumentado o esforço para uma maior compreensão dos efeitos de formação de SDQ's e seus impactos. Embora mais de 600 SDQ's puderam ser relatados na literatura, apenas um pequeno número foi abordado [18].

3.2. Halobenzoquinonas

Identificadas e confirmadas pela primeira vez em 2010 como compostos SDQ's halogenados, as Halobenzoquinonas (HBQ's) são comumente encontradas em água na condição tratada [8]. A Figura 2, mostra a estrutura básica das HBQ's na qual consiste em quatro radicais (R₁, R₂, R₃ e R₄) ligados a um anel benzoquinona (BQ) [19]. Estes radicais podem ser substituídos por grupos Hidroxila, Halogênios e Alquil.

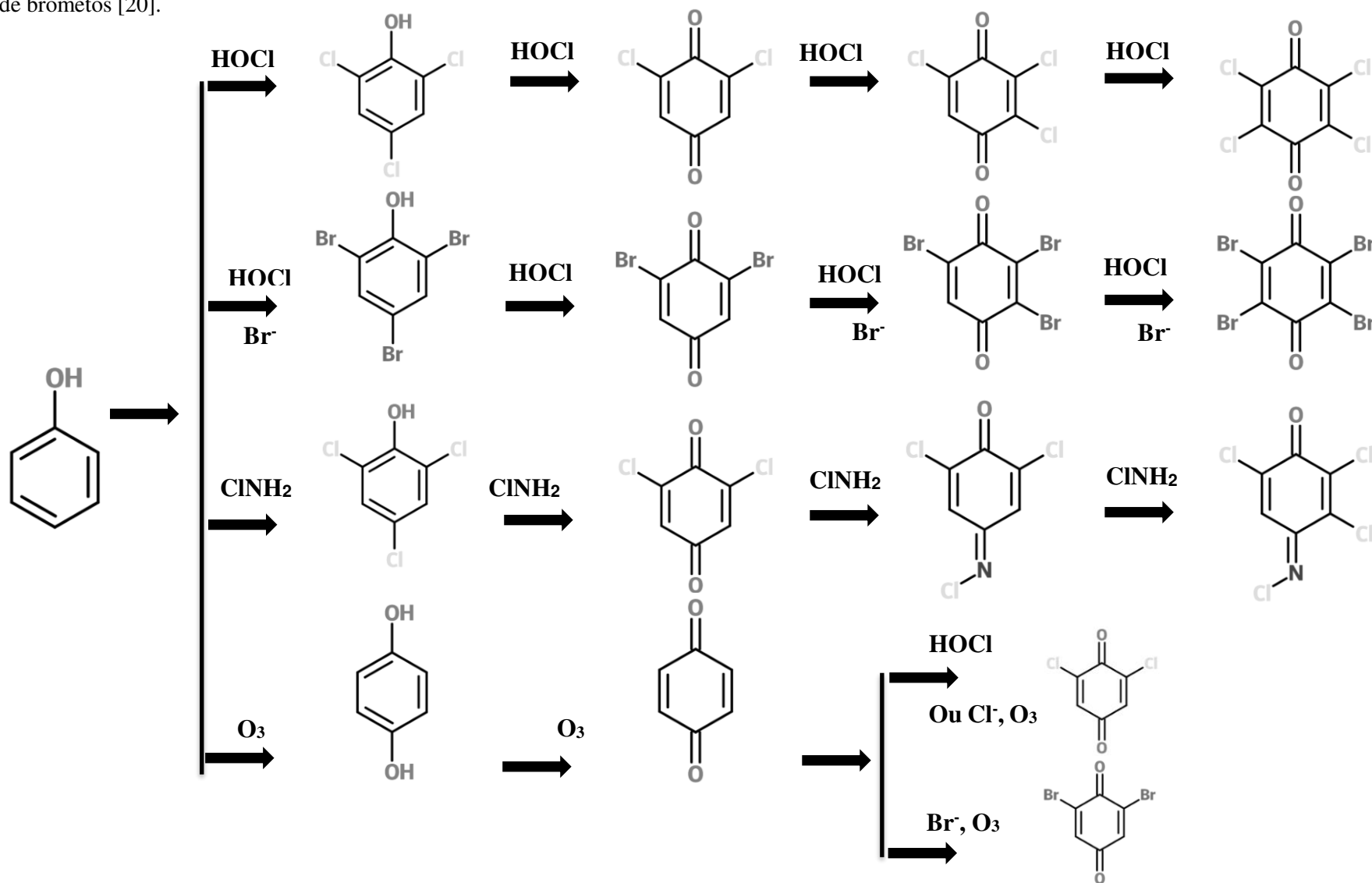
Figura 2: Estrutura básica de uma Halobenzoquinona.



Matérias Orgânicas Naturais (MON) em águas são amplamente reconhecidas como predominantes fontes de precursores de SDQ's, graças a sua diversificada composição [20], [21]. Estudos mostram a presença de precursores de HBQ's em nove influentes de estações de tratamento, estes estavam presentes em todas as amostras analisadas [22]. Dentre os precursores analisados, os de 2,6-DCBQ apresentaram maior abundância em uma frequência de ocorrência de 100%, o que resulta numa alta incidência de 2,6-DCBQ em águas tratadas[22].

A Figura 3, ilustra as principais rotas de formação de HBQ's a partir de processos de desinfecção por cloração ou cloraminação de fenóis, uma das principais MON's de formação de HBQ's.

Figura 3: Etapas propostas de rotas de formação de HBQ's a partir de processos de desinfecção por cloração, cloraminação ou ozonização de fenol na presença de brometos [20].



A água de piscinas é uma grande fonte de precursores orgânicos devido à presença de insumos humanos, como produtos para cuidados pessoais e fluidos corporais [23]. Uma investigação mostrou que loções para o corpo e filtros solares são grandes contribuintes na formação de HBQ's em piscinas [24]. Em outro estudo, quatro HBQ's, 2,6-dicloro-1,4-benzoquinona (2,6-DCBQ), 2,6-dicloro-3-metil-1,4-benzoquinona (DCMBQ), 2,3,6-tricloro-1,4-benzoquinona (TriCBQ) e 2,6-dibromo-1,4-benzoquinona (2,6-DBBQ) foram frequentemente detectadas em amostras de água de torneira tratada, em níveis de ng L^{-1} [25].

Tem sido reportado na literatura a influência de parâmetros como temperatura da água, pH, nível de cloro, tipo de matéria orgânica natural e composição de aminoácidos na formação de subprodutos adicionais de HBQ's [8], [19], [26]. Contudo, estes contaminantes ainda não são regulamentados e sabe-se pouco sobre suas rotas e impactos.

As propriedades químicas das HBQ's são definidas principalmente pelos seus grupos de substituição, os quais podem afetar a distribuição de elétrons (polaridade) e o potencial de meia onda, bem como as propriedades ácido-base, equilíbrio e redox (E_0) [27], [28]. Estas propriedades são pertinentemente relacionadas ao método analítico de detecção e quantificação destes compostos. A Tabela 2 resume algumas das principais HBQ's reportadas na literatura.

A 2,6-dicloro-1,4-benzoquinona (DCBQ) é a HBQ mais comumente detectada, observada em concentrações a níveis ng L^{-1} em águas potáveis e em águas de piscinas tratadas com cloro [29]. Devido à presença deste composto em águas potáveis, alguns trabalhos na literatura são voltados à determinação e quantificação analítica deste composto.

Um estudo recente propôs um método analítico utilizando extração líquido-líquido e cromatografia em fase gasosa com um detector de captura eletrônico (LLE-GC-ECD) para determinação de 2,6-DCBQ [30]. O limite de quantificação (LOQ) do método LLE-GC-ECD foi de $0,013 \text{ nmol L}^{-1}$ em água, já os testes de recuperação alcançaram valores de 81% para a concentração de $2,82 \text{ nmol L}^{-1}$ e 73% para a concentração de $28,25 \text{ nmol L}^{-1}$. De um ponto de vista estatístico, os valores de recuperação apresentam bons resultados, contudo estes ainda podem ser melhorados com a utilização de outras técnicas como as voltamétricas.

Ainda há muito a se descobrir sobre métodos analíticos de quantificação de HBQ's, existem diversos ramos da química analítica que propõem soluções com menores custos e tempos de execução, assim como também uma maior acessibilidade de quantificação "in-situ". Como por exemplo, os métodos eletroanalíticos.

Tabela 2: Principais HBQ'S e suas características moleculares [20].

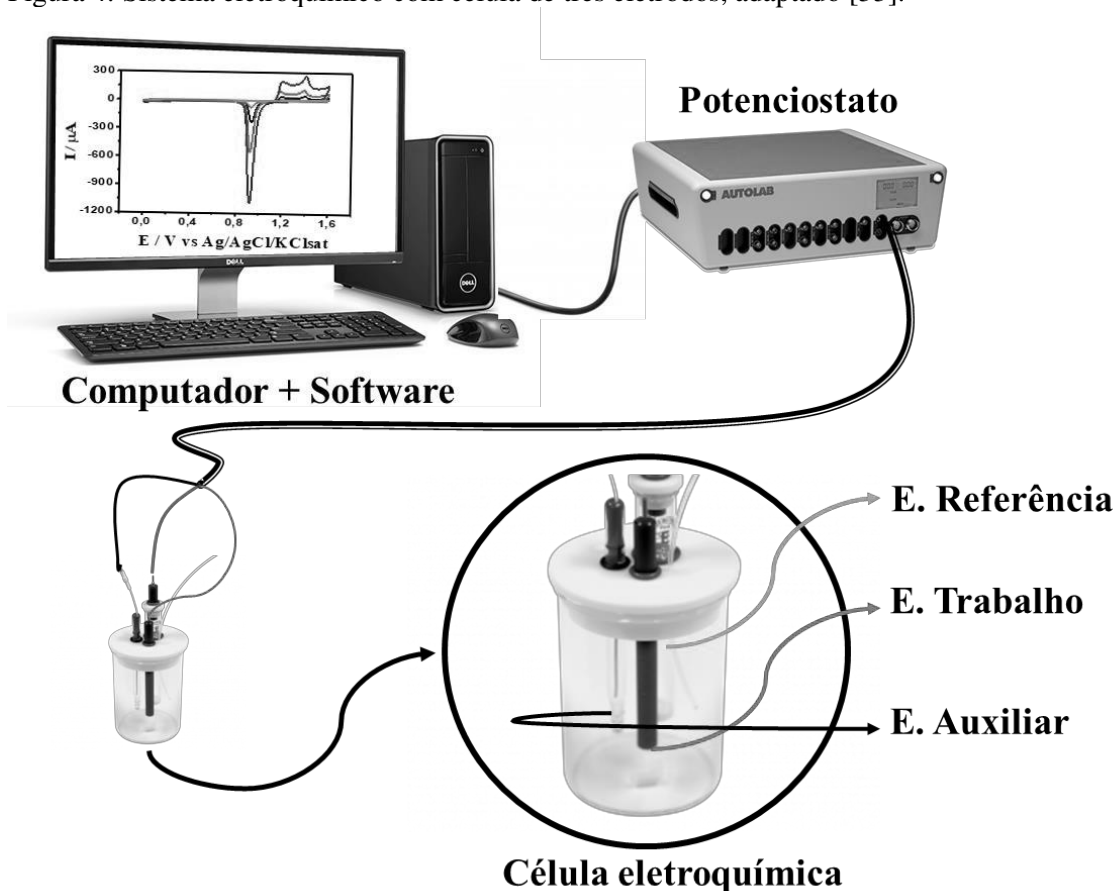
Halobenzoquinona	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g mol⁻¹)
2,6-dicloro-1,4-benzoquinona (2,6-DCBQ)	C₆H₂O₂Cl₂	176,98
2,3,6-tricloro-1,4-benzoquinona (TriCBQ)	C₆HCl₃O₂	211,43
2,6-dicloro-3-metil-benzoquinona (DCMBQ)	C₇H₄Cl₂O₂	191,01
2,6-dibromo-1,4-benzoquinona (2,6-DBBQ)	C₆H₂Br₂O₂	263,84
2,3-dibromo-5,6-dimetil-benzoquinona (DMDBBQ)	C₈H₆Br₂O₂	293,94
2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona (TetraC-1,4-BQ)	C₆Cl₄O₂	245,88
3,4,5,6-tetracloro-1,2-benzoquinona (TetraC-1,2-BQ)	C₆Cl₄O₂	245,88
2,5-dicloro-1,4-benzoquinona (2,5-DCBQ)	C₆H₂O₂Cl₂	176,98
2,5-dibromo-1,4-benzoquinona (2,5-DBBQ)	C₆H₂Br₂O₂	263,84
2,3,5,6-tetrabromo-1,4-benzoquinona (TetraB-1,4-BQ)	C₆Br₄O₂	423,68
3,4,5,6-tetrabromo-1,2-benzoquinona (TetraB-1,2-BQ)	C₆Br₄O₂	423,68
2,3-diiodo-1,4-benzoquinona (2,3-DIBQ)	C₆H₂I₂O₂	359,89

3.3.Detecção Eletroquímica

O termo “eletroquímica” deriva-se de "eletricidade" e "química", de forma resumida, é o domínio da ciência associada aos estudos de interações químicas e elétricas [31]. Na prática, a definição mais precisa para eletroquímica seria "a ciência que analisa e descreve reações de transferência de carga da matéria num nível atômico [31].

Uma célula eletroquímica é à base de um sistema eletroquímico utilizado na detecção e produção de sinais de potencial e corrente, gerados a partir das substâncias químicas e eletrodos envolvidos [32], [33]. O sistema eletroquímico mais utilizado é o sistema de três eletrodos, que consiste em um eletrodo de trabalho (um eletrodo no qual a reação de interesse ocorre), um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar. A Figura 4 exibe a simplicidade de um sistema eletroquímico com célula de três eletrodos, de forma resumida.

Figura 4: Sistema eletroquímico com célula de três eletrodos, adaptado [33].



O interesse em um sistema eletroquímico geralmente está ligado à uma única interface (eletrodo de trabalho), contudo é importante ressaltar que estes não podem ser estudados experimentalmente a partir de uma interface individual [32]. É necessário investigar células eletroquímicas que envolvem vários tipos de interface como um conjunto [32]. Adicionalmente, as técnicas utilizadas são de grande importância e estão relacionadas a características do método, assim como a rapidez de determinação de compostos.

As técnicas de detecção eletroquímicas, ou técnicas eletroanalíticas compreendem-se numa grande variedade. Alguns destes são seletivos enquanto outros são quase completamente inespecíficos, como potenciometria e condutometria respectivamente [34]. Esta seção apresentará alguns dos diferentes tipos de técnicas eletroquímicas, que relacionam os conceitos de eletroquímica com aplicação em sensores, mais comumente empregados.

3.4. Sensores eletroquímicos

A detecção eletroquímica é um amplo campo analítico, comprometido em gerar informações úteis por meio das interações de espécies eletroativas com uma superfície condutora ou um grupo funcional [37]. Por conseguinte, um sensor eletroquímico transforma

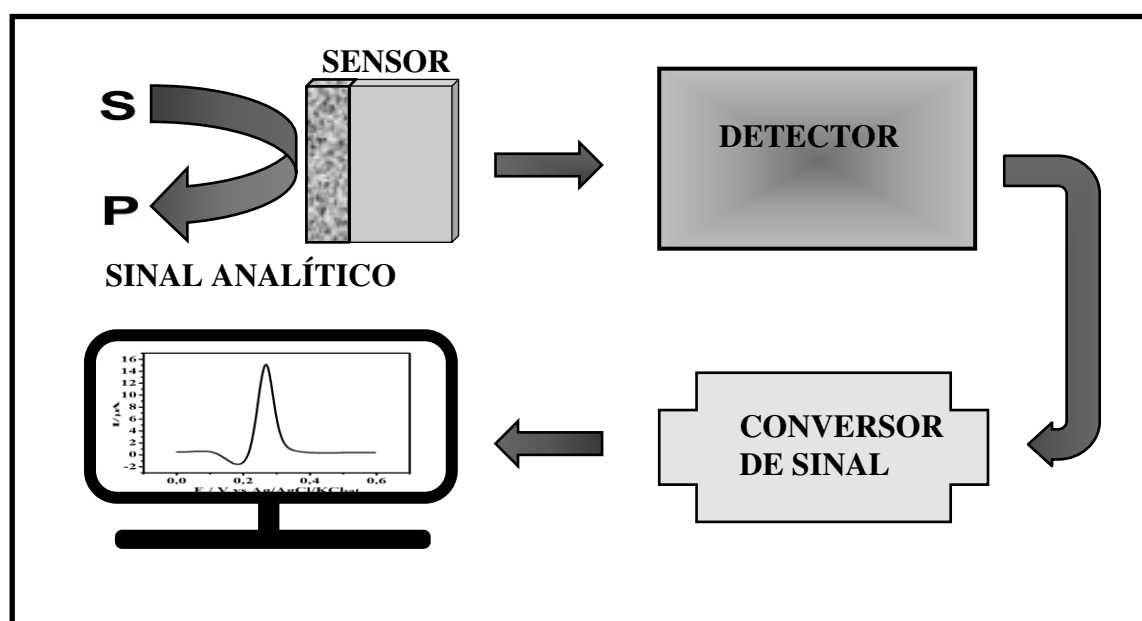
senais analíticos em informações sobre o sistema em análise, por meio de técnicas eletroquímicas [37].

Outros sensores eletroquímicos podem ser mais complexos (biossensores), utilizando por exemplo biomoléculas. Estes dispositivos traduzem as informações sobre a existência de uma espécie química para um equipamento de análise [38]. Compreende dois constituintes principais: receptor e transdutor [38]. O receptor é uma biomolécula, que distingue o analito, e o transdutor traduz um sinal incidente num sinal útil como corrente, potencial ou resistência. Os receptores mais amplamente utilizados são enzimas, antígenos, anticorpos e oligonucleotídeos. Os sinais de respostas encontrados nesses sensores são, geralmente, baseados em propriedades condutométricas, amperométricas e potenciométricas [39].

A Figura 5 mostra os principais estágios de operação de um sensor eletroquímico, onde 's' é o substrato ou analito e 'p' o produto da reação de eletroxidação [39].

