



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM BIODIVERSIDADE E
BIOTECNOLOGIA DA REDE BIONORTE



**DESENVOLVIMENTO DE SENSOR A BASE NANOTUBO DE
CARBONO E ÓXIDO DE FERRO PARA DETERMINAÇÃO DE BTX
EM ÁGUA SUBTERRÂNEA E SOLO DE POSTOS DE COMBUSTÍVEIS
EM SÃO LUÍS/MA**

HELILMA DE ANDRÉA PINHEIRO

São Luís - MA

2021

HELILMA DE ANDRÉA PINHEIRO

**DESENVOLVIMENTO DE SENSOR A BASE NANOTUBO DE
CARBONO E ÓXIDO DE FERRO PARA DETERMINAÇÃO DE BTX
EM ÁGUA SUBTERRÂNEA E SOLO DE POSTOS DE COMBUSTÍVEIS
EM SÃO LUÍS/MA**

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação da Rede de Biodiversidade e Biotecnologia da Rede BIONORTE, na Universidade Federal do Maranhão, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutora em Biotecnologia.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Aldaléa Lopes B. Marques.
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Lorena Carvalho M. de Azevedo

São Luís - MA

Agosto/2021

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

DE ANDREA PINHEIRO, HELILMA.

DESENVOLVIMENTO DE SENSOR A BASE NANOTUBO DE CARBONO E
ÓXIDO DE FERRO PARA DETERMINAÇÃO DE BTX EM ÁGUA
SUBTERRÂNEA E SOLO DE POSTOS DE COMBUSTÍVEIS EM SÃO
LUÍS/MA / HELILMA DE ANDREA PINHEIRO. - 2021.
121 f.

Coorientador(a): Lorena Carvalho M. de Azevedo.

Orientador(a): Aldaléa Lopes Bandes Marques.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Rede -
Rede de Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia
Legal/ccbs, Universidade Federal do Maranhão, SÃO LUIS,
2021.

1. Amostras ambientais. 2. BTX. 3. Nanotubos de
carbono. 4. Óxido de ferro. 5. Postos de combustível. I.
Carvalho M. de Azevedo, Lorena. II. Lopes Bandes
Marques., Aldaléa. III. Título.

HELILMA DE ANDRÉA PINHEIRO

**DESENVOLVIMENTO DE SENSOR A BASE NANOTUBO DE
CARBONO E ÓXIDO DE FERRO PARA DETERMINAÇÃO DE BTX
EM ÁGUA SUBTERRÂNEA E SOLO DE POSTOS DE COMBUSTÍVEIS
EM SÃO LUÍS/MA**

Tese de doutorado apresentada ao Curso de
Doutorado do Programa de Pós-Graduação da Rede
de Biodiversidade e Biotecnologia da Rede
BIONORTE, na Universidade Federal do Maranhão,
como requisito para a obtenção do Título de Doutora
em Biotecnologia.

Aprovada em: _26 /09/_2021_____

Banca examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Aldaléa Lopes Bandes Marques.
Universidade Federal do Maranhão

Prof^ª. Dr. Marcelo Moizinho Oliveira
Instituto Federal do Maranhão

Profa. Dr^ª. Audirene Amorim Santana
Universidade Estadual do Maranhão

Profa. Dr^ª. Kiany Sirley Brandão Cavalcante
Instituto Federal do Maranhão

Prof. Dr. Rogério de Mesquita Teles
Instituto Federal do Maranhão

A minha família, aos meus avós, a minha mãe Vilma e minha irmã Samara, sem dúvidas são os meus alicerces mais sustentáveis e importantes que já tive exemplo de respeito, caráter, dedicação e muito amor. Obrigada a família Pinheiro por todo amor, companheirismo e compreensão, e aos amigos que se fizeram presente ao longo dessa trajetória, pela força e pelo apoio.

