



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM NANOPARTÍCULAS  
DE HEMATITA PARA A DETERMINAÇÃO DE HIDROQUINONA E CATECOL EM  
MEIO AQUOSO**

**THAÍS SOUZA ALEXANDRE**

João Pessoa – PB

2019

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

**THAÍS SOUZA ALEXANDRE**

**ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM NANOPARTÍCULAS  
DE HEMATITA PARA A DETERMINAÇÃO DE HIDROQUINONA E CATECOL EM  
MEIO AQUOSO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à coordenação de Química Industrial da Universidade Federal da Paraíba como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Sherlan G. Lemos

João Pessoa – PB

2019

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

A366e Alexandre, Thais Souza.

Eletrodo de pasta de carbono modificado com nanopartículas de hematita para a determinação de hidroquinona e catecol em meio aquoso / Thais Souza Alexandre. - João Pessoa, 2019.  
46 f.

Orientação: Sherlan Guimarães Lemos.  
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. hematita. 2. eletrodo modificado. I. Guimarães Lemos, Sherlan. II. Título.

UFPB/BC



## ATA DE DEFESA PÚBLICA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Aos 27 dias(s) do mês de setembro de 2019, às 14h00min foi realizada, na Sala de Reuniões do DECA, do Centro de Tecnologia - CT, a defesa pública do TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO TCC, da discente THAIS SOUZA ALEXANDRE, mat. nº 11426718, cujo projeto de pesquisa intitula-se: "ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM NANOPARTÍCULAS DE HEMATITA PARA A DETERMINAÇÃO DE HIDROQUINONA E CATECOL EM MEIO AQUOSO".

A Banca Examinadora foi constituída pelo orientador, Prof. Dr. SHERLAN GUTMARÃES LEMOS, Prof. Dr. RAUL ROSENHAIM e Prof. Dr. SÓFACLES FIGUEIREDO C. SOARES, que emitiu o seguinte parecer:

Orientador (a): Prof. Dr. SHERLAN GUTMARÃES LEMOS

Nota: 10,0

1º Avaliador (a): Prof. Dr. RAUL ROSENHAIM

Nota: 10,0

2º Avaliador (a): Dr. SÓFACLES FIGUEIREDO C. SOARES

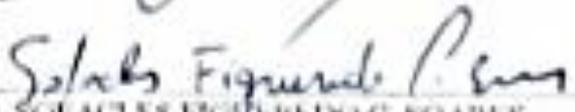
Nota: 10,0

Foi aprovado com média GERAL \_\_\_\_\_

Eu, Prof. Dr. SHERLAN GUTMARÃES LEMOS, orientador do TRABALHO FINAL DE CURSO, lavrei a presente ata que segue por mim assinada e pelos demais membros da Banca Examinadora.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. SHERLAN GUTMARÃES LEMOS

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. RAUL ROSENHAIM

  
\_\_\_\_\_  
Dr. SÓFACLES FIGUEIREDO C. SOARES

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida.

Ao meu companheiro de vida, João Victor, pela compreensão, carinho e por ter me presenteado com um dos presentes mais divinos, nosso filho.

Ao meu orientador, Sherlan Guimarães Lemos, pelo estímulo, paciência, e por compartilhar sua sabedoria, o seu tempo e sua experiência, minha sincera gratidão.

A todos os amigos do curso e de vida no qual essa experiência em João Pessoa me proporcionou, Amanda, Pedro, Fernanda, Milana, Mirele, Katiúscia, Débora Elaine, Akasya e Tanayhã, aos momentos e amizade.

Aos mestres que direta ou indiretamente participaram da minha formação e aos que também contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho, o meu eterno agradecimento.

## RESUMO

Devido à baixa degradação e alta toxicidade, os isômeros benzenodióis hidroquinona e catecol são considerados poluentes ambientais tanto pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), como pela União Europeia (EU), sendo encontrados principalmente em efluentes de indústrias têxteis, farmacêuticas e químicas. Neste contexto, devido às habilidades dos óxidos de ferro em atuarem como bons adsorventes ou catalisadores, sua utilização em estudos eletrocatalíticos pode viabilizar a confecção de eletrodos, contribuindo assim com um resultado positivo frente as necessidades de monitoramento de contaminantes emergentes como catecol e hidroquinona. Neste trabalho foram confeccionados eletrodos de pasta de carbono modificados (EPCM) com nanopartículas de hematita em razões de 5%, 10% e 20% (m.m<sup>-1</sup>). Inicialmente, todos os EPCM foram eletroquimicamente caracterizados pelas técnicas de voltametria e espectroscopia de impedância empregando a sonda redox [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>-3/-4</sup>, bem como os analitos hidroquinona e catecol. Os EPCM mostraram atividade eletroquímica e estabilidade mecânica nos sistemas investigados, de forma a tornarem o processo redox dos sistemas investigados mais reversíveis e facilitarem a transferência eletrônica na superfície do eletrodo