Alguns sensores eletroquímicos possuem certas vantagens sobre os biossensores no que tange a relação custo-benefício, aplicabilidade a uma vasta gama de produtos químicos, facilidade de uso, funcionalização e robustez [40]. Ademais, sensores eletroquímicos e biossensores com a integração de materiais nanoestruturados tem sido vastamente empregados como poderosos métodos analíticos pelos cativantes benefícios de fácil manuseio, baixo custo, alta sensibilidade e seletividade, resposta rápida, facilidade de fabricação e portabilidade [41].

Figura 5: Principais estágios do processo de operação de um sensor eletroquímico, adaptado.



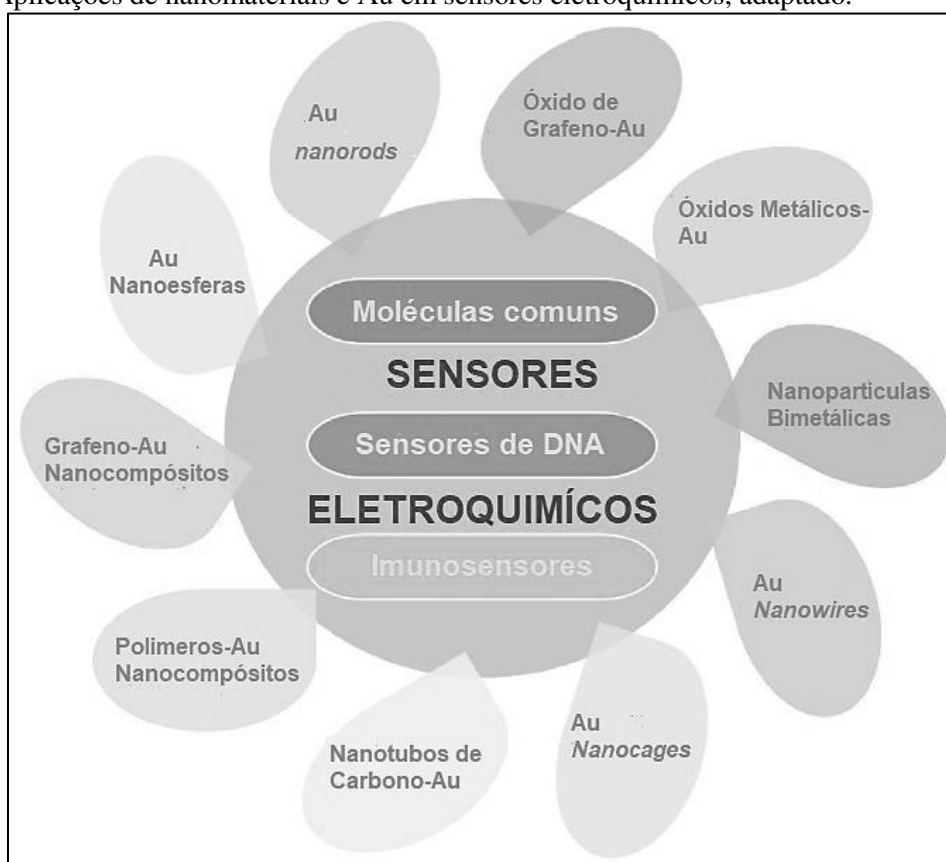
Devido às inúmeras características físicas, químicas e propriedades biológicas dos nanomateriais e seus nanocompósitos, esforços significativos estão sendo investidos no desenvolvimento e aplicação destes em sensores eletroquímicos [41]. O controle de propriedades como tamanho, forma, carga superficial e características físico-químicas são parâmetros fundamentais no desenvolvimento destes [42].

Na área de detecção eletroquímica muita atenção foi dada às nanopartículas de Ouro, graças as suas propriedades como compatibilidade biológica, elevada condutividade elétrica e térmica, alta estabilidade química e razão volume-superfície [43]. A Figura 6 mostra as principais aplicações das nanopartículas à base de Ouro (Au-Np) em detecções eletroquímicas [44]. É necessário, no entanto, que haja o interesse em propor métodos de fabricação de sensores com o menor impacto ambiental possível, pode-se mencionar alguns destes esforços descritos na literatura mais recentemente.

Bertotti, Sukeri & Saravia, em 2015, propuseram a fabricação de um eletrodo nanoporoso de Ouro (Np-Au) de elevada área superficial utilizando-se uma abordagem eletroquímica verde fácil e de apenas uma etapa em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 [44]. Os resultados observados revelaram grande atividade catalítica na redução de Oxigênio dissolvido (DO) em um valor de potencial muito baixo ($0,045 \text{ V}$), assim como uma sensibilidade aumentada.

Posteriormente, um microeletrodo de ouro nanoporoso, desenvolvido pelo mesmo método descrito em 2015 [44], foi avaliado como sensor eletroquímico para detecção de dopamina em amostras de urina [45]. Os voltamogramas obtidos mostraram maior sensibilidade à oxidação da dopamina (DA) no microeletrodo nanoporoso quando comparado ao microeletrodo de ouro liso. Os autores descrevem esse comportamento como um resultado do aumento da área superficial e da rugosidade. A curva analítica foi realizada usando-se a técnica de voltametria de onda quadrada, a faixa linear de concentração obtida foi de $0,1\text{--}10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (DA), e os valores resultantes para o limite de detecção e sensibilidade foram iguais a 30 nmol L^{-1} e $1,18 \text{ mA } (\mu\text{mol L}^{-1})^{-1} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente. Portanto, a modificação proposta no desenvolvimento do microeletrodo nanoporoso de ouro se mostrou capaz de operar como um sensor adequado para monitoramento em tempo real de várias biomoléculas em sistemas biológicos.

Figura 6: Aplicações de nanomateriais e Au em sensores eletroquímicos, adaptado.



MATERIAIS E **MÉTODOS**

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes Soluções e Amostras

Os reagentes utilizados no preparo dos eletrólitos de suporte, tampão, solução estoque de 2,6-DCBQ e solução estoque de Ferrocianeto de Potássio ($K_2[Fe(CN)_6]$) seguem apresentados na Tabela 3. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água desionizada obtida pelo sistema Millipore Milli-Q System, Millipore S.A., Molsheim, França (condutividade $\leq 0,1 \mu S cm^{-1}$). Já para as medições de valores de pH, um pH-metro 827 pH lab (Metrohm Swiss Made), equipado com eletrodo de vidro foi empregado.

Para a solução estoque de 2,6-DCBQ (concentração $0,1 mol L^{-1}$), Etanol (96%) foi escolhido como solvente devido à alta solubilidade do analito em solventes orgânicos. Por fim, Ferrocianeto de Potássio foi preparado a uma concentração de $0,1 mol L^{-1}$ para uso posterior nos testes. Reagentes de grau analítico foram aplicados no preparo de todas as soluções descritas. Os experimentos foram realizados a uma temperatura ambiente de $25 ^\circ C$.

Tabela 3: Reagentes Utilizados no preparo das soluções

Reagentes	Fórmula Química	Marca
Cloreto de Potássio	KCl	Merck
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	Isofar
Etanol	C_2H_6O	Emsure
2,6-dicloro-1,4 benzoquinona	$C_6H_2Cl_2O_2$	Isofar
Ácido Acético	CH_3COONa	Isofar
Ferricianeto de Potássio	$K_3[Fe(CN)_6]$	Merck
Hidróxido de Sódio	NaOH	Isofar
Ácido Fosfórico	H_3PO_4	Merck
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	Isofar
2,6-dicloro-1,4-benzoquinona	$C_6H_2O_2Cl_2$	Sigma

Fonte: Próprio autor (2021).

4.2. Instrumentação

As medidas voltamétricas foram realizadas em um Potenciostato 305N AUTOLAB (Metrohm). Junto a este, um computador com Software Autolab NOVA foi utilizado na

deteção e conversão dos sinais analíticos em valores eletroquímicos. Os resultados foram tratados e construídos no software OriginPro 8.5.

Para a realização das medidas, uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos e de único compartimento (10 mL) foi utilizada.

Os eletrodos de trabalho utilizados foram os eletrodos de disco de ouro convencional e eletrodo nanoporoso de ouro. O eletrodo de referência foi construído experimentalmente seguindo o método proposto por Pedrotti, Angnes & Gutz em 1996 [46]. Sendo este um eletrodo de Ag/AgCl/KCl_{sat}, comumente utilizado em medidas eletroquímicas. Por fim, fez-se uso de um fio de Platina, com dimensão de área superior aos eletrodos de trabalho, como eletrodo auxiliar.

4.3. Preparos iniciais

Previamente às medições voltamétricas, é necessário garantir que a superfície do eletrodo de trabalho esteja limpa e descontaminada. Para tal, fez-se um polimento na superfície do eletrodo de Ouro utilizando-se uma manta de feltro e partículas abrasivas de alumina ($\Phi = 3 \mu\text{m}$). Um total de quatro repetições de 50 ciclos (sentido de movimento em forma de 8) foram executadas, na realização do polimento. Após isto, o eletrodo de trabalho foi limpo com água desionizada e colocado em um banho ultrassônico por 20 min, como forma de retirar quaisquer sujidades residuais.

Inicialmente, o eletrodo nanoporoso de ouro (Np/Au) foi polido manualmente sobre soluções de alumina $0,3 \mu\text{m}$ e $0,05 \mu\text{m}$ em uma manta de polimento, utilizando movimentos em forma de '8'. Em seguida, foi colocado em água deionizada e levado ao banho ultrassônico para posterior limpeza. Após isso, realizaram-se 30 voltamogramas cíclicos (Janela de potencial - 0,1 V – 1,6 V; Velocidade de varredura 100 mV; step 0,005 mV) em solução aquosa de Ácido Sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. O eletrodo de ouro modificado foi limpo mais uma vez com água deionizada, em banho ultrassônico, por 10 min.

4.4. Construção do eletrodo nanoporoso de ouro (AuNp)

Para a modificação da superfície do eletrodo de Ouro, seguiu-se método proposto na literatura por Sukeri, Hernández-Saravia & Bertotti em 2015 [45]. Este método compreende-se em 3 etapas de modificação. A primeira consiste em polarizar o eletrodo de trabalho de 0,0 a

2,0 V a uma velocidade de varredura de $0,02 \text{ V s}^{-1}$ em uma solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Em seguida, o potencial do eletrodo de ouro foi mantido a 2,0 V por um tempo determinado (5, 10 e 15 min) para houvesse a formação de um filme de óxido de ouro na superfície do eletrodo de trabalho. Posteriormente, a camada de óxido gerada foi reduzida para formar um filme de ouro nanoporoso na varredura reversa como mostra a Figura 7.

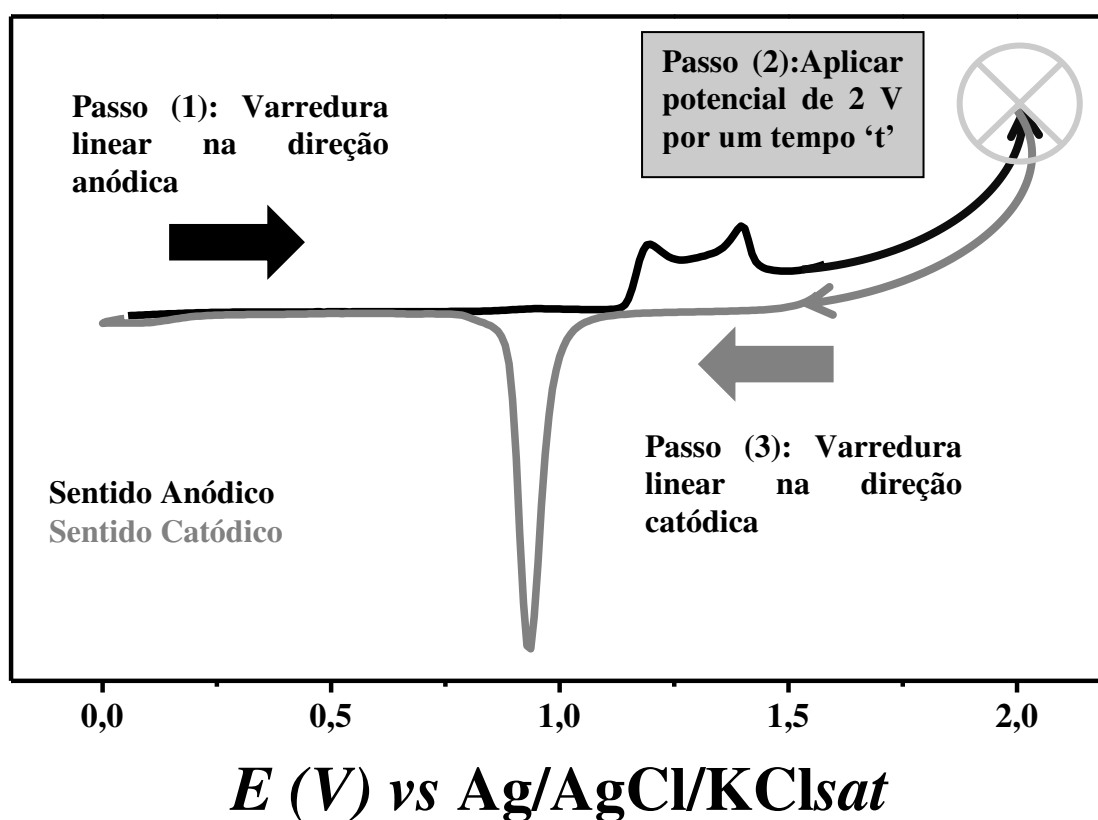
Assim, neste trabalho, uma abordagem eletroquímica simples e verde é introduzida para fabricar o eletrodo Np/Au na ausência de ligas, modelos e redutores químicos pela primeira vez.

4.5. Curva Analítica, Limite de Quantificação e Limite de Detecção

Para a construção da curva de calibração ou analítica, uma série de soluções padrão de 2,6-DCBQ em concentrações crescentes foram preparados. Foram tomadas várias alíquotas dessa solução padrão estoque e diluídas nas proporções desejadas. As soluções padrão diluídas foram então submetidas a medidas em triplicata, por voltametria de onda quadrada (VOQ).

Os limites de quantificação e detecção foram calculados tomando por base a faixa linear da curva analítica apresentada.

Figura 7: Rota voltamétrica de preparo da superfície nanoporosa do eletrodo de ouro proposta por Sukeri, Hernández-Saravia & Bertotti.



Fonte: Próprio autor (2021).

4.6. Testes de reprodutibilidade e repetibilidade

A avaliação da repetibilidade foi realizada considerando-se 10 medidas sucessivas realizadas no mesmo eletrólito de suporte, com 2,6-DCBQ em uma concentração definida considerando a faixa linear obtida na curva de calibração. A partir disto, o valor médio das correntes foi calculado e o desvio padrão relativo às medidas pôde ser avaliado. Da mesma forma, para a reprodutibilidade, investigaram-se os valores de correntes anódica do processo oxidativo da 2,6-DCBQ, em 10 diferentes eletrodos modificados, no mesmo eletrólito de suporte, contendo DCBQ. Para as correntes de pico avaliadas, o desvio padrão relativo ou coeficiente de variação (CV) foi calculado de acordo com a Equação 2:

$$CV\% = \frac{s \times 100}{x} \quad \text{Equação 1}$$

4.7. Ensaio de adição e recuperação

Com o intuito de estimar a exatidão do método proposto, em outras palavras, a capacidade do sensor proposto determinação real de 2,6-DCBQ, realizou-se a sua quantificação em diferentes amostras de água tratadas: torneira (coletada Laboratório de Eletroquímica – LELQ UFMA), e deionizada. O método utilizado foi o de adição e recuperação, largamente aplicado em técnicas analíticas [47], [48].

As amostras de água analisadas foram todas coletadas em São Luís – MA, no Laboratório de Eletroquímica – UFMA, e fortificadas com 2,6-DCBQ em triplicata. Para tal, foi feita a diluição de 5,005 mmol L⁻¹ de 2,6-DCBQ nas diferentes amostras de água propostas. Em cada análise, alíquotas de água fortificada foi adicionada na célula eletroquímica, seguida de três adições da solução padrão de 2,6-DCBQ, assim para cada adição na célula registrou-se o respectivo voltamograma de onda quadrada e obteve-se as curvas de adição padrão para todas as amostras.

4.8. Caracterizações físicas

Todas as imagens de microscopia de força atômica (AFM - Flex-AFM, Nanosurf, Suíça) foram obtidas no modo de fase de contraste em uma mesa de isolamento de vibração ativa (modelo TS-150, Table Stable LTD®) usando um cantilever de silicone Tap190G (frequência ressonante 190 kHz, força constante 48 N/m, Sensores de orçamento) no ponto de ajuste de 50%. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de força de campo (FEG-SEM, também

denominado MEV em todo o manuscrito) foram obtidas usando JEOL® JSM-IT300 (JEOL, Tóquio, Japão), operando a 5 kV.

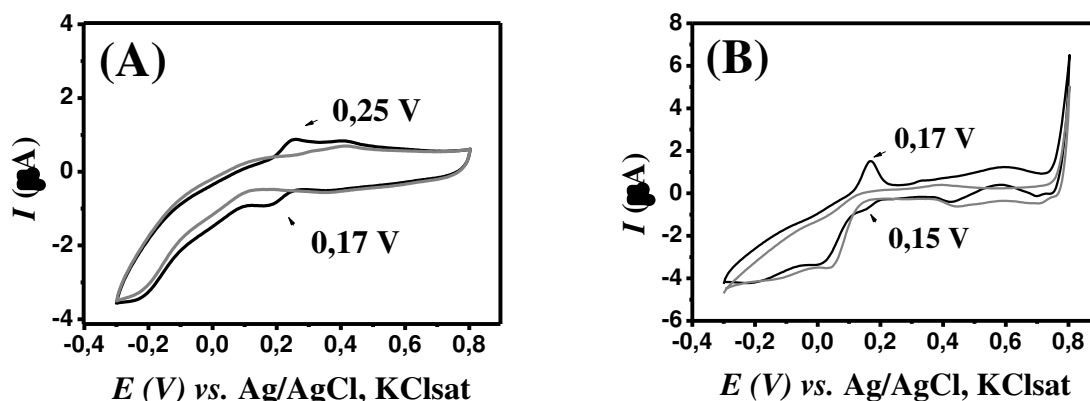
RESULTADOS E **DISCUSSÕES**

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Perfil eletroquímico da DCBQ em eletrodo de Ouro

Avaliou-se o comportamento eletroquímico da 2,6-dicloro-1,4-benzoquinona (2,6-DCBQ) sobre a superfície dos eletrodos de ouro não modificado, utilizando a técnica de voltametria cíclica. As Figuras 8-A e B ilustram o perfil voltamétrico dos eletrodos de ouro e ouro nanoporoso (NPG), em solução tampão Britton Robinson $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0, na presença e ausência de 2,6-DCBQ $99,00 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Na janela de potencial estudada ($-0,3$ a $0,8 \text{ V}$) e na ausência de 2,6-DCBQ observou-se apenas correntes de natureza capacitiva ou processo faradáicos inerentes de superfície de eletrodos metálicos [49]. Entretanto, após adição do composto 2,6-DCBQ na célula eletroquímica, notou-se a presença dos picos de oxidação e redução nos valores de potencial $0,25 \text{ V} / 0,17 \text{ V}$ (não modificado), e $0,17 \text{ V} / 0,15 \text{ V}$ (Np-Au), respectivamente.