É com muito amor e gratidão que eu dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

À profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques, minha orientadora mulher guerreira e de grande generosidade. Desejo a senhora que Deus conceda toda espécie de graça, para que tenha sempre o necessário.

Meu agradecimento inicial é para Ti, Deus, que me ampara, me conduz, me ilumina e me fortalece. Obrigado Deus!

Às duas pessoas fortes, lutadoras, completas, maravilhosas e fundamentais para minha existência, mãe te amo e irmã vocês são o alicerce da minha vida, os principais responsáveis por estar aqui e completando mais uma fase da minha vida. E por sempre dizerem e acreditarem em mim, até quando nem eu acreditava.

Aos meus avós Felipe e Raimunda pelo amor, companheirismo, apoio incondicional e pela paciência, força e incentivo nessa caminhada.

Aos meus tios pelo amor, companheirismo, apoio e incentivo.

Ao meu eterno amigo, Juvaldir Moraes, que está aos braços de deus pai todo poderoso por sua amizade, amor, companheirismo, compreensão, dedicação, por sempre acreditar que vou conseguir alcançar meus objetivos e por me fazer acreditar que sou a mulher mais forte do mundo.

Não posso esquecer-me do meu namorado André pelo incentivo e admiração pela minha força de vontade e dedicação.

Ao Prof. Dr. Edmar Pereira Marques, a professa Cristina Lacerda e a professora Janieide pela amizade, pelos conselhos, pela força nos momentos difíceis e pela admiração que tenho por vocês.

Aos meus colegas da turma/2017 do Doutorado Bionorte UFMA.

Aos amigos de laboratório Luciana, Raquel, Glaucia, Natalia, José, Ismael, Eleilde, Cristina, Maryana, Pamela, Amanda pelo incentivo mútuo, carinho, trocas de ideias e ajudas quando necessárias. Em especial à Raquel, Ana Paula e Albeane que além de tudo, viveu comigo, momentos de angústias, descontração e palavras de otimismo para nunca desistir do doutorado, o nosso companheirismo foi fundamental para a concretização desse sonho.

À Helmara pela amizade ao longo desses anos pelas palavras de apoio e ajuda com as análises e publicações.

Aos amigos do NARP, que me receberam na minha iniciação científica e acolheram, com muito carinho e hospitalidade, Antônio e Darlan, amizade que se estendeu até os dias atuais.

A Conceição, secretária da Central de Análises, da UFMA, pela amizade, carinho e pelos favores prestados você é uma mulher fantástica.

Aos amigos da cidade de Penalva Aurita, Charliane, Loura, João, Claudia, Yraci, Kessia, Badequinho, Concita, Maria, Dayrles e Belly pela amizade, de incentivo.

À Katia Jansen, amiga, que sempre está disponível quando preciso. Sem esquecer das primas, Célia, Geovana e Bianca, que mesmo sem entender nada, ouviam quando eu reclamava de experimentos que não davam certo e ficavam na torcida para que tudo desse certo.

Não posso esquecer a Edna Rosa pessoa especial, que têm feito parte da minha vida mesmo distante as palavras apoio nas horas alegres, difíceis e têm sido como pais para mim.

Aos membros e professores do BIONORTE pelas aulas, oportunidades e conhecimentos adquiridos.

A FAPEMA e à Capes pelo apoio financeiro.

Aos membros da banca examinadora, por aceitarem o convite e pelas contribuições ao trabalho.

À UFMA pela estrutura e possibilidade de realização deste trabalho.

A Deus, que me concede forças para continuar nos momentos mais difíceis.

Enfim, a todas as pessoas que passaram na minha vida e me influenciaram de alguma forma, mas não foram citadas, tenham certeza de que vocês foram e são importantes para mim.

“Um dia a gente descobre que realmente a vida tem valor e que você tem valor diante da vida. Nossas dúvidas são traidoras e nos fazem perder o bem que poderíamos conquistar se não fosse o medo de tentar”.

William Shakespeare

PINHEIRO, Helilma de Andréa. **Desenvolvimento de sensor a base nanotubo de carbono e óxido de ferro para determinação de BTX em água subterrânea e solo de postos de combustíveis em São Luís/MA.** 2021. 118 f. Tese de Doutorado em Biotecnologia - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021.

RESUMO

A contaminação ambiental por compostos orgânicos representa sérios problemas à saúde pública e para o meio ambiente, especialmente quanto a contaminação de águas subterrâneas e solos. Um dos principais problemas é a contaminação por hidrocarbonetos aromáticos. Dentre os hidrocarbonetos monoaromáticos, conhecidos como BTX [benzeno (B), tolueno (T) e xilenos (X)], destaca-se o B por ser o mais tóxico entre os BTX, sendo este considerado altamente carcinogênico, juntamente com seus derivados. O monitoramento desses contaminantes em águas subterrâneas e no solo é de suma importância. O presente trabalho propõe um sensor eletroquímico baseado em nanopartículas de óxido de ferro suportadas em nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com o grupo carboxila (ECV/Fe₂O₃/MWCNT-COOH), para a determinação de B, T e X em amostras de solo e águas subterrâneas, oriundas de postos de combustíveis. As Caracterizações dos MWCNT-COOH e do Fe₂O₃ e do compósito Fe₂O₃/MWCNT-COOH foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e Difração de raios X (DRX). Através da técnica voltametria de onda quadrada (SWV) o sensor ECV/Fe₂O₃/MWCNT-COOH foi avaliado do ponto de vista eletroanalítico para análise dos BTXs. Após a otimização dos parâmetros experimentais foram encontradas as seguintes melhores condições: eletrólito = H₂SO₄ 0,1mol L⁻¹; pH=1,0; frequência= 40 mV; amplitude= 20 mV; degrau de potencial= 2 mV. Nestas condições otimizadas, o sensor proposto apresentou um excelente desempenho eletroanalítico para a oxidação de BTX, apresentando um comportamento linear entre as correntes de pico anódica e as concentrações para os analitos, na faixa de 5 a 35 µmol L⁻¹ para benzeno, e 20,00 a 53,00 µmolL⁻¹ para tolueno e xileno. Os limites de detecção (LD) foram determinados para os analitos benzeno (0,78 µmol L⁻¹), tolueno (5,33 µmol L⁻¹) e xilenos (20,38 µmol L⁻¹) através do método recomendado pela IUPAC (3S_B/b). A precisão (desvio padrão relativo (DPR) do método) foi avaliada pela repetibilidade da corrente (n=6) dos analitos em solução. Bons valores de DPR foram encontrados para o benzeno (0,81%), para o tolueno (3,99%) e para o xileno (2,82%). A aplicação do novo método foi através do enriquecimento em amostras reais. A recuperação (exatidão) apresentou excelentes resultados estatísticos em amostras de água subterrânea (B= 100%; T= 99,7% e X= 99,8%) e

solo (B= 99,9%; T= 100% % e X= 99,8%). Não foram observadas interferências significativas para outras espécies (catecol e benzoquinona) possivelmente presentes na análise de cada um dos analitos. Os bons resultados obtidos indicam que o novo nanosensor eletroquímico proposto é adequado para a determinação de BTX em amostras de solo e águas subterrâneas.

Palavras Chaves: BTX; Amostras ambientais; Postos de combustível; Nanotubos de carbono; Óxido de ferro.

PINHEIRO, Helilma de Andréa. **Desenvolvimento de sensor a base nanotubo de carbono e óxido de ferro para determinação de BTX em água subterrânea e solo de postos de combustíveis em São Luís/MA.** 2021. 118 f. Tese de Doutorado em Biotecnologia - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021.