Figura 8: Voltamogramas cíclicos registrados com eletrodo de ouro (A) e eletrodo nanoporoso de ouro (B) em solução Britton Robinson $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,00 na ausência (—) e presença de DCBQ $99,00 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (—) à uma velocidade de varredura 20 mV s^{-1} . Potencial de modificação = 2 V , tempo de modificação = 15 min , velocidade de varredura = 20 mV s^{-1} .



Fonte: Próprio autor (2021).

A partir dos voltamogramas cíclicos apresentados, observa-se um aumento significativo no valor da corrente de pico anódica para o eletrodo Np-Au, subtraídas do branco. Além da intensificação na corrente, a modificação também causou deslocamentos para potenciais menos positivos nos picos de oxidação ($0,25 \text{ V} / 0,17 \text{ V}$) e redução ($0,17 \text{ V} / 0,15 \text{ V}$), indicando um comportamento eletrocatalítico devido à modificação de superfície realizada. Este efeito pode ser associado à uma mudança estrutural do eletrodo, o que resulta numa significativa mudança nos valores de correntes medidos. Há também uma maior contribuição na corrente de fundo nos voltamogramas, isto pode ser explicado pela oxidação da pré-monocamada, que leva à

formação de óxidos hídricos incipientes (por exemplo, AuOH), efeito contribuído pela presença de átomos de baixa coordenação que podem ser oxidados em potenciais baixos [49]. Portanto, os aumentos nos valores de correntes de fundo encontradas neste estudo muito provavelmente revelam uma quantidade significativamente maior de óxidos/hidróxidos na superfície do eletrodo nanoporoso em comparação ao eletrodo não modificado na mesma faixa de voltagem. Isto desempenha um papel fundamental na facilitação do processo de eletro-oxidação de compostos orgânicos [49].

É de grande importância mencionar que, a detecção de baixas concentrações de uma espécie usualmente requer o uso de métodos analíticos mais sensíveis que minimizam a contribuição de correntes de fundo, desta forma, métodos voltamétricos de pulso são indicados [50]. Tendo em vista um maior crescimento no valor de corrente pico anódica (I_{pa}) comparado à corrente de pico catódica (I_{pc}), que pode ser explicado por um efeito competitivo da zona de redução de oxigênio em potenciais próximos, uma vez que este apresenta uma cinética de transferência de elétrons mais rápida, a avaliação das características do sensor analítico proposto tomará como base os resultados obtidos de I_{pa} .

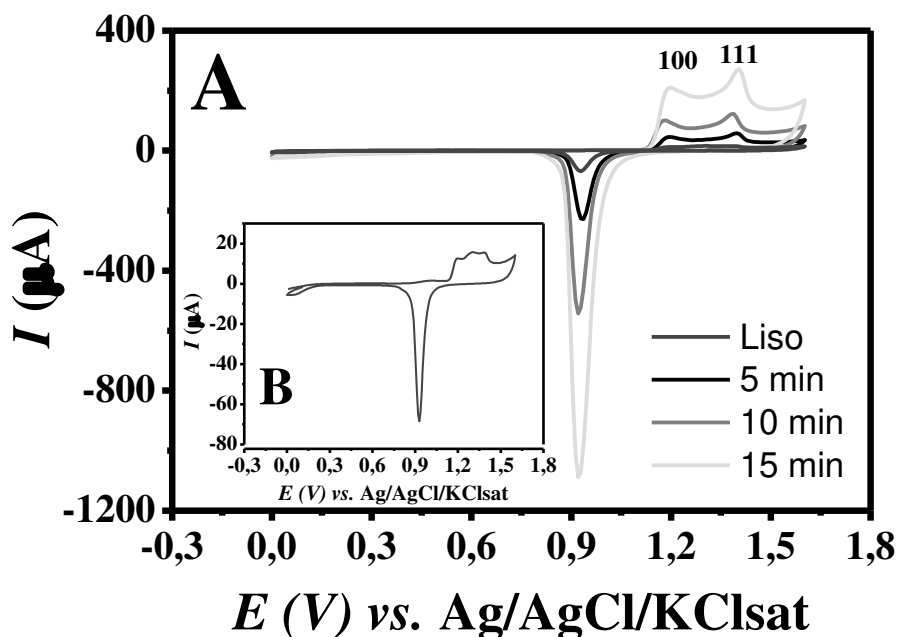
5.2. Avaliação do tempo de formação do filme nanoporoso na construção do AuNp

Estabelecido como faixa de trabalho a região anódica do processo redox, tornou-se necessário o estudo dos parâmetros que influenciam a formação do filme nanoporoso de ouro. Visando-se uma alternativa rápida, de baixo custo e pouco laboriosa, estabeleceram-se diferentes tempos de aplicação de potencial.

A Figura 9 mostra a resposta voltamétrica registrada para um eletrodo de ouro liso e eletrodos de ouro nanoporosos após diferentes tempos da segunda etapa de modificação (5, 10 e 15 min), em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , a uma velocidade de varredura de 0,1 V s^{-1} . Nota-se grande dependência das correntes de pico anódicas, relacionadas aos estados de oxidação do Ouro (100 e 111), e catódicas com os diferentes tempos de modificação estudados.

Maiores tempos resultam em maiores áreas eletroativas, que acarreta um maior desgaste da superfície do eletrodo minimizando seu tempo de uso drasticamente. Deste modo, a escolha da faixa de tempo de modificação estudada segue a premissa da reutilização deste mesmo eletrodo em próximas modificações. Ademais, Steven *et al.* (2018) propuseram um sensor eletroquímico de ouro nanoporoso para detecção de dopamina, cujo processo de modificação segue moldes parecidos com a proposta neste trabalho, o tempo de modificação utilizado neste foi de 20 min [45].

figura 9: (A) Respostas eletroquímicas dos perfis dos eletrodos de Ouro liso e Np-Au em diferentes tempos de modificação (5, 10, 15 min) e (B) perfil voltamétrico do eletrodo de ouro não modificado em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} .



Fonte: Próprio autor (2021).

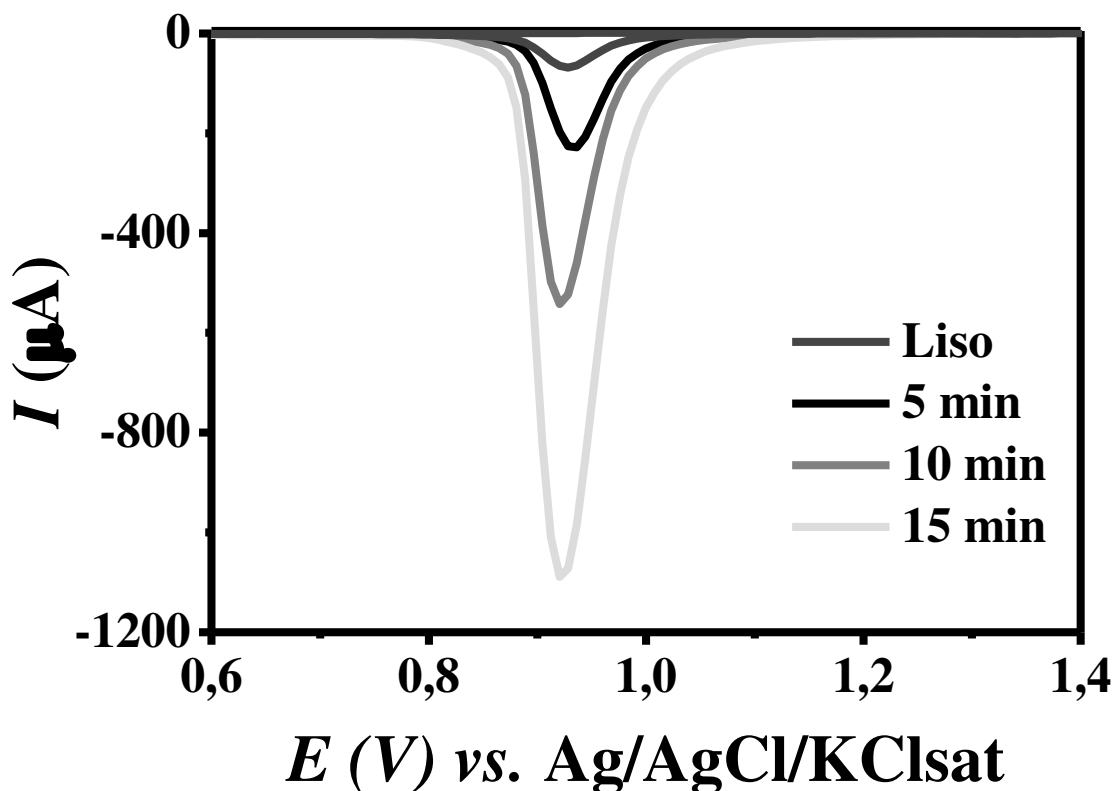
Pela Figura 9 pode-se notar que a área eletroativa do eletrodo se elevou consideravelmente, uma vez que os picos característicos de oxirredução de ouro apresentam grande aumento. Um dos parâmetros que quantificam esse aumento é área superficial eletroquímica (ASEQ), que pode ser calculada de acordo com a Equação 3 e Equação 4 [51]. A carga necessária para a redução de uma monocamada de óxido sobre a superfície do eletrodo foi estabelecida como $390 \mu\text{C cm}^{-2}$ [52].

$$\text{Carga}(\mu\text{C}) = \frac{\text{Área da corrente de pico de redução}}{\text{Velocidade de Varredura}} \quad \text{Equação 2}$$

$$\text{ASEQ} = \frac{\text{Carga}(\mu\text{C})}{390 \mu\text{C cm}^{-2}} \quad \text{Equação 3}$$

Assim sendo, tomaram-se por base os valores de carga calculados nos picos de redução obtidos pela Figura 10 e calcularam-se as respectivas ASEQ para cada eletrodo.

Figura 10: Picos de redução utilizados no cálculo da ASEQ referentes aos voltamogramas cíclicos representados na Figura 9.



Fonte: Próprio autor (2021).

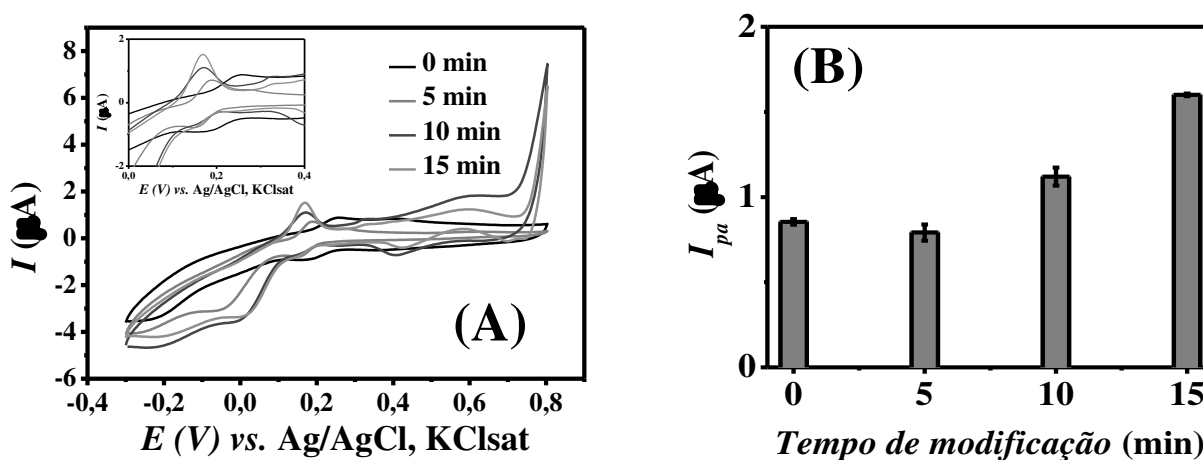
Os respectivos valores de ASEQ obtidos para o eletrodo de ouro liso assim como em cada tempo de modificação (5, 10 e 15 min) foram respectivamente: 0,14; 0,42; 0,95 e 2,22 cm^2 . Desta forma, houve um aumento de área 16 vezes superior para o tempo de modificação de 15 min, quando comparada à superfície lisa. Resultado semelhante para o cálculo da área eletroativa do eletrodo de ouro nanoporoso proposto por Kai *et. al* (2018), onde observou-se uma área eletroativa igual 2,36 cm^2 , um aumento cerca de 20 vezes superior ao eletrodo não modificado [53].

Os efeitos desse aumento superficial podem ser observados na resposta eletroquímica do sensor ao composto 2,6-DCBQ, como mostrado na Figura 11.

Nota-se a dependência dos valores de corrente de pico anódicos com o tempo de modificação. Isto pode ser explicado pelo crescimento da área superficial do eletrodo no maior tempo estudado, conferindo a este uma ASEQ muito superior ao eletrodo de ouro não modificado. Contudo, um crescimento de 10 vezes na área superficial eletroquímica não implica em um aumento de igual valor em corrente faradáica [50]. Eletrodos porosos priorizam pares

redox que apresentam taxas lentas de troca de elétrons (k^0), visto que a reação redox ocorre mais profundamente dentro destes nano poros [50].

Figura 11: (A) varredura linear na região anódica em tampão Britton Robinson 0,1 mol L⁻¹, pH 7,00, em presença de 2,6-DCBQ 99,00 μmol L⁻¹ velocidade de varredura 20 mV s⁻¹ e (B) Dependência dos valores de corrente de pico anódicas vs. tempo de modificação. Condições: Potencial de modificação = 2 V, tempo de modificação = 5 min, 10 min e 15 min, velocidade de varredura = 20 mV s⁻¹.



Fonte: Próprio autor (2021).

Obteve-se para o eletrodo de ouro liso, um valor de I_{pa} igual a $0,85 \pm 1,65 \times 10^{-8} \mu A$. Já o eletrodo modificado apresentou um aumento de 232,56% superior ao eletrodo não modificado, igual a $1,60 \pm 7,79 \times 10^{-9} \mu A$. Desta forma, o tempo de modificação estabelecido em todas as próximas etapas experimentais será o de 15 min.

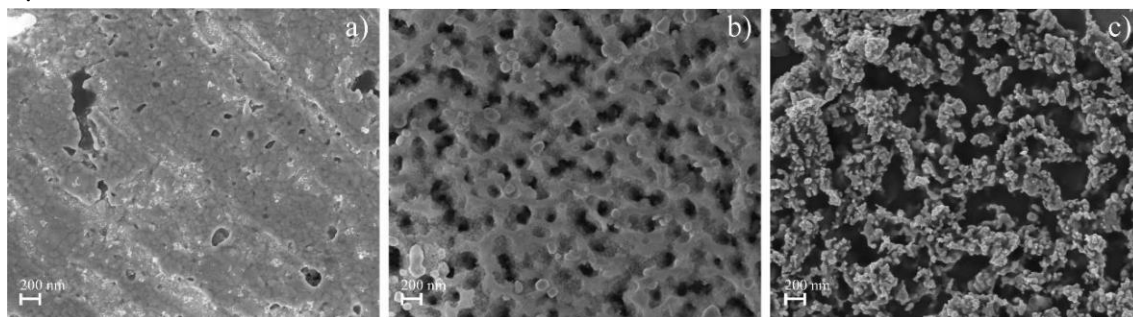
5.3.Caracterização da superfície do eletrodo por MEV e AFM

Assim, começamos a avaliar a modificação do sistema usando esta abordagem. A Figura 12-a mostra o eletrodo não modificado. Pode-se notar que antes da modificação eletroquímica, o eletrodo apresenta não uma superfície completamente lisa, com rugosidade superficial aleatória típica e arranhões devido ao polimento mecânico [54]. Seguindo a modificação eletroquímica do eletrodo, a Figura 12-b demonstra que o processo de anodização a 2,0 V foi eficiente para a modificação da superfície do eletrodo de ouro, ou seja, uma estrutura de rede nanoporosa tridimensional distinta foi observada. Segundo Cherevko et al., A oxidação eletroquímica e a dissolução do Au ocorrem em potenciais semelhantes, formando simultaneamente várias formas de óxidos, hidróxidos ou óxidos hidratados na superfície do ouro, enquanto a formação de íons Au^{3+} causa difusão nas proximidades do eletrodo [55]. Embora as espécies Au^{3+} sejam estáveis em soluções ácidas em potenciais positivos apropriados, a formação do óxido de ouro causa passivação do sistema, não permitindo uma

dissolução substancial do ouro, que ocorre devido a uma etapa transitória de dissolução do ouro [55], [56]. Tal processo pode explicar a formação da estrutura nanoporosa observada.

A Figura 12-c mostra a imagem SEM adquirida após a redução eletroquímica reversa para 0,0 V. Pode-se observar uma estrutura ainda mais porosa do que na Figura 12-b. Embora o processo exato não seja direto, algumas observações são possíveis com base no Cherevko et al. estudos: 1) a re-deposição de ouro é desprezível na escala de tempo dos experimentos devido à cinética, pois os íons não estão localizados na região de camada dupla do eletrodo; 2) a varredura negativa provoca a redução dos óxidos formados anteriormente; 3) tal processo parece ter uma dissolução transitória semelhante do mecanismo de ouro da anodização; 4) o processo de dissolução é maior no processo de redução [55]. Assim, o aumento maciço da porosidade do eletrodo pode ser explicado. Além disso, os resultados sugerem um aumento da rugosidade da superfície do eletrodo

Figura 12: Imagens SEM do eletrodo de ouro em três estágios diferentes: a) superfície não modificada do eletrodo de ouro; b) superfície de ouro após anodização a 2,0 V, mantida por 20 min (varredura para frente); e c) superfície de ouro após redução eletroquímica para 0,0 V (varredura reversa). A modificação da superfície foi realizada em uma solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ a uma velocidade de varredura de 0,02 V s⁻¹.