ABSTRACT

Environmental contamination by organic compounds represents serious problems for public health and the environment, especially for groundwater and soil contamination. One of the main problems is contamination by aromatic hydrocarbons. Among the monoaromatic hydrocarbons, known as BTX [benzene (B), toluene (T) and xylenes (X)], B stands out for being the most toxic among BTX, being considered highly carcinogenic, including their derivatives. Monitoring these contaminants in groundwater and soil of great importance. The present work proposes an electrochemical sensor based on iron oxide nanoparticles supported on carboxyl-functionalized multi-wall carbon nanotubes (ECV/Fe₂O₃/MWCNT-COOH) for the determination of B, T and X in soil and groundwater samples from gas stations. The physicochemical properties of Fe₂O₃/MWCNT-COOH were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and X-ray Diffraction (XRD). Using the square wave voltammetry (SWV) technique the ECV/Fe₂O₃/MWCNT-COOH sensor was evaluated from the electroanalytical point of view for BTX analysis. After optimizing the experimental parameters, the following best conditions were found: electrolyte = H₂SO₄ 0.1 mol L⁻¹; pH = 1.0; frequency = 40 mV; amplitude = 20 mV; potential step = 2 mV. Under these optimized conditions, the proposed sensor presented an excellent electroanalytical performance for BTX oxidation and analysis, showing a linear behavior between anode peak currents and analyte concentrations, in the range of 5 to 35 µmol L⁻¹ for benzene, and 20.00 to 53.00 µmol L⁻¹ for toluene and xylenes. Through the standard deviations of the calibration curves the LD were calculated for the analytes (0.78 µmol L⁻¹ for benzene, 5.33 µmol L⁻¹ for toluene and 20.38 µmol L⁻¹ for xylenes). The precision (relative standard deviation (RSD) of the method) was assessed by the repeatability of the analyte current (n = 6) in the solution. Good RSD values were found (0.81% for benzene, 3.99% for toluene and 2.82% for xylene). The application of the new method was carried out through the enrichment in real samples. Recovery (accuracy) showed excellent statistical results in samples of soil (B = 99.9%; T = 100%% and X = 99.8%) and groundwater (B = 100%; T = 99.7% e X = 99.8%). No significant interferences were observed for other species (catechol and benzoquinone) possibly present in the analysis of each of the analytes. The good results indicate

that the proposed new electrochemical nanosensor is suitable for the determination of BTX in soil and groundwater samples.

Keywords: BTX; Environmental samples; Fuel station; Carbon nanotubes; iron oxide.

LISTA DE ABREVIATURAS

ΔE s - Incremento de varredura de potenciais

μA - Microampere

Amp - amplitude de pulso

ANP - Agência Nacional de Petróleo

BQ - Benzoquinona

BTX - Benzeno, Tolueno e Xileno

CC - Catecol

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

COSIP - Código de Segurança contra Incêndio e Pânico

DPR - Desvio Padrão Relativo

DRX - Difração de Raios X

ECV - Eletrodo de carbono vítreo

E_{pa} - Potencial de pico anódico

E_{pc} - Potencial de pico catódico

F - Constante de Faraday (96485 C mol^{-1})

f - frequência

Fe_2O_3 - Óxido de ferro III

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

H_2SO_4 - Ácido sulfúrico

HS - Headspace

I_{pa} - Corrente de pico anódico

I_{pc} - Corrente de pico catódico

LD - Limite de detecção

LQ - Limite de quantificação

MEFS - Sistema de microextração em fase sólida

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MWCNT-COOH - Nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizado com grupo carboxílico

Pt - Platina

RS - Resorcinol

s - Desvio padrão

SEMA - Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Recursos Naturais

SWCNT - Nanotubos (a) parede simples

SWV - voltametria de onda quadrada

TAS - Tanques de armazenamento subterrâneos

USEPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

VC - Voltametria Cíclica

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da molécula de benzeno.....	25
Figura 2 - Representação esquemática da molécula de tolueno.	26
Figura 3 - Representação esquemática da molécula de xileno.	27
Figura 4 - Nanotubos (A) parede simples (SWCNT) e (B) parede múltipla (MWCNT).	33
Figura 5 - Estrutura cristalina da hematita, as esferas vermelhas representam os átomos de ferro e as esferas amarelas os átomos de oxigênio.	35
Figura 6 - Mapa de localização da área de estudo.....	38
Figura 7 - Potenciostato/galvanostato PGSTAT 302 da Metrohm-Autolab, utilizado para as medidas eletroquímicas.	39
Figura 8 - Célula utilizada para a realização das medidas eletroquímicas.	39
Figura 9 - Esquema da modificação do eletrodo de trabalho.	41
Figura 10 - Voltamogramas cíclicos do ECV e ECV/Fe ₂ O ₃ /MWCNT-COOH obtidos na presença de 1×10^{-3} mol L ⁻¹ de K ₃ [Fe(CN) ₆].	42
Figura 11 - Imagens obtidas por MEV do (A) Fe ₂ O ₃ , (B) MWCNT-COOH e do (C) compósito Fe ₂ O ₃ /MWCNT COOH.....	47
Figura 12 - Espectros de FTIR das amostras de Fe ₂ O ₃ , MWCNT-COOH e Fe ₂ O ₃ /MWCNT-COOH.....	48
Figura 13 - Difratogramas das amostras dos MWCNT-COOH, Fe ₂ O ₃ e Fe ₂ O ₃ / MWCNT-COOH.....	50
Figura 14 - Voltamogramas cíclicos obtidos em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ para o ECV/Fe ₂ O ₃ /MWCNT-COOH preparado em diferentes razões mássicas. Velocidade de varredura: 0,03 V s ⁻¹	51
Figura 15 - Voltamograma cíclicos para o ECV sem modificação (linha preta) e ECV/Fe ₂ O ₃ /MWCNT-COOH (linha vermelha) em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	52
Figura 16 - Correntes de pico e potencias de pico do processo redox do Fe ₂ O ₃ em função do pH do meio.	54
Figura 17 - Voltamogramas cíclicos do ECV/Fe ₂ O ₃ /MWCNT-COOH em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 molL ⁻¹ em diferentes velocidades de varredura (0,01 a 0,1 V s ⁻¹). (B) Correntes de pico versus a velocidade de varredura. (C) Correntes de pico versus a raiz quadrada da velocidade de varredura.	55
Figura 18 - Voltamogramas cíclicos obtidos com diferentes eletrodos na presença de 1,4 mmol L ⁻¹ de (A) benzeno (B) tolueno e (C) xilenos.....	57