Fonte: Próprio autor (2021).

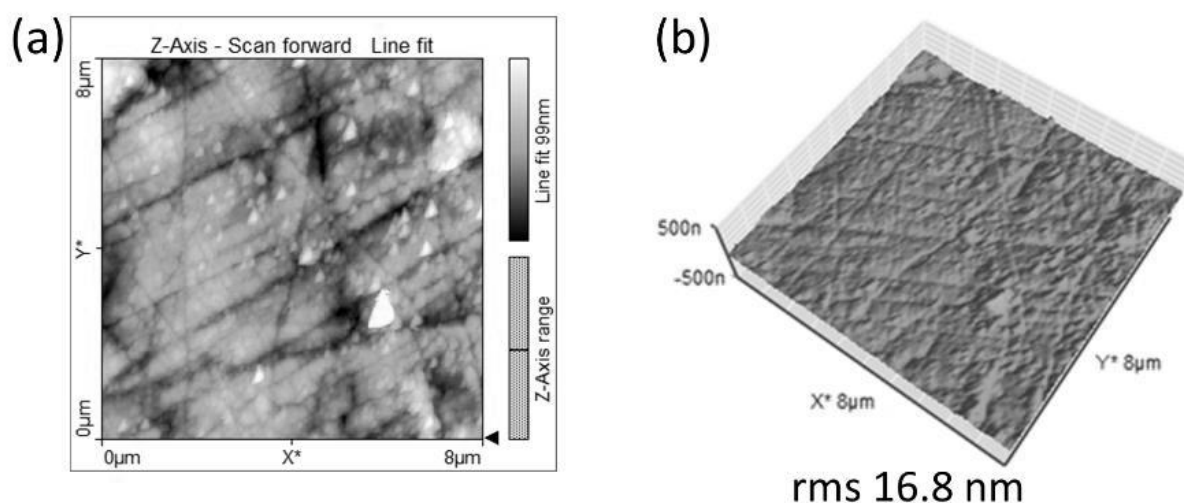
No entanto, por imagens SEM, não fomos capazes de avaliar a modificação da superfície completamente. Para análises melhoradas, a técnica AFM foi empregada. A Figura 13 mostra as imagens topográficas da superfície do eletrodo nos três estágios. As imagens AFM estão relacionadas a processos mecânicos e eletroquímicos. Na Figura 13-a,b nota-se que o eletrodo antes da anodização apresenta uma superfície não modificada, como esperado, embora seja possível verificar arranhões na superfície causados pelo processo de polimento. Após a corrosão eletroquímica, obteve-se um aumento considerável na rugosidade da superfície (Figura 13-c, d)), aumentando ligeiramente após a etapa de redução (Figura 13-e, f)).

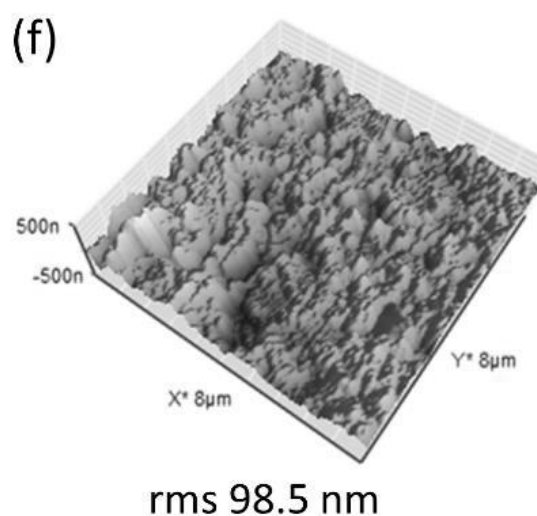
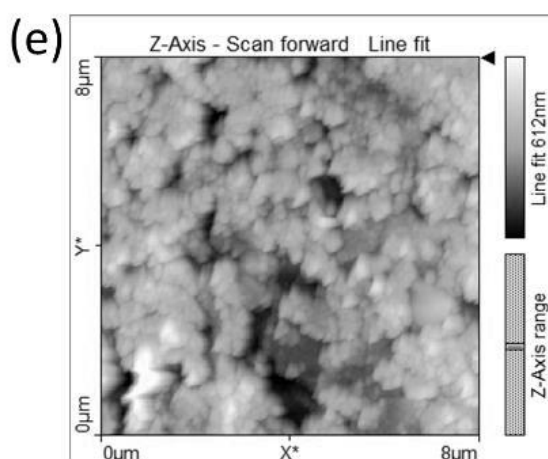
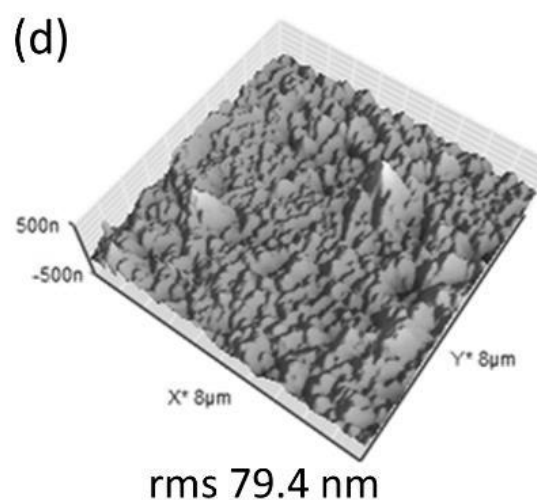
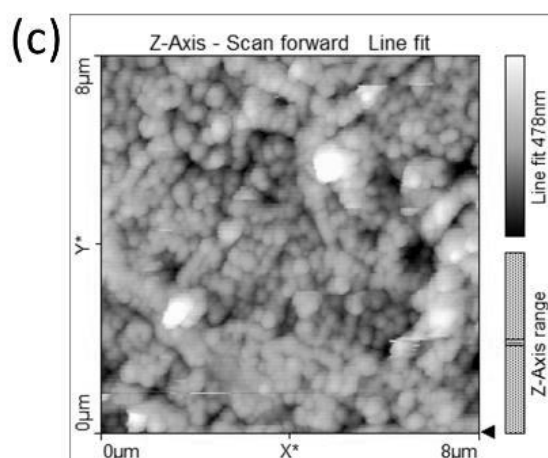
Como a rugosidade das superfícies pode ser estudada por parâmetros de domínio, como rugosidade média e rugosidade quadrática média (rms), esses parâmetros podem ser usados

para comparar mudanças nas superfícies do substrato [57]. Uma vez que este último é considerado mais sensível para desvios de linha / plano médio, decidimos usá-lo como parâmetro de comparação. Assim, os rms apresentados pelo eletrodo são 16,8, 79,4 e 98,5 nm para o polido, após anodização e após os processos de redução, respectivamente. O aumento do rms observado pelas análises de AFM indica o aumento da área superficial dos GEs após o processo de anodização e redução eletroquímica; quanto maior o fator rms, maior a área de superfície do substrato. É importante notar que os dados do AFM estão de acordo com os dados do SEM que mostram o surgimento de poros na superfície dos GEs após o tratamento eletroquímico. A rugosidade da superfície aumentou significativamente em comparação com o GE não modificado, indicando modificação bem-sucedida da superfície do eletrodo.

Desta forma, pelas caracterizações previamente apresentadas, é possível concluir que o processo de modificação da superfície do eletrodo de trabalho atinge uma superfície de ouro nanoporosa, com potencial catalítico. Esta pôde ser construída utilizando-se um processo rápido, prático e com baixo consumo de reagentes. Além de proporcionar grande aumento de corrente na detecção da 2,6-DCBQ. A partir disto, a otimização de parâmetros do sistema e da técnica voltamétrica pode ser então iniciada e será apresentada nos próximos tópicos.

Figura 13: Imagens de AFM dos eletrodos em três estágios diferentes: (a e b) antes da anodização; (c e d) após anodização a 2,0 V; e (e e f) após redução para 0,0 V.





Fonte: Próprio autor (2021).

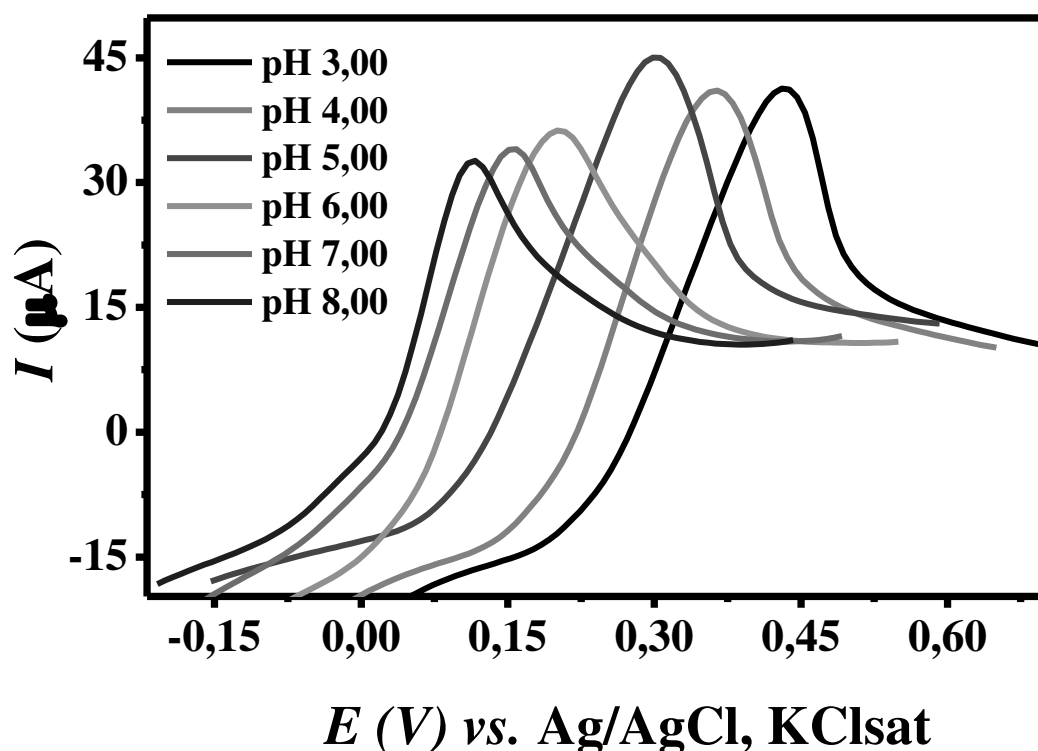
5.4. Estudo de pH e velocidade de varredura

Inicialmente, realizou-se a investigação da concentração de íons H^+ do eletrólito de suporte na oxidação da 2,6-DCBQ. A degradação da 2,6-DCBQ, em solução aquosa, por função do pH do meio, mostra que o composto é altamente instável em meio alcalino. Isto pode ser explicado pelas propriedades químicas da 2,6-DCBQ, visto que esta sofre reação de hidrólise por substituição do halogênio presente na molécula pelo grupo funcional hidroxila. Isto é pouco observado em meio ácido, devido à presença abundante dos prótons (H^+) [51]. Em função disto, o estudo de pH foi realizado na faixa ácida-neutra-levemente alcalina (pH: 3,00; 4,00; 5,00; 6,00; 7,00 e 8,00), com o intuito de preservar as amostras analisadas e minimizar os efeitos de degradação do composto 2,6-DCBQ. Os voltamogramas cíclicos foram registrados com

eletrodo de ouro nanoporoso em solução Britton Robinson 0,10 mol L⁻¹ (presença de 2,6-DCBQ 5,00 mol L⁻¹).

A Figura 14 apresenta os voltamogramas referentes a cada valor de pH, com correção da linha de base.

Figura 14: Voltamogramas de varredura linear registrados a partir do eletrodo nanoporoso de ouro em solução Britton Robinson 0,10 mol L⁻¹ (presença de DCBQ 5,00 mmol L⁻¹) em valores de pH 3; 4; 5; 6 e 7. Condições de modificação: Potencial de modificação = 2 V, tempo de modificação = 15 min, velocidade de varredura = 20 mV s⁻¹. Parâmetros da técnica: Frequência 20Hz, Estep 5mV, Eamplitude 25mV.



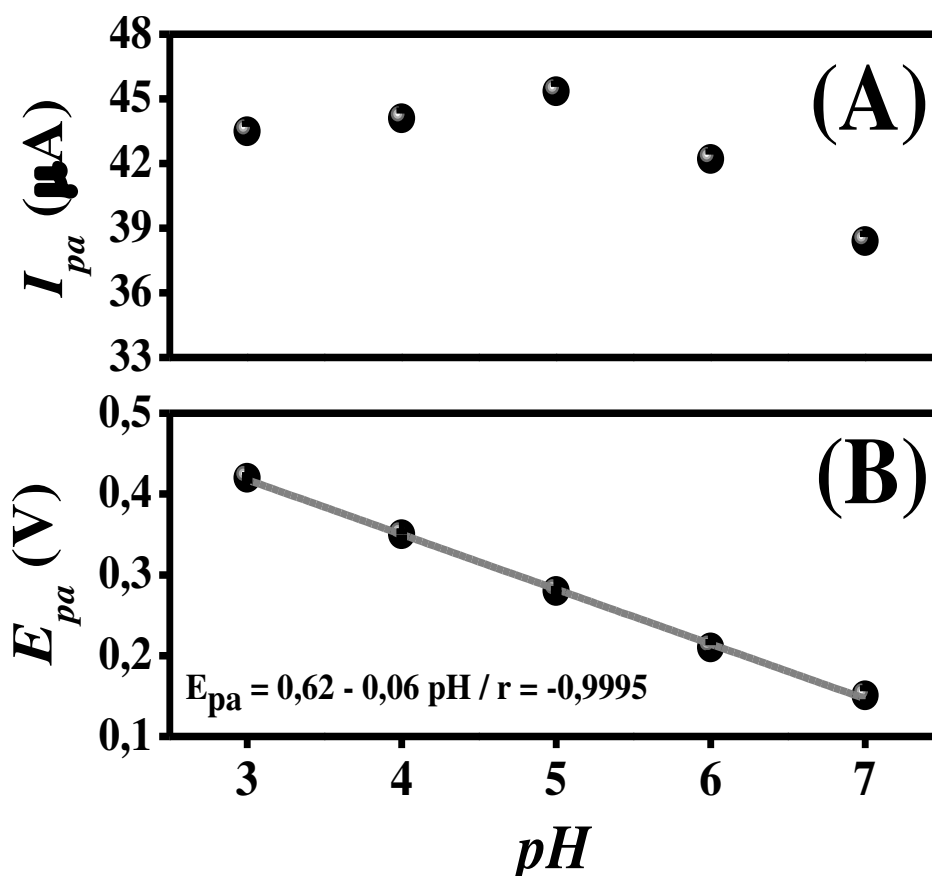
Fonte: Próprio autor (2021).

Ao analisar-se os voltamogramas da Figura 14 pode-se observar que os valores de potenciais são deslocados para regiões menos positivas com o aumento do pH. A corrente de pico de oxidação aumenta até o pH 5,00, onde a partir desse é possível observar uma queda de sinal.

Após a correção da linha de base, obteve-se os resultados mostrados na Figura 15 que relaciona os potenciais de pico, I_p e pH de uma forma mais clara. Um máximo na corrente de oxidação é observado no pH 5,00 (Figura 15 – A). Para o pH 5,00 há uma boa definição do pico referente à 2,6-DCBQ. A literatura mostra que a 2,6-DCBQ é mais estável em meios ácidos, o que explica a diminuição de corrente nos pH's 6,00 e 7,00 [51]. Visando-se a utilização do sensor proposto em aplicações analíticas, especialmente em matrizes complexas como de água

de torneira, o pH 5,00 foi escolhido como valor de trabalho, visto que neste há uma boa relação entre maiores correntes e menores potenciais de oxidação.

Figura 15: Correlação dos valores de (A) corrente de pico e (B) potencial de pico referentes aos diferentes valores de pH (—) anódico registrados para o eletrodo de ouro nanoporoso em solução Britton Robinson 0,10 mol L⁻¹ (presença de DCBQ 5,00 mmol L⁻¹).



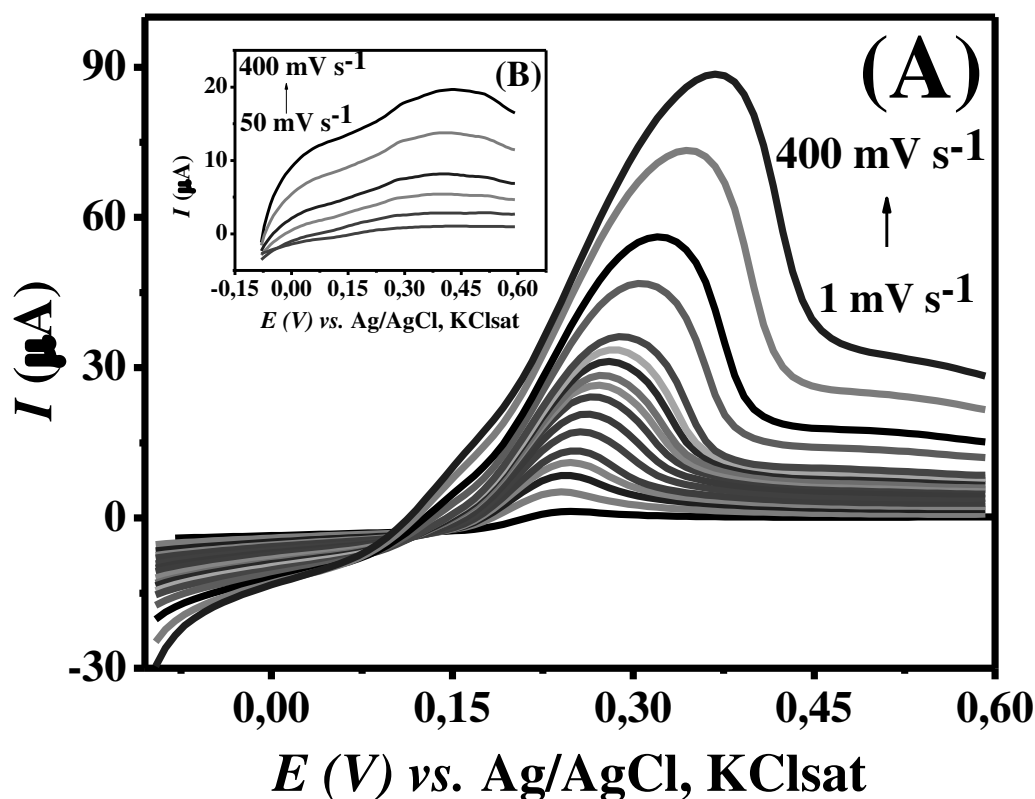
Fonte: Próprio autor (2021).