- Figura 19** - Voltamogramas cíclicos de ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNT-COOH}$ em H_2SO_4 0,5 M (pH 1,0) contendo (A) $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ benzeno, (B) Tolueno e (C) xilenos a diferentes velocidades de varredura. Inserção: Gráfico da corrente de pico anódico de BTX em relação à raiz quadrada da velocidade de varredura..... 59
- Figura 20** - Gráfico da relação entre a variação de pH vs. E_{pa} (♦) e pH vs. I_{pa} (♦), em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de benzeno (A), tolueno (B) e xilenos (C)..... 61
- Figura 21** - I_p vs. frequência para o (A) benzeno (B) tolueno e (C) xilenos em meio de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1,0) sobre o ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNT-COOH}$. Amplitude 0,05 V. 63
- Figura 22** - Voltamogramas de onda quadrada do ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNT-COOH}$ com os parâmetros otimizados para as seguintes concentrações de benzeno em $\mu\text{mol L}^{-1}$: 5,0; 10,0; 17,5; 25,0; 27,5; 30,0; 35,0. Inserção: dependência linear do pico de corrente com a concentração de benzeno. 65
- Figura 23** - Voltamogramas de onda quadrada do ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNT-COOH}$ com os parâmetros otimizados para as seguintes concentrações de tolueno em $\mu\text{mol L}^{-1}$: 20,00; 23,85; 27,77; 35,67; 39,67; 43,52 e 53,00. Inserção: dependência linear do pico de corrente com a concentração de tolueno. 66
- Figura 24** - Voltamogramas de onda quadrada do ECV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNT-COOH}$ com os parâmetros otimizados para as seguintes concentrações de xileno em $\mu\text{mol L}^{-1}$: 20,00; 23,85; 27,77; 35,67; 39,67; 43,52 e 53,00. Inserção: dependência linear do pico de corrente com a concentração de xilenos..... 67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentração máxima permitida dos BTX em água para consumo humano em diferentes países (valores em $\mu\text{g L}^{-1}$).....	24
Tabela 2 - Dados dos espectros de FTIR extraídos da Figura 8, para as amostras de Fe_2O_3 , MWCNT-COOH.	49
Tabela 3 - Influência da concentração da solução H_2SO_4 (pH 1) sobre as correntes de pico anódica, obtidas em concentrações de $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ benzeno, Tolueno e xilenos. $\text{Amp} = 0,02\text{V}$; $fz = 40\text{Hz}$ e $E_s = 0,002 \text{ V}$	60
Tabela 4 - Otimizações dos parâmetros da técnica de SWV para a oxidação de BTX sobre o eletrodo de ECV/ Fe_2O_3 /MWCNT-COOH.	64
Tabela 5 - Parâmetros analíticos obtidos a partir da regressão linear das curvas analíticas para os BTX, obtidas em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. $\text{Amp} = 0,02 \text{ V}$, $fz = 40 \text{ Hz}$ e $E_s = 0,002 \text{ V}$	68
Tabela 6 - Porcentagem de interferência (%) da variação da concentração da solução RS-CC-PI-K-Mg com a corrente de pico (I_p) do BTX.	69
Tabela 7 - Avaliação da repetibilidade de medidas obtidas com ECV/ Fe_2O_3 /MWCNT-COOH imerso em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, de H_2SO_4 (pH 1,0) contendo $35 \mu\text{mol L}^{-1}$ de benzeno e $53 \mu\text{mol L}^{-1}$ de tolueno e xilenos. Medidas conduzidas sob condições experimentais e operacionais otimizadas.....	70
Tabela 8 - Avaliação da repetibilidade do preparo do ECV/ Fe_2O_3 /MWCNT-COOH. Medidas obtidas em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 (pH 1,0) contendo $35 \mu\text{mol L}^{-1}$ de benzeno e $53 \mu\text{mol L}^{-1}$ de tolueno e xilenos. Medidas conduzidas sob condições experimentais e operacionais otimizada.	71
Tabela 12 - Figuras de mérito determinadas na validação do sensor proposto.	72
Tabela 9 - Parâmetros analíticos obtidos para determinação eletroanalítica de BTX usando diferentes superfícies eletródicas.....	73
Tabela 10 - Determinação dos níveis de benzeno, tolueno e xilenos em amostras de água subterrânea (mol/L) ($n=3$) pelo método de SWV.....	74
Tabela 11 - Determinação dos níveis de benzeno, tolueno e xilenos em amostras de solo (mol / L) ($n = 3$) pelo método de SWV.....	75