Ainda sobre a Figura 15 - B, a dependência linear do potencial de pico com o pH da solução apresenta equação da reta, $E_{pa} = 0,62 - 0,06 \text{ (pH)}$; $r = -0,9995$. Desta forma, é possível observar pela inclinação obtida para o processo redox da 2,6-DCBQ um valor próximo ao número esperado da equação de Nernst (0,0592 V/pH), o que indica um mecanismo redox com igual número de prótons e elétrons envolvidos [58].

Realizou-se o estudo da velocidade de varredura para o sensor proposto em solução Britton Robinson 0,10 mol L⁻¹, pH 5,00 na presença de 2,6-DCBQ 2,00 mmol L⁻¹, no mesmo eletrodo em sequência. A partir do estudo de velocidade de varredura é possível determinar várias propriedades (nº de elétrons envolvidos na oxidação do composto e cinética de transferência de massa) do sistema analisado. Os resultados de uma série de voltamogramas de varredura linear (n=3) realizados em diferentes velocidades de varredura (1 a 400 mV s⁻¹)

seguem mostrados na Figura 16 sendo esta a faixa mais ampla possível sem que houvesse uma significativa interferência de ruídos nos testes.

Figura 16: Voltamogramas de varredura linear registrados com eletrodo de ouro nanoporoso em diferentes velocidades de varredura (1 a 400 mV s^{-1}) em solução Britton Robinson 0,10 mol L^{-1} pH 5,00 em (A) presença de DCBQ 2,00 mmol L^{-1} e (B) branco (50 a 400 mV s^{-1}). Condições: Potencial de modificação = 2 V, tempo de modificação = 15 min, velocidade de varredura = 20 mV s^{-1} .

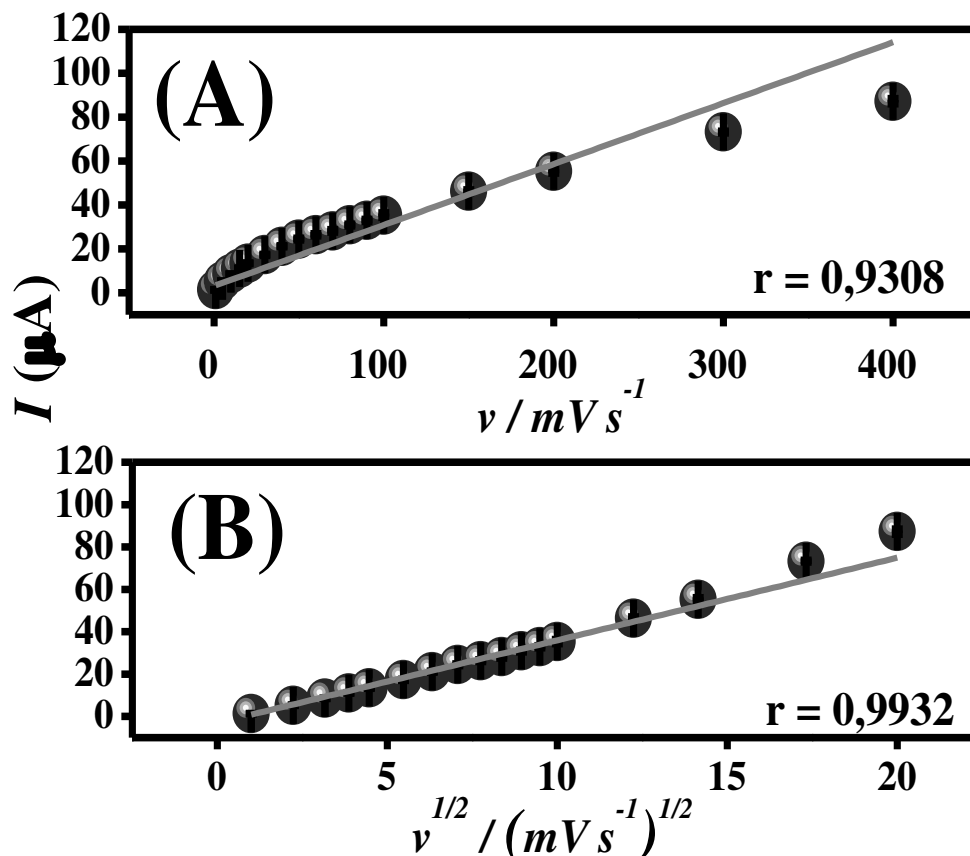


Fonte: Próprio autor (2021).

Pode-se notar que, com o aumento da velocidade de varredura (v) a área sob voltamograma também aumenta. O deslocamento do potencial de oxidação e redução da 2,6-DCBQ também pode ser observado. Para avaliar qual a etapa mais lenta do processo redox, adsorção ou difusão das espécies eletroativas, os valores referentes às correntes de pico obtidos na Figura 16 foram plotados com relação à v (Figura 17 - A) e $v^{1/2}$ (Figura 17- B).

Observando-se os voltamogramas apresentados, nota-se que o aumento da velocidade de varredura acompanha o crescimento de corrente e o deslocamento do potencial de oxidação para valores mais positivos.

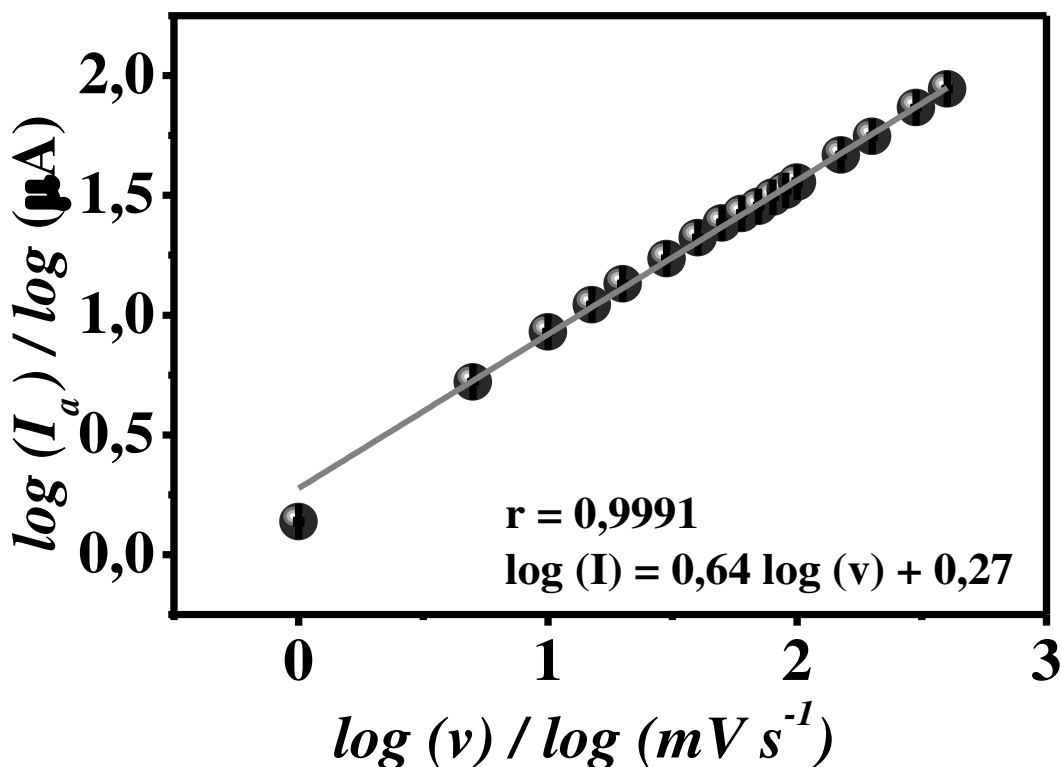
Figura 17: Dependência da corrente (A) anódica com a velocidade de varredura; Dependência da corrente de pico (B) anódica com a raiz quadrada da velocidade de varredura em solução Britton Robinson pH 5,00, 0,10 mol L⁻¹ em presença de DCBQ 2,00 mmol L⁻¹.



Fonte: Próprio autor (2021).

O aumento na corrente de pico com a velocidade de varredura (I vs. $v^{1/2}$) apresentou relação linear muito satisfatória, com um coeficiente de correlação $r = 0,9932$ para a oxidação da 2,6-DCBQ. Estes valores são superiores aos vistos na Figura 17 - A ($r = 0,9308$ para a oxidação). Isto indica que o processo oxidativo é governado pela difusão das espécies [59]. Além disso, o $\log I$ em relação ao $\log v$ (Figura 18) atingiu o valor de inclinação da reta igual 0,64 (oxidação), muito próximo do valor teórico (inclinação = 0,5) que caracteriza processos controlados por difusão [59].

Figura 18: Dependência do Log da corrente anódica com o Log da velocidade de varredura em solução Britton Robinson pH 5,00, 0,10 mol L⁻¹ na presença de DCBQ 2,00 mmol L⁻¹.



Fonte: Próprio autor (2021).

A forma do pico fornece um diagnóstico da homogeneidade da monocamada e pode ser avaliada pela largura total na metade do pico de oxidação (do Inglês, FWHM) conforme descrito pela Equação 5 [60].

$$FWHM = 3,53 \frac{RT}{nF} = 90,6/n \quad \text{Equação 4}$$

A partir desta avaliação, é possível calcular a quantidade de elétrons transferidos no processo redox da 2,6-DCBQ. Pela Figura 16 calculou-se graficamente o valor de FWHM, sendo este igual a $0,052 \pm 0,004$. Com isto, o número de elétrons envolvidos na oxidação da 2,6-DCBQ pelo eletrodo de ouro nanoporoso é igual a $2 e^-$ (visto que o valor encontrado para $n = 1,7 e^-$).

Uma vez compreendido o perfil voltamétrico da 2,6-DCBQ e os processos de interações interfaciais do sensor proposto, torna-se necessário desenvolver e otimizar os parâmetros utilizados na técnica de detecção eletroquímica proposta.

Sendo o número de elétrons envolvidos na reação de oxidação de 2,6-DCBQ igual a 2. Isto nos leva a afirmar que, de acordo com os resultados obtidos, há a transferência total de $2 e^-$.

e dois prótons no mecanismo redox. A reação de oxirredução da 2,6-DCBQ fora proposta na literatura, onde há a transferência de dois prótons e dois elétrons [8]. A Figura 19 mostra o processo de oxidação de forma simplificada, com ênfase nos sítios onde acontece a troca redox de prótons e elétrons.

Figura 19: Equação de oxirredução da 2,6-DCBQ (adaptado [8]).



Desta forma, visto os resultados apresentados, fixou-se como valor de trabalho o eletrólito com pH 5,00. Na sequência foram realizados estudos para a otimização dos outros parâmetros analíticos. A princípio, foi necessário avaliar todos as variáveis do sistema que podem afetar o sinal analítico, sendo estas: composição do eletrólito, concentração do eletrólito e parâmetros da técnica utilizada (frequência de pulso, amplitude de pulso, *step*, velocidade de varredura etc.).

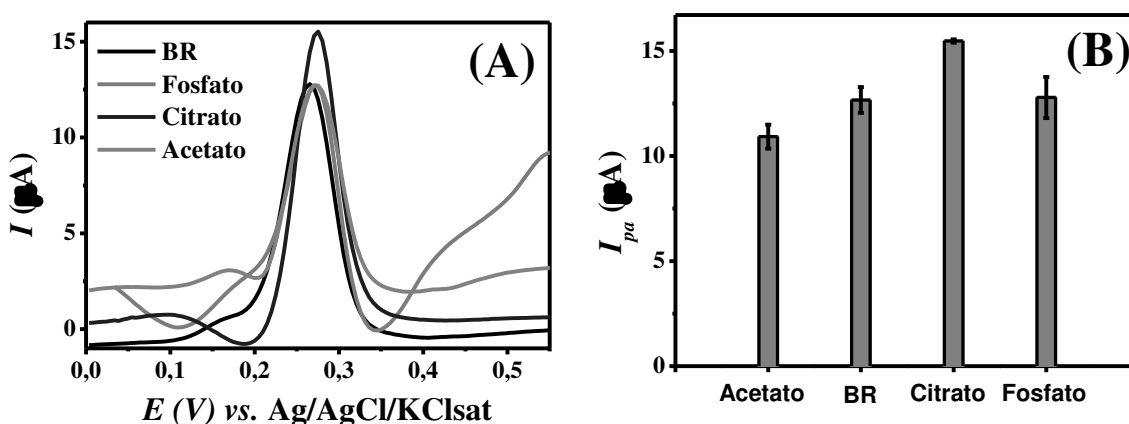
5.5. Estudo da influência do eletrólito e técnica voltamétrica na detecção de 2,6-DCBQ

A fim de investigar-se a influência do eletrólito de suporte no sinal analítico do sensor proposto, exerceu-se a otimização das condições experimentais deste visando-se ao aumento na corrente obtida.

O estudo de eletrólito de suporte foi realizado mediante a utilização dos seguintes tampões: Acetato, Britton Robinson, Citrato e Fosfato. A escolha destes foi baseada na capacidade tamponante de cada um [61], sendo necessária uma faixa que inclua o valor de pH igual à 5,00 definido no estudo anterior. Desta forma, realizaram-se as medidas voltamétricas e os resultados obtidos seguem apresentados na Figura 20. De uma forma geral, o melhor de sinal de corrente foi obtido mediante a utilização do tampão citrato 0,10 mol L⁻¹, visto que este forneceu a melhor resposta para a 2,6-DCBQ (Figura 20 - B), apresentando um pico de corrente

bem definido em potencial entre 0,2 V e 0,35 V (Figura 20 - A), além de menores desvios entre as medidas. Wang et al (2020) propôs um sensor eletroquímico a base de ouro nanoporoso para a detecção de múltiplos compostos orgânicos, o tampão citrato também foi utilizado no desenvolvimento da metodologia proposta [62]. Desta maneira o tampão citrato foi determinado como o eletrólito de suporte utilizado neste trabalho.

Figura 20: (A) Voltamogramas de onda quadrada e (B) correntes de pico registradas a partir do eletrodo nanoporoso de ouro em diferentes tampões (Acetato, Britton Robinson, Citrato e Fosfato) 0,10 mol L⁻¹ (presença de DCBQ 49,75 μmol L⁻¹). Condições de modificação: Potencial de modificação = 2 V, tempo de modificação = 15 min, velocidade de varredura = 20 mV s⁻¹. Parâmetros da técnica: Frequência 20Hz, Estep 5mV, Eamplitude 25mV.

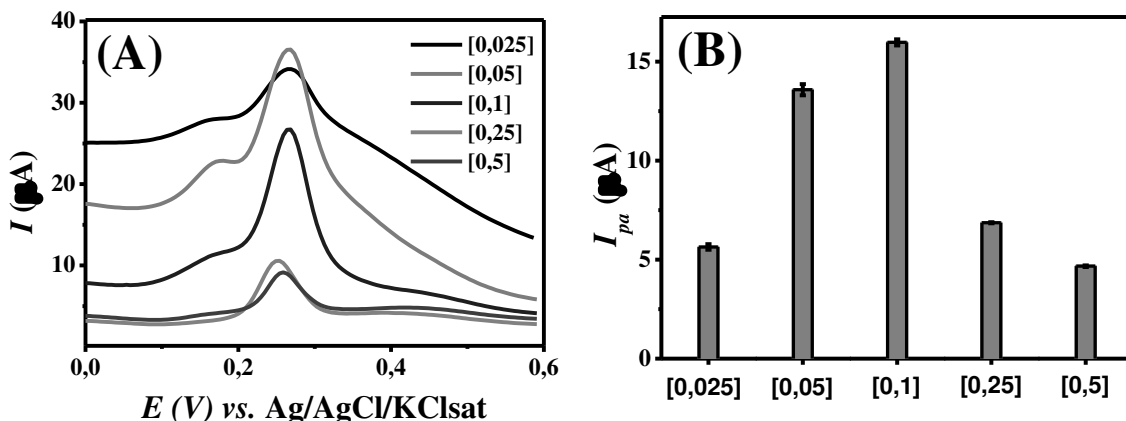


Fonte: Próprio autor (2021).

A avaliação do eletrólito de suporte em termos de concentração de tampão foi realizada a fim de determinar-se a concentração ótima ao eletrodo a fim de proporcionar melhores valores de corrente de pico. Foram estudadas cinco concentrações diferentes para o eletrólito de suporte, e em triplicata: 0,025, 0,05, 0,1, 0,25 e 0,5 mol L⁻¹ conforme apresentado na Figura 21.

Os resultados obtidos apresentam grande crescimento de corrente de pico nos valores de 0,025 a 0,1 mol L⁻¹. A partir daí, nota-se uma diminuição expressiva nos valores de corrente de pico estudados, uma queda de 50% ou mais quando comparado com os valores da concentração de 0,1 mol L⁻¹. Este efeito pode ser explicado pelo efeito da força iônica que é relacionado à facilidade de transferência de elétrons. Se muito baixa ou muito elevada, a resposta analítica em sinal de corrente é afetada. Desta forma, o tampão de concentração 0,1 mol L⁻¹ foi selecionado e utilizado nos experimentos subsequentes, uma vez que este valor combina a molaridade mínima de eletrólito com uma resposta superior em termos de corrente de pico.

Figura 21: (A) Voltamogramas de onda quadrada e (B) correntes de pico subtraídas do branco registrados a partir do eletrodo nanoporoso de ouro em diferentes concentrações de tampão citrato (0,025, 0,05, 0,1, 0,25 e 0,5 mol L⁻¹) na presença de DCBQ 49,75 μmol L⁻¹. Condições de modificação: Potencial de modificação = 2 V, tempo de modificação = 15 min, velocidade de varredura = 20 mV s⁻¹. Parâmetros da técnica: Frequência 20Hz, Estep 5mV, Eamplitude 25mV.



Fonte: Próprio autor (2021).

5.6. Estudo comparativo de técnicas voltamétricas

A escolha da técnica voltamétrica com maior aderência ao sensor eletroquímico proposto é de suma importância no desenvolvimento deste. Visando um sensor com a maior sensibilidade possível, na oxidação da 2,6-DCBQ, foram estudadas as respostas de três técnicas diferentes: Voltametria cíclica (VC), voltametria de pulso diferencial (VPD) e a voltametria de onda quadrada (VOQ).

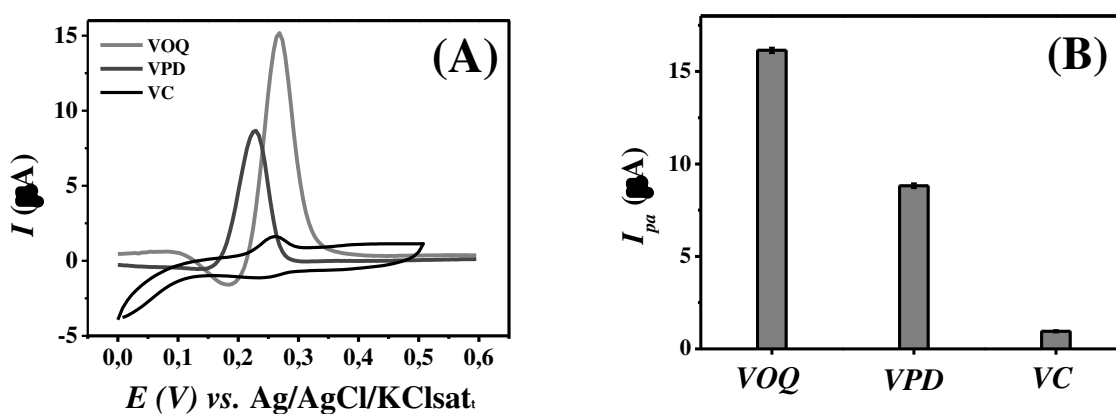
Para que haja coerência entre a comparação das técnicas estudadas, ajustou-se a os parâmetros: frequência de pulso (f), amplitude de pulso (E_{amplitude}) e step (E_{step}), para a técnica de VOQ e, para a técnica VPD foram ajustados a amplitude de pulso (E_{amplitude}), tempo de pulso (t) e step (E_{step}).

A Figura 22 apresenta os resultados de comparação entre as técnicas estudadas, para o eletrodo AuNp na determinação de 49,75 μmol L⁻¹ de 2,6-DCBQ em solução tampão Citrato 0,1 mol L⁻¹ (pH 5,00).

Os voltamogramas apresentados na Figura 22 indicam a técnica de voltametria de onda quadrada (VOQ) como a mais sensível dentre as estudadas. Mostrando valores superiores de corrente de pico na oxidação da 2,6-DCBQ. Contudo, apresentou adiantamento no potencial de oxidação do composto (0,27 V) quando comparada com a voltametria cíclica (0,26 V) e voltametria de pulso diferencial (0,23 V), devido as diferenças entre os métodos de aquisição dos sinais de corrente para cada método. Este aumento de corrente se dá por uma contribuição quase total de correntes faradáicas e inibição das correntes capacitivas, provendo assim uma

técnica muito mais sensível comparada às outras apresentadas. Não obstante, a VOQ é indicada aos sistemas reversíveis, onde há a contribuição de duas componentes da corrente (direta e inversa). Sendo um processo com contribuição das correntes diretas e inversas, o uso da VOQ se mostra favorecida neste sistema experimental.

Figura 22: (A) Voltamogramas (subtraídos do branco) e (B) correntes de pico para Np-Au em solução Britton Robinson 0,10 mol L⁻¹ (presença de DCBQ 49,75 μmol L⁻¹), pH 5,00. Condições de modificação: Potencial de modificação = 2 V, tempo de modificação = 15 min, velocidade de varredura = 20 mV s⁻¹. Parâmetros das técnicas: (—) VC com v 50 mVs⁻¹; (—) VOQ com: Frequência 10 Hz, Estep 5mV, Eamplitude 20mV; (—) VPD com Eamplitude 50mV; t 0,5 s, Estep 5mV.



Fonte: Próprio autor (2021).

Deste modo, a VOQ será a técnica utilizada para o desenvolvimento da metodologia de quantificação da 2,6-DCBQ.

5.7.Otimização dos parâmetros da voltametria de onda quadrada (VOQ)

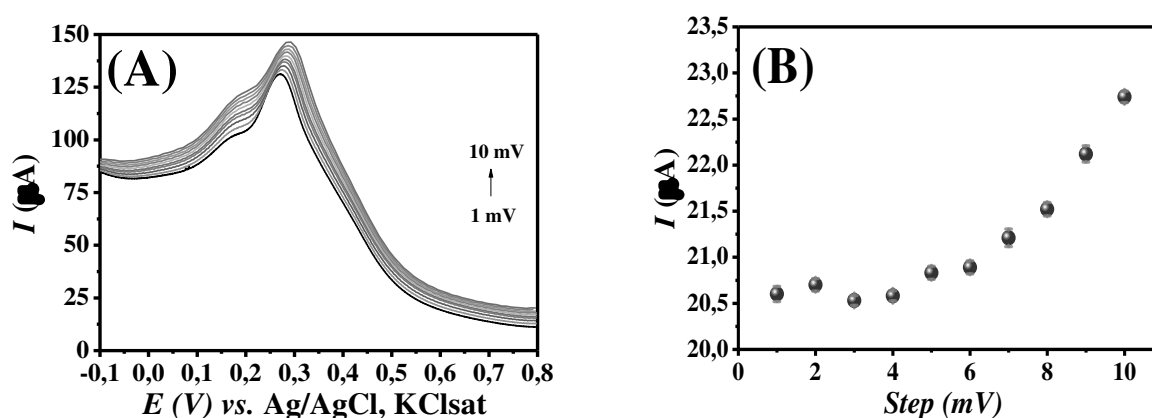
Além da avaliação do eletrólito, também foram realizados estudos para os parâmetros da técnica de voltametria de onda quadrada (VOQ) nas condições experimentais otimizadas até então. Isto a fim de se obter uma maior intensidade de sinal analítico com uma melhor resolução de pico e rapidez nas medições.

Para isto, inicialmente, realizaram-se medidas de VOQ em valores de Estep numa faixa variando de 1 a 10 mV. A Figura 23 apresenta estes voltamogramas de onda quadrada registrados na presença de 2,6-DCBQ, subtraídos do branco e os respectivos valores de corrente de pico para cada voltamograma.

Na Figura 23 – A é possível observar uma melhora significativa na intensidade de sinal de corrente, da mesma forma uma perda de definição do perfil voltamétrico dos voltamogramas registrados em Estep mais elevados pôde ser vista. Uma vez observada esta tendência, torna-se desnecessário o estudo dos perfis voltamétricos em Estep maiores que 10 mV visto que a

definição de pico é um fator importante na escolha do valor de Estep aplicado, sendo este o potencial otimizado.

Figura 23: (A) Voltamogramas de onda quadrada e (B) correntes de pico subtraídas do branco registrados a partir do eletrodo nanoporoso de ouro em solução Britton Robinson 0,1 mol L⁻¹ (presença de DCBQ 0,2 mmol L⁻¹) em valores de Estep = 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9 e 10 mV. Condições de modificação: Potencial de modificação = 2 V, tempo de modificação = 15 min, velocidade de varredura = 20 mV s⁻¹. Parâmetros da técnica: Frequência 20Hz, Eamplitude 25mV.

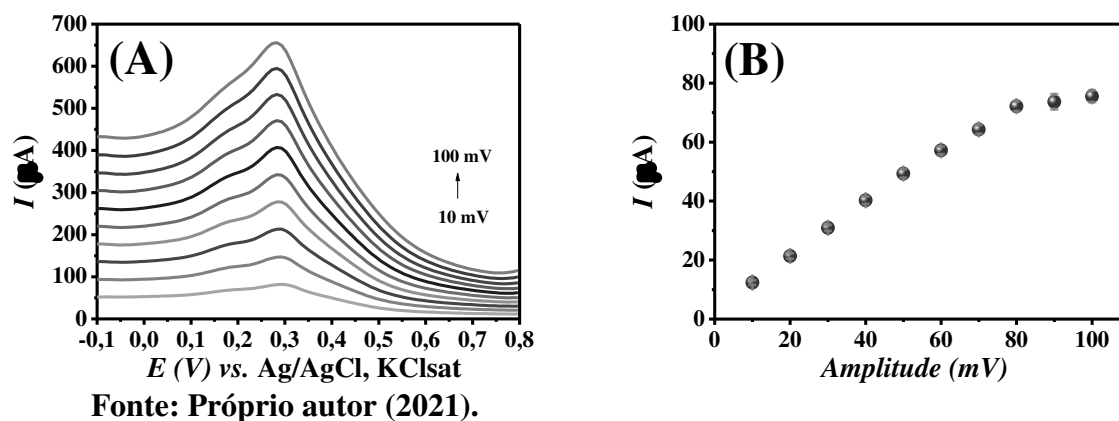


Fonte: Próprio autor (2021).

Fixado o valor de Estep em 10 mV, o próximo parâmetro a ser avaliado foi a Amplitude de pulso. Neste, a faixa estudada se deu de 1 a 100 mV. Os voltamogramas obtidos seguem apresentados na Figura 24 assim coimo os respectivos valores de corrente de pico observados.

Os voltamogramas apresentados na Figura 24 – A demonstram um grande aumento de corrente junto com o dos valores de amplitude. No entanto, a partir de 80 mV observa-se a estabilização destes valores com pouca ou nenhuma mudança nas correntes de pico (Figura 24-B). Também é possível notar um grande alargamento da base dos picos e aumento de corrente capacitiva referentes à 2,6-DCBQ principalmente em 90 e 100 mV, comportamento indesejado. O valor de amplitude igual a 80 apresenta uma melhora na intensidade de sinal, menor largura de base de pico e menor contribuição capacitiva. Assim, o valor de Eamplitude = 80 mV foi selecionado para a realização dos estudos subsequentes de otimização dos parâmetros da VOQ.

Figura 24: (A) Voltamogramas de onda quadrada e (B) correntes de pico subtraídas do branco registrados a partir do eletrodo nanoporoso de ouro em solução Britton Robinson 0,10 mol L⁻¹ (presença de DCBQ 0,20 mmol L⁻¹) em valores de Eamplitude = 1 a 100 mV. Condições de modificação: Potencial de modificação = 2 V, tempo de modificação = 15 min, velocidade de varredura = 20 mV s⁻¹. Parâmetros da técnica: Frequência 20Hz, Estep 10mV.

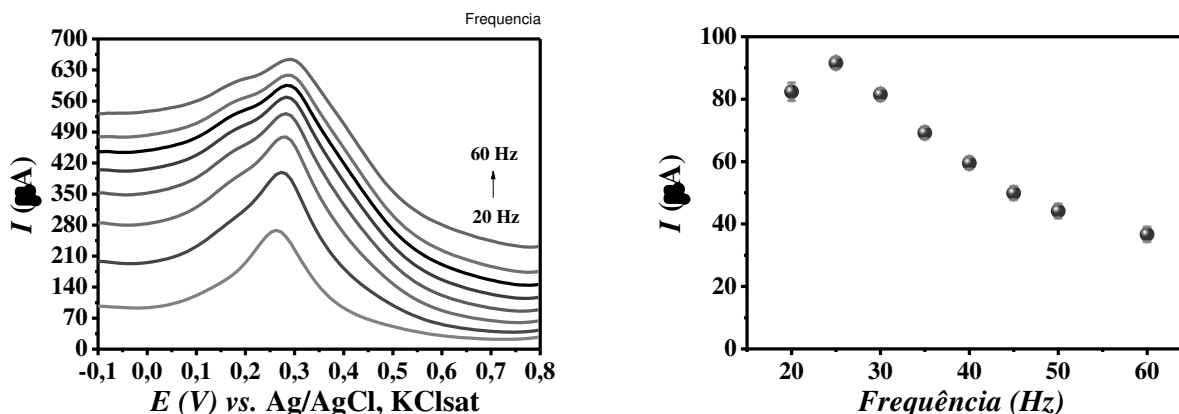


Em seguida, a influência de diferentes valores de frequência de pulso foi avaliada. Para tamanho, o parâmetro foi estudado de 20 a 60 Hz conforme mostrado na Figura 25. A Figura 25 mostra os voltamogramas para cada valor de frequência aplicada. Nota-se, junto com o aumento da frequência um aumento na corrente capacitiva e diminuição da contribuição faradaica, que dificulta a obtenção dos valores de corrente de pico e consequentemente na repetibilidade destes. Pela Figura 25- B, percebe-se que o maior valor de corrente de pico obtido está em 25 Hz, com nenhum ruído de sinal. Sendo este o valor de frequência escolhido, uma vez que com este obteve-se uma maior intensidade de sinal sem prejudicar a repetitividade das medidas eletroquímicas.

A Tabela 4 apresenta a faixa avaliada e os parâmetros selecionados da VOQ nos estudos de otimização.

Portanto, com estes parâmetros as medidas voltamétricas mostraram-se rápidas, necessitando de apenas 2,4 s para serem realizadas e com perfis de pico bem definidos e maiores sinais analíticos. Assim, estas condições foram selecionadas e estabelecidas nos testes subsequentes para a detecção eletroquímica da 2,6-DCBQ.

Figura 25: (A) Voltamogramas de onda quadrada e (B) correntes de pico subtraídas do branco registrados a partir do eletrodo nanoporoso de ouro em solução Britton Robinson 0.1 mol L⁻¹ (presença de DCBQ 0,2 mmol L⁻¹) em valores de Frequência de pulso = 20 a 60 Hz. Condições de modificação: Potencial de modificação = 2 V, tempo de modificação = 15 min, velocidade de varredura = 20 mV s⁻¹. Parâmetros da técnica: Eamplitude 80 mV, Estep 10mV.



Fonte: Próprio autor (2021).

Tabela 4: Faixa avaliada e parâmetros otimizados da VOQ na detecção de 2,6-DCBQ.

Parâmetro	Faixa Estudada	Melhor Condição
Frequência / Hz	20 - 60	25
Estep / mV	1 - 10	10
Eamplitude / mV	1 - 100	80

Fonte: Próprio autor (2021).

5.8. Curva Analítica

Uma vez realizada a otimização dos parâmetros experimentais da técnica de Voltametria de Onda Quadrada, a curva analítica para a determinação de 2,6-DCBQ foi desenvolvida. As medidas voltamétricas foram realizadas em triplicata ($n=3$) utilizando-se o mesmo eletrodo, com renovação da superfície nanoporosa entre as determinações sucessivas.

A Figura 26 apresenta a curva analítica, num intervalo de concentrações entre 5,00 e 278,84 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão citrato 0,1 mol L⁻¹, pH 5,0. A inserção (B) na Figura 26 mostra exatamente o local onde os valores do branco e da primeira adição aparecem, mostrando a necessidade da subtração da corrente do branco, de modo a extrair somente as contribuições de correntes faradaicas. Os valores de correntes de pico anódico (I_{pa}) foram extraídos mediante a subtração do branco e assim plotados na Figura 26 - C.

O aumento de corrente observado é diretamente proporcional à concentração de 2,6-DCBQ na célula. Este comportamento é possível ser observado graças à presença de duas regiões de linearidade, apresentadas nos intervalos entre 5,00 – 103,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 131,00 –

234,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$. As dependências lineares da I_{pa} com a concentração de 2,6-DCBQ em solução podem ser expressas pelas Equação 6.e Equação 7:

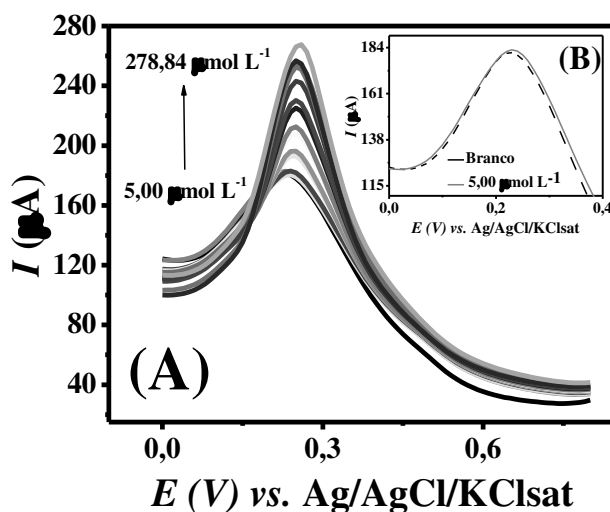
$$I_{pa}/(\mu\text{A}) = 0,64[2,6 - \text{DCBQ}]/(\mu\text{mol L}^{-1}) - 0,53 \quad r = 0,9973 \quad \text{Equação 5}$$

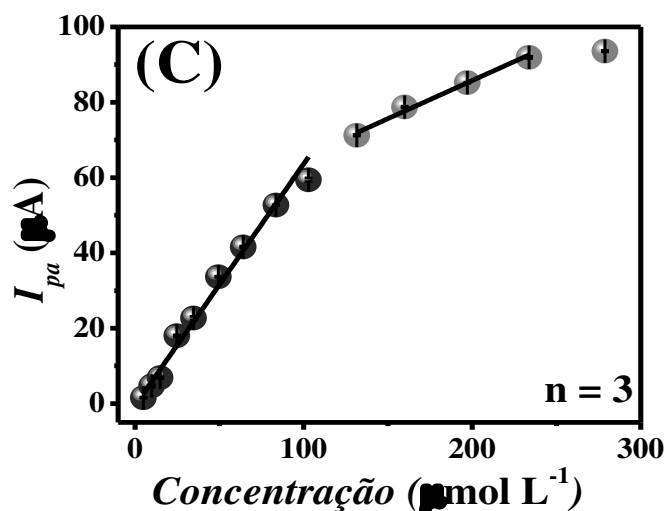
$$I_{pa}/(\mu\text{A}) = 0,20[2,6 - \text{DCBQ}]/(\mu\text{mol L}^{-1}) + 45,29 \quad r = 0,9955 \quad \text{Equação 6}$$

Visto a nanoporosidade do sensor, que confere uma superfície complexa em defeitos, é comum a existência de uma variedade de afinidades de ligações nos sítios ativos existentes e como resultado diferentes constantes de dissociação de equilíbrio, o que explica o aparecimento das duas faixas lineares [63], [64]. Em concentrações mais baixas o substrato tem por preferência a ocupação dos sítios ativos de alta afinidade na superfície do sensor, enquanto em altas concentrações outra combinação ocorre entre o analito e os sítios ativos de baixa afinidade. Como resultado, um sensor pode demonstrar diferentes sensibilidades em diferentes faixas de concentrações de analito.