SUMÁRIO

RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xiii
LISTA DE FIGURAS	xv
LISTA DE TABELAS	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	21
1.1 OBJETIVO GERAL.....	22
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1 OS BTX.....	23
2.1.1 Benzeno.....	25
2.1.2 Tolueno	26
2.1.3 Xileno	27
2.2 CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E DO SOLO POR COMBUSTÍVEIS.....	27
2.3 MÉTODOS EMPREGADOS NA ANÁLISE DE BTX	28
2.4 MÉTODOS ELETROANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO BTX.....	30
2.5 NANOTUBOS DE CARBONO E ÓXIDO DE FERRO	32
2.6 NANOTUBOS DE CARBONO.....	32
2.7 ÓXIDO DE FERRO	34
3. METODOLOGIA.....	37
3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES.....	37
3.2 DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	37
3.3 INSTRUMENTAÇÃO	38
3.4 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO	40
3.5 PREPARO DO NANOCOMPÓSITO A BASE DE Fe ₂ O ₃ /MWCNT-COOH.....	40
3.6 MODIFICAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO E MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	40
3.7 AVALIAÇÃO DA ÁREA ELETROQUIMICAMENTE ATIVA.....	41
3.8 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO Fe ₂ O ₃ , MWCNT-COOH E DO NANOCOMPÓSITO Fe ₂ O ₃ /MWCNT-COOH	42

3.9	COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO ECV, ECV/Fe ₂ O ₃ , ECV/MWCNT-COOH E ECV/Fe ₂ O ₃ /MWCNT-COOH NA PRESENÇA DE BENZENO, TOLUENO E XILENOS	43
3.10	ESTUDO VOLTAMÉTRICO DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO O BENZENO, TOLUENO E XILENOS.....	43
3.11	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS E OPERACIONAIS DO SISTEMA ELETROQUÍMICO	43
3.12	PARÂMETROS EXPERIMENTAIS	43
3.13	PARÂMETROS OPERACIONAIS.....	44
3.14	CURVA ANALÍTICA DO SENSOR PARA A DETERMINAÇÃO DE BENZENO, TOLUENO E XILENOS.....	44
3.15	ESTUDO DE INTERFERENTES	44
3.16	AVALIAÇÃO DA PRECISÃO DAS MEDIDAS E ESTABILIDADE DO SENSOR	45
3.17	DETERMINAÇÃO DE BTX EM AMOSTRAS REAIS DE ÁGUA E DE SOLO	45
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS NANOMATERIAIS.....	46
4.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	46
4.1.2	Espectroscopia de Infravermelho	48
4.1.3	Difração de raios X.....	49
4.2	COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO SENSOR Fe ₂ O ₃ /MWCNT-COOH .	51
4.2.1	Caracterização Eletroquímica.....	51
4.2.1.1	Efeito da razão mássica do Fe ₂ O ₃ /MWCNT-COOH na resposta eletroquímica.....	51
4.2.1.2	Resposta voltamétrica do ECV/Fe ₂ O ₃ /MWCNT-COOH.....	52
4.2.2	Influência do pH na resposta eletroquímica	53
4.2.3	Estudo da velocidade de varredura	54
4.3	RESPOSTA ELETROANALÍTICA DOS SENSORES PARA OS ANALITOS	56
4.4	OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS.....	58
4.5	EFEITO DA VELOCIDADE DE VARREDURA NA RESPOSTA VOLTAMÉTRICA DE BTX.....	58
4.5.1	Estudo da Concentração do Eletrólito Suporte pela Técnica SWV.....	60
4.5.2	Estudo do pH do Eletrólito Suporte.....	60
4.5.3	Efeito da variação da frequência.....	62
4.5.4	Outros parâmetros analisados.....	64
4.6	CURVA ANALÍTICA PARA OS BTX.....	64

4.7	ESTUDO DE INTERFERÊNCIA.....	68
4.8	AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS ESTATÍSTICOS E ANALÍTICOS	69
4.9	VALIDAÇÃO DO SENSOR PROPOSTO E CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O ECV/Fe ₂ O ₃ /MWCNT-COOH.....	71
4.10	COMPARAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO COM A LITERATURA E NORMA VIGENTE.....	72
4.11	APLICAÇÃO DA METODOLOGIA PROPOSTA PARA A DETERMINAÇÃO DE BTX EM AMOSTRAS REAIS.....	73
5.	CONCLUSÃO.....	77
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78