Nota-se que acima de 234,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ há o início da saturação dos sítios ativos na superfície do eletrodo, o que acarreta um crescimento pouco significativo nos valores de I_{pa} com o aumento da concentração de 2,6-DCBQ.

Figura 26: (A) Voltamogramas de onda quadrada, (B) primeira adição/branco e (C) correntes de pico (subtraídas do branco) registrados a partir do eletrodo nanoporoso de ouro em solução tampão citrato 0,1 mol L^{-1} (presença de DCBQ na faixa 5,00 a 278,84 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Condições de modificação: Potencial de modificação = 2 V, tempo de modificação = 15 min, velocidade de varredura = 20 mV s^{-1} . Parâmetros da técnica: Eamplitude 80 mV, Estep 10mV e Frequência 25Hz.





Fonte: Próprio autor (2021).

As figuras de mérito como sensibilidade (m), limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ) foram encontrados utilizando a equação calculada pela regressão linear da primeira faixa linear observada. Os resultados foram observados como sendo $0,64 \mu A / \mu mol L^{-1}$; $0,77 \mu mol L^{-1}$ e $2,56 \mu mol L^{-1}$ respectivamente.

Onde:

$$LOD = \frac{3S_b}{s} \quad \text{Equação 7}$$

$$LOQ = \frac{10S_b}{s} \quad \text{Equação 8}$$

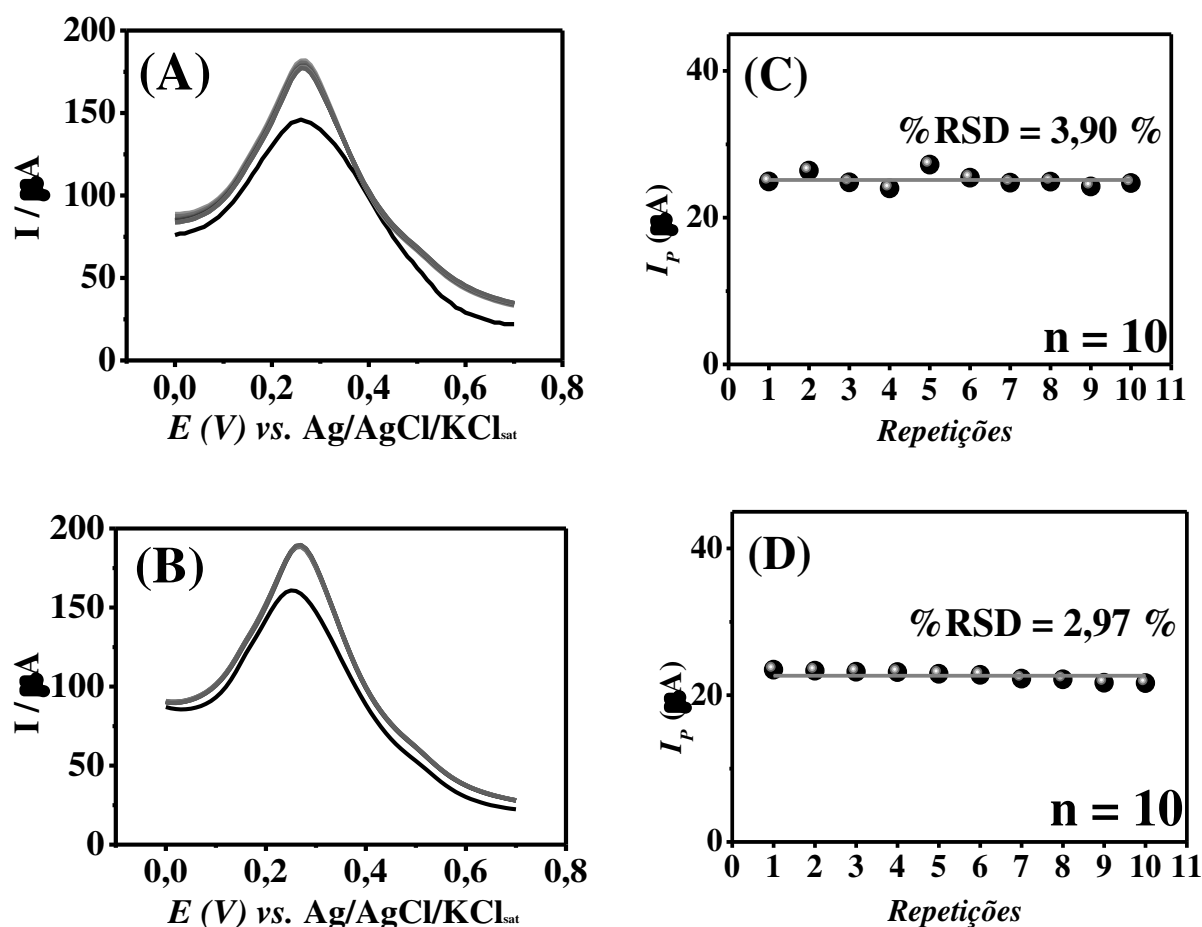
Em que S_b é o desvio padrão da média de medidas do branco e s é a inclinação (m) da reta obtida na curva analítica [65].

Os limites de detecção e quantificação obtidos pelo sensor proposto apresentam valores comparáveis, destacando-se as vantagens da aplicação da técnica. Embora a literatura apresente metodologias com menores LOD e LOQ [24], [66], [67], alguns destes são laboriosos e exigem diversos preparos de amostra, uso demasiado de reagentes, custo elevado e alta demanda de tempo. Em contrapartida, neste trabalho é apresentado um sensor de ouro nanoporoso, associado a uma técnica eletroquímica, de fácil, rápido e baixo custo de construção. Em casos onde a concentração de 2,6-DCBQ sejam inferiores ao LOQ, pode-se realizar um simples etapa de pré-concentração de amostra por extração de fase sólida utilizando cartuchos HLB, como descrito na literatura [24].

5.9. Reprodutibilidade e Repetibilidade

Um estudo de repetibilidade e reprodutibilidade foi conduzido a fim de avaliar a precisão do método proposto na determinação de 2,6-DCBQ (Figura 27), para isso tomou-se como base o sinal analítico obtido a partir de uma série de 10 voltamogramas consecutivos (repetibilidade) e diferentes modificações (reprodutibilidade) sob as condições anteriormente otimizadas.

Figura 27: Voltamogramas de onda quadrada para os testes de (A) reprodutibilidade e (B) repetibilidade; Correntes de pico subtraídas do branco para os testes de (C) reprodutibilidade e (D) repetibilidade. Testes realizados a partir do eletrodo nanoporoso de ouro em solução tampão citrato 0.1 mol L⁻¹ (presença de DCBQ 49,75 μmol L⁻¹). Condições de modificação: Potencial de modificação = 2 V, tempo de modificação = 15 min, velocidade de varredura = 20 mV s⁻¹. Parâmetros da técnica: Eamplitude 80 mV, Estep 10mV e Frequência 25Hz.



Fonte: Próprio autor (2021).

Os voltamogramas obtidos foram subtraídos do branco, as correntes de pico referentes a cada medição foram então extraídas e plotadas nos gráficos de pontos apresentados na Figura

27 - C e D. Os desvios padrões relativos (RSD), ou coeficientes de variação, dos testes de repetibilidade e reprodutibilidade foram calculados de acordo com a Equação 10 [48]:

$$\%RSD = S \cdot \frac{100}{x} \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

- S é o desvio padrão entre as medidas;
- x é a média entre as medidas.

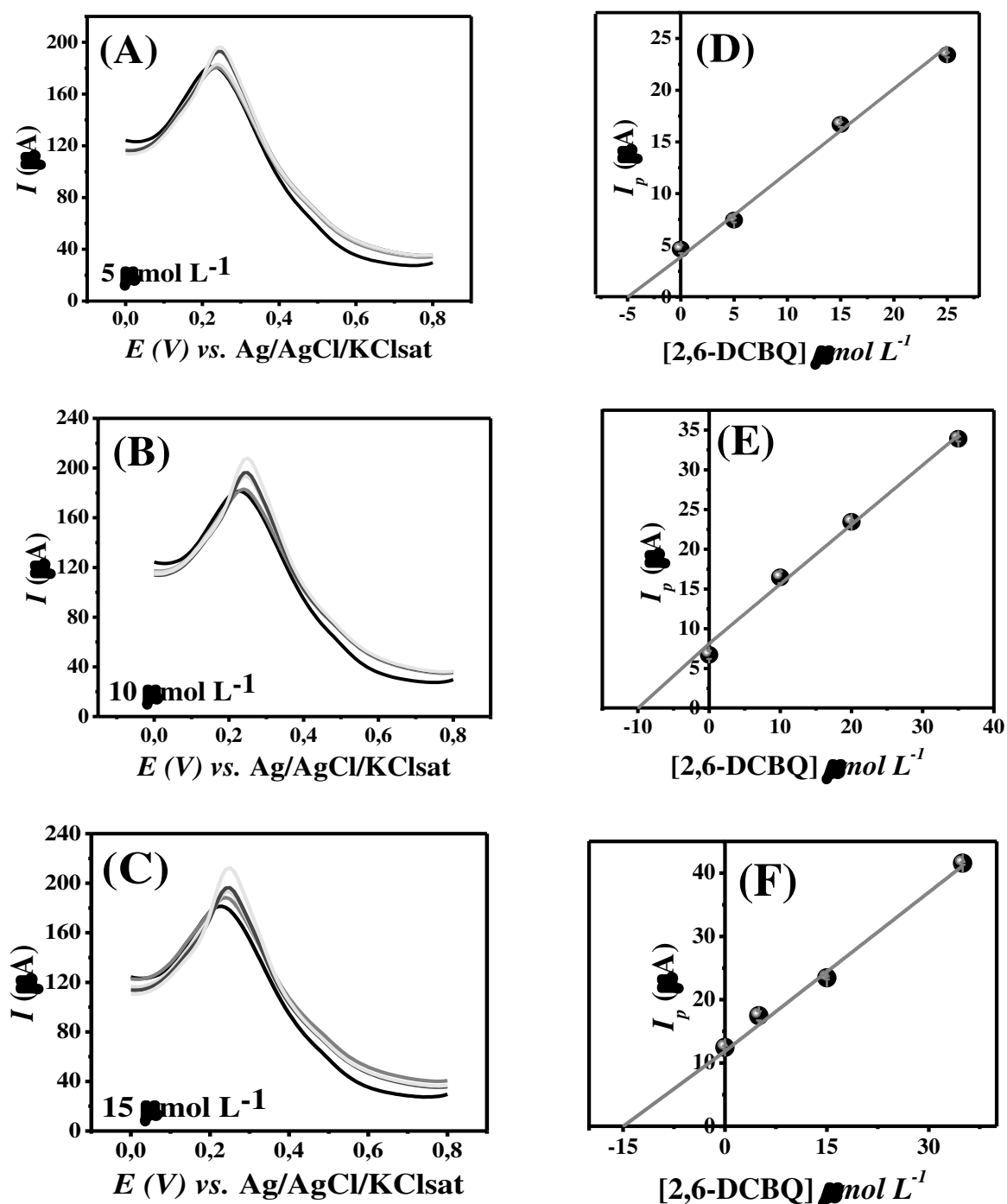
A precisão de um método considera o nível de repetitividade e reprodutividade apresentado por um método [48]. A repetitividade expressa a precisão nas mesmas condições de operação (equipamento, analista, reagentes, dia e mesmas condições ambientais) em pequeno espaço de tempo. Já a reprodutividade expressa a precisão mudando-se estas condições, (em diferente: dias, condições ambientais, analista, equipamentos, etc) [48]. O método será considerado preciso quando apresentar níveis de variações (%RSD) dentro do aceitável para a concentração de analito estudada [48]. Nas condições propostas, espera-se que o método tenha como resultado um %RSD inferior a 5-6% [48].

De acordo com os resultados obtidos para %RSD, é possível afirmar que o método é preciso, visto que foi possível encontrar valores inferiores a 5%. Com um tempo de vida igual a um dia, observado experimentalmente.

5.10. Adição e Recuperação de padrão em amostras reais

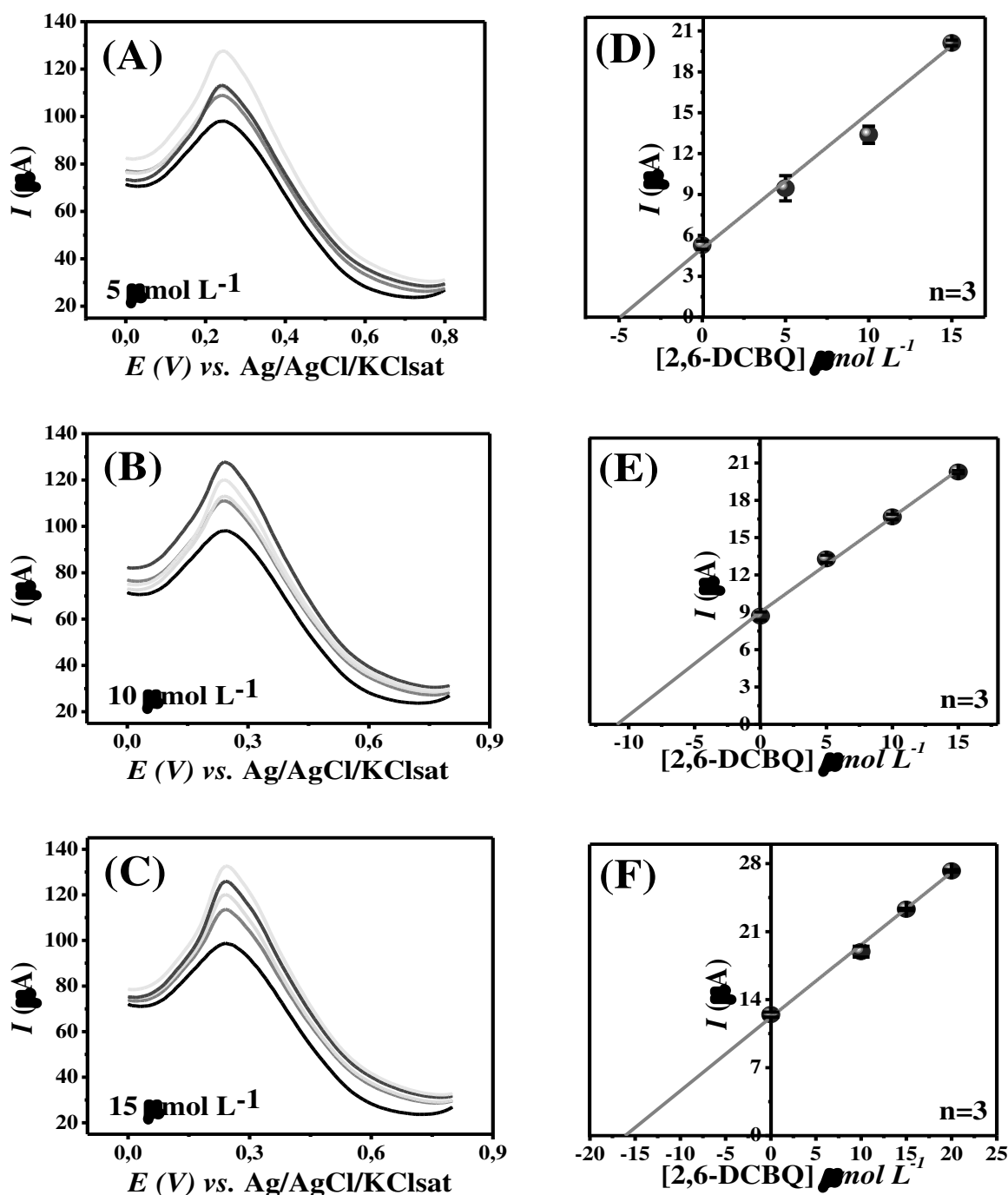
O teste de recuperação é um dos métodos utilizado para validação de processo analíticos. A recuperação está relacionada com a exatidão do método, pois reflete a quantidade do analito estudado, recuperado no processo, em relação à quantidade real presente na amostra [48]. Para o teste de adição e recuperação de padrão, foram escolhidos 3 níveis de fortificação de 2,6-DCBQ (5, 10 e 15 $\mu\text{mol L}^{-1}$) para fortificação das amostras de água com padrão, levando em consideração a faixa linear encontrada na curva analítica, estes resultados seguem apresentados nas Figuras 28 e 29. As amostras reais de água escolhidas foram: Água de torneira (amostra ambiental real) e Água deionizada (amostra sem interferente).

Figura 28: Voltametria de onda quadrada da amostra de água deionizada fortificada com padrão de 2,6-DCBQ, nas concentrações de (A) $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$, (B) $10,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (C) $15,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ com adições sucessivas de padrão de 2,6-DCBQ (concentração de $5,005 \text{ mmol L}^{-1}$). Relação linear entre a concentração adicionada e corrente de pico (valores subtraídos do branco) para de (D) $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$, (E) $10,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (F) $15,00 \mu\text{mol L}^{-1}$. Condições de modificação: Potencial de modificação = 2 V, tempo de modificação = 15 min, velocidade de varredura = 20 mV s^{-1} . Parâmetros da técnica: Frequência = 25 Hz, $E_{\text{amplitude}} = 80 \text{ mV}$ e $E_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$.



Fonte: Próprio autor (2021).

Figura 29: Voltametria de onda quadrada da amostra de água de torneira fortificada com padrão de 2,6-DCBQ, nas concentrações de (A) $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$, (B) $10,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (C) $15,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ com adições sucessivas de padrão de 2,6-DCBQ (concentração de $5,005 \text{ mmol L}^{-1}$). Relação linear entre a concentração adicionada e corrente de pico (valores subtraídos do branco) para de (D) $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$, (E) $10,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (F) $15,00 \mu\text{mol L}^{-1}$. Condições de modificação: Potencial de modificação = 2 V , tempo de modificação = 15 min , velocidade de varredura = 20 mV s^{-1} . Parâmetros da técnica: Frequência = 25 Hz , $E_{\text{amplitude}} = 80 \text{ mV}$ e $E_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$.



Fonte: Próprio autor (2021).

A partir dos resultados obtidos calculou-se a quantidade percentual recuperada em cada adição utilizando a Equação 11:

$$\% \text{Recuperação} = \frac{(\text{valor obtido} - \text{valor real})}{\text{valor real}} \times 100$$

Equação 10

Os valores de recuperação de padrão são apresentados nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5: Resultados do teste de recuperação de 2,6-DCBQ em água deionizada nas concentrações de 5, 10 e 15 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

2,6-DCBQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Concentração Encontrada ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Recuperado %
5	4,94 $\pm$ 0,0617	98,8
10	10,87 $\pm$ 0,6311	108,7
15	16,09 $\pm$ 0,5957	107,27

Fonte: Próprio autor (2021).

Tabela 6: Resultados do teste de recuperação de 2,6-DCBQ em água de torneira nas concentrações de 5, 10 e 15 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

2,6-DCBQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Concentração Encontrada ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Recuperado %
5	5,3 $\pm$ 0,34	107,6
10	10,7 $\pm$ 0,7	107,3
15	15,0 $\pm$ 0,95	101,1

Fonte: Próprio autor (2021).

A partir dos resultados observados, nota-se que um efeito de matriz pouco significativo está presente. Este resultado mostra a possibilidade da utilização do sensor proposto sem que haja um laborioso preparo de amostra, muito utilizados em outras metodologias analíticas como a cromatografia.

A exatidão foi avaliada pela quantidade de analito recuperada em cada ensaio. Para ambas as amostras de água analisadas, foram possíveis obter resultados de recuperação bastante significativos. A Tabela 7 apresenta os intervalos de recuperação toleráveis para determinadas concentrações de analito [48]. Desta forma, o método proposto apresenta boa exatidão e grande capacidade de aplicação na determinação de 2,6-DCBQ em amostras reais de água tratada.

Tabela 7: Intervalo de recuperação aceitável do analito [48].

Concentração do Analito	Intervalo de recuperação aceito (%)
≥ 10	98 – 102
≥ 1	97 – 103
$\geq 0,1$	95 – 105

$\geq 0,01$	90 – 107
$\geq 0,001 - \geq 0,00001$	80 – 110
$\geq 0,000001$	60 – 115
$\geq 0,0000001$	40 – 120

CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho demonstrou-se a potencialidade do uso de um eletrodo nanoporoso de ouro na determinação do poluente 2,6-DCBQ, a partir de uma modificação eletroquímica rápida, simples e efetiva da superfície do eletrodo de ouro. Realizou-se a caracterização da superfície do eletrodo por microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica. Foi possível confirmar a presença de uma superfície nanoporosa graças à modificação realizada no tempo de anodização igual à 15 min. Parâmetros do sistema tais como condições de modificação, propriedades do eletrólito e da técnica foram otimizados e garantiram baixos limites de detecção e quantificação, ampla faixa linear, alta sensibilidade, boa exatidão e precisão.

O método foi aplicado na determinação do poluente 2,6-DCBQ em amostras de água de torneira e água deionizada, apresentando pouco a nenhum efeito de matriz e intervalos de recuperação estatisticamente aceitáveis.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- [1] A. Mortensen *et al.*, “Levels and risk assessment of chemical contaminants in byproducts for animal feed in Denmark,” *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes*, vol. 49, no. 11, pp. 797–810, 2014, doi: 10.1080/03601234.2014.938546.
- [2] M. Bilal and H. M. N. Iqbal, “An insight into toxicity and human-health-related adverse consequences of cosmeceuticals — A review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 670, pp. 555–568, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.261.
- [3] N. H. Tran, M. Reinhard, and K. Y. H. Gin, “Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review,” *Water Res.*, vol. 133, pp. 182–207, 2018, doi: 10.1016/j.watres.2017.12.029.
- [4] A. Garcia-Rodríguez, V. Matamoros, C. Fontàs, and V. Salvadó, “The ability of biologically based wastewater treatment systems to remove emerging organic contaminants—a review,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 21, no. 20, pp. 11708–11728, 2014, doi: 10.1007/s11356-013-2448-5.
- [5] A. Jelic *et al.*, “Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment,” *Water Res.*, vol. 45, no. 3, pp. 1165–1176, 2011, doi: 10.1016/j.watres.2010.11.010.
- [6] R. Loos *et al.*, “EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents,” *Water Res.*, vol. 47, no. 17, pp. 6475–6487, 2013, doi: 10.1016/j.watres.2013.08.024.
- [7] B. Petrie, R. Barden, and B. Kasprzyk-Hordern, “A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring,” *Water Res.*, vol. 72, pp. 3–27, 2015, doi: 10.1016/j.watres.2014.08.053.
- [8] F. Qin, Y. Y. Zhao, Y. Zhao, J. M. Boyd, W. Zhou, and X. F. Li, “A toxic disinfection by-product, 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone, identified in drinking water,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 49, no. 4, pp. 790–792, 2010, doi: 10.1002/anie.200904934.
- [9] Z. Chen *et al.*, “Chloro-benzoquinones cause oxidative DNA damage through iron-mediated ROS production in *Escherichia coli*,” *Chemosphere*, vol. 135, pp. 379–386, 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.04.076.
- [10] S. D. Minteer, “Advances in Electroanalytical Chemistry,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, no. 8, pp. 2701–2703, 2018, doi: 10.1021/jacs.8b00986.
- [11] D. Lowinsohn and M. Bertotti, “Sensores eletroquímicos: Considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos,” *Quim. Nova*, vol. 29, no. 6, pp. 1318–1325, 2006, doi: 10.1590/s0100-40422006000600029.
- [12] C. Rights and P. Rights, “General Assembly,” in *International Organization*, 1956, vol. 10, no. 3, pp. 421–422, doi: 10.1017/S0020818300007827.
- [13] N. Patel *et al.*, “Emerging pollutants in aquatic environment: Source, effect, and challenges in biomonitoring and bioremediation- A review,” *Pollution*, vol. 6, no. 1, pp. 99–113, 2020, doi: 10.22059/POLL.2019.285116.646.
- [14] J. Wilkinson, P. S. Hooda, J. Barker, S. Barton, and J. Swinden, “Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field,” *Environ. Pollut.*, vol. 231, pp. 954–970, 2017, doi: 10.1016/j.envpol.2017.08.032.
- [15] W. Koagouw and C. Ciocan, “Effects of short-term exposure of paracetamol in the gonads of blue mussels *Mytilus edulis*,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2019, doi: 10.1007/s11356-019-06861-w.
- [16] A. Q. da Silva and D. M. de Souza Abessa, “Toxicity of three emerging contaminants to non-target marine organisms,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, no. 18, pp. 18354–18364, 2019, doi: 10.1007/s11356-019-05151-9.
- [17] L. H. M. L. M. Santos, A. N. Araújo, A. Fachini, A. Pena, C. Delerue-matos, and M. C. B. S. M. Montenegro, “Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment,” vol. 175, pp. 45–95, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.100.
- [18] N. Exposure, E. P. Agency, and I. C. Rule, “Disinfection By-Products : Formation and Occurrence in Drinking,” pp. 110–136, 2011.

- [19] W. Wang *et al.*, “Analytical and toxicity characterization of halo-hydroxyl-benzoquinones as stable halobenzoquinone disinfection byproducts in treated water,” *Anal. Chem.*, vol. 86, no. 10, pp. 4982–4988, 2014, doi: 10.1021/ac5007238.
- [20] W. Wang, B. Moe, J. Li, Y. Qian, Q. Zheng, and X. F. Li, “Analytical characterization, occurrence, transformation, and removal of the emerging disinfection byproducts halobenzoquinones in water,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 85, pp. 97–110, 2016, doi: 10.1016/j.trac.2016.03.004.
- [21] T. Bond, O. Henriët, and E. H. Goslan, “Disinfection Byproduct Formation and Fractionation Behavior of Natural Organic Matter Surrogates,” vol. 43, no. 15, pp. 5982–5989, 2009.
- [22] W. Wang, Y. Qian, L. K. Jmai, S. W. Krasner, S. E. Hrudey, and X. Li, “Precursors of Halobenzoquinones and Their Removal During Drinking Water Treatment Processes,” doi: 10.1021/acs.est.5b02308.
- [23] E. J. Daiber *et al.*, “Progressive Increase in Disinfection Byproducts and Mutagenicity from Source to Tap to Swimming Pool and Spa Water: Impact of Human Inputs,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 13, pp. 6652–6662, 2016, doi: 10.1021/acs.est.6b00808.
- [24] W. Wang, Y. Qian, J. M. Boyd, M. Wu, S. E. Hrudey, and X. F. Li, “Halobenzoquinones in swimming pool waters and their formation from personal care products,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 7, pp. 3275–3282, 2013, doi: 10.1021/es304938x.
- [25] Y. Zhao, F. Qin, J. M. Boyd, J. Anichina, and X. F. Li, “Characterization and determination of chloro- and bromo-benzoquinones as new chlorination disinfection byproducts in drinking water,” *Anal. Chem.*, vol. 82, no. 11, pp. 4599–4605, 2010, doi: 10.1021/ac100708u.
- [26] Y. Du *et al.*, “Formation and control of disinfection byproducts and toxicity during reclaimed water chlorination: A review,” *J. Environ. Sci.*, vol. 58, pp. 51–63, 2017, doi: 10.1016/j.jes.2017.01.013.
- [27] M. Uchimiya and A. T. Stone, “Chemosphere Reversible redox chemistry of quinones : Impact on biogeochemical cycles OH OH OH OH,” *Chemosphere*, vol. 77, no. 4, pp. 451–458, 2009, doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.07.025.
- [28] A. Chemistry, O. F. Quinoid, and I. T. S. B. Implications, “Review Article REDOX AND ADDITION CHEMISTRY OF QUINOID COMPOUNDS AND ITS BIOLOGICAL IMPLICATIONS,” vol. 7, pp. 435–477, 1989.
- [29] S. Hung, A. Mohan, D. A. Reckhow, and K. J. Godri, “Chemosphere Assessment of the in vitro toxicity of the disinfection byproduct 2 , 6- dichloro-1 , 4-benzoquinone and its transformed derivatives,” *Chemosphere*, vol. 234, pp. 902–908, 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.06.086.
- [30] S. Yu, Y. Yan, H. Zhai, X. Gu, and Y. Liu, “Chemosphere Determination of dihalobenzoquinones in water using gas chromatography coupled with an electronic capture detector,” *Chemosphere*, vol. 215, pp. 57–61, 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.09.134.
- [31] J. C. Lefrou, C.; Fabry, P.; Poignet, *Electrochemistry: The Basics, with Examples*; 2012.
- [32] B. Fried, C. Tibor, and F. Esther, “Introduction to Techniques and Instrumentation,” *Pract. Thin-Layer Chromatogr.*, pp. 1–18, 2018, doi: 10.1201/9780203742365-1.
- [33] P. S. Nnamchi and C. S. Obayi, *Electrochemical Characterization of Nanomaterials*. Elsevier Ltd., 2018.
- [34] P. C. Hauser, “Electroanalytical methods,” in Hauser, P. C. (1998). *Electroanalytical methods. Instrumental Multi-Element Chemical Analysis.*, 1998.
- [35] B. Uslu and S. A. Ozkan, “Electroanalytical Methods for the Determination of Pharmaceuticals: A Review of Recent Trends and Developments,” *Anal. Lett.*, vol. 44, no. 16, pp. 2644–2702, 2011, doi: 10.1080/00032719.2011.553010.
- [36] I. L. Jenkins, “SquareWave Polarography.”
- [37] A. Hulanicki, S. Glab, and F. Ingman, “Chemical sensors definitions and classification,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 63, no. 9, pp. 1247–1250, 1991, doi: 10.1351/pac199163091247.
- [38] D. R. Thévenot, K. Toth, R. A. Durst, and G. S. Wilson, “Electrochemical biosensors: Recommended definitions and classification,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 16, no. 1–2, pp. 121–131, 2001, doi: 10.1016/S0956-5663(01)00115-4.
- [39] E. R. Diebold, R. J. Kordal, N. A. Surridge, and C. D. Wilsey, *Electrochemical sensor*, no. US5437999A. 1995.

- [40] R. Sha and S. Badhulika, "Recent advancements in fabrication of nanomaterial based biosensors for diagnosis of ovarian cancer: a comprehensive review," *Microchim. Acta*, vol. 187, no. 3, 2020, doi: 10.1007/s00604-020-4152-8.
- [41] G. Maduraiveeran and W. Jin, "Nanomaterials based electrochemical sensor and biosensor platforms for environmental applications," *Trends Environ. Anal. Chem.*, vol. 13, pp. 10–23, 2017, doi: 10.1016/j.teac.2017.02.001.
- [42] A. Zhang and C. M. Lieber, "Nano-Bioelectronics," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 1, pp. 215–257, 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00608.
- [43] T. Xiao, J. Huang, D. Wang, T. Meng, and X. Yang, "Au and Au-Based nanomaterials: Synthesis and recent progress in electrochemical sensor applications," *Talanta*, vol. 206, no. April 2019, p. 120210, 2020, doi: 10.1016/j.talanta.2019.120210.
- [44] A. Sukeri, L. P. H. Saravia, and M. Bertotti, "A facile electrochemical approach to fabricate a nanoporous gold film electrode and its electrocatalytic activity towards dissolved oxygen reduction," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 43, pp. 28510–28514, 2015, doi: 10.1039/c5cp05220c.
- [45] H. S. C. Sáenz, L. P. Hernández-Saravia, J. S. G. Selva, A. Sukeri, P. J. Espinoza-Montero, and M. Bertotti, "Electrochemical dopamine sensor using a nanoporous gold microelectrode: a proof-of-concept study for the detection of dopamine release by scanning electrochemical microscopy," *Microchim. Acta*, vol. 185, no. 8, 2018, doi: 10.1007/s00604-018-2898-z.
- [46] J. J. Pedrotti, L. Angnes, and I. G. R. Gutz, "Miniaturized Reference Electrodes with Microporous Polymer Junctions," *Electroanalysis*, vol. 8, no. 7, pp. 673–675, 1996, doi: 10.1002/elan.1140080713.
- [47] M. L. B. F. AMARANTE Jr., O. P. de; CALDAS, E. P. A.; BRITO, N. M.; SANTOS, T. C. R. dos; VALE, "Validação métodos analíticos: uma breve revisão.," in *cad. pesq.*, 2001, pp. 116–131.
- [48] L. Polese and M. L. Ribeiro, "VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS: ESTRATÉGIA E DISCUSSÃO," pp. 129–146, 2003.
- [49] R. Holze, "From current peaks to waves and capacitive currents—on the origins of capacitor-like electrode behavior," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 21, no. 9, pp. 2601–2607, 2017, doi: 10.1007/s10008-016-3483-1.
- [50] M. M. Collinson, "Nanoporous Gold Electrodes and Their Applications in Analytical Chemistry," *ISRN Anal. Chem.*, vol. 2013, pp. 1–21, 2013, doi: 10.1155/2013/692484.
- [51] S. E. H. and X.-F. L. Y. Zhao, W. wang, "Recent Novel DBPs Halogenated Benzoquinones," in *Disinfection By-Products and Human Health*, 2012, p. 145.
- [52] M. Lukaszewski, M. Soszko, and A. Czerwiński, "Electrochemical methods of real surface area determination of noble metal electrodes - an overview," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 11, no. 6, pp. 4442–4469, 2016, doi: 10.20964/2016.06.71.
- [53] K. Rong, L. Huang, H. Zhang, J. Zhai, Y. Fang, and S. Dong, "Electrochemical fabrication of nanoporous gold electrodes in a deep eutectic solvent for electrochemical detections," *Chem. Commun.*, vol. 54, no. 64, pp. 8853–8856, 2018, doi: 10.1039/c8cc04454f.
- [54] M. Vafaiee, M. Vossoughi, R. Mohammadpour, and P. Sasanpour, "Gold-Plated Electrode with High Scratch Strength for Electrophysiological Recordings," *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–11, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-39138-w.
- [55] S. Cherevko, A. A. Topalov, A. R. Zeradjanin, I. Katsounaros, and K. J. J. Mayrhofer, "Gold dissolution: Towards understanding of noble metal corrosion," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 37, pp. 16516–16527, 2013, doi: 10.1039/c3ra42684j.
- [56] Marcel Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Second. 1974.
- [57] D. Johnson and N. Hilal, "Characterisation and quantification of membrane surface properties using atomic force microscopy: A comprehensive review," *Desalination*, vol. 356, pp. 149–164, 2015, doi: 10.1016/j.desal.2014.08.019.
- [58] E. T. Smith, "Examination of $n = 2$ reaction mechanisms that reproduce pH-dependent reduction potentials," *Anal. Chim. Acta*, vol. 572, no. 2, pp. 259–264, 2006, doi: 10.1016/j.aca.2006.05.025.
- [59] DK Gosser, *Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms*. 1993.

- [60] A. L. Eckermann, D. J. Feld, J. A. Shaw, and T. J. Meade, "Electrochemistry of redox-active self-assembled monolayers," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 254, no. 15–16, pp. 1769–1802, 2010, doi: 10.1016/j.ccr.2009.12.023.
- [61] W. Conover, *Buffer Solutions: The Basics* (Beynon, R. J.; Easterby, J. S.), vol. 75, no. 2. 1998.
- [62] "multifunctional electrochemical sensor," 2020.
- [63] J. E. Fletcher, A. A. Spector, and J. D. Ashbrook, "Analysis of Macromolecule–Ligand Binding by Determination of Stepwise Equilibrium Constants," *Biochemistry*, vol. 9, no. 23, pp. 4580–4587, 1970, doi: 10.1021/bi00825a018.
- [64] Y. Li *et al.*, "Molecularly imprinted polymer decorated nanoporous gold for highly selective and sensitive electrochemical sensors," *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 33–35, 2015, doi: 10.1038/srep07699.
- [65] T. R. Williams, "Fundamentals of analytical chemistry (Skoog, Douglas A.)," *J. Chem. Educ.*, vol. 48, no. 1, p. A48, Jan. 1971, doi: 10.1021/ed048pA48.3.
- [66] R. Huang, W. Wang, Y. Qian, J. M. Boyd, Y. Zhao, and X. F. Li, "Ultra pressure liquid chromatography-negative electrospray ionization mass spectrometry determination of twelve halobenzoquinones at ng/L levels in drinking water," *Anal. Chem.*, vol. 85, no. 9, pp. 4520–4529, 2013, doi: 10.1021/ac400160r.
- [67] S. Yu, Y. Yan, H. Zhai, X. Gu, and Y. Liu, "Determination of dihalobenzoquinones in water using gas chromatography coupled with an electronic capture detector," *Chemosphere*, vol. 215, pp. 57–61, 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.09.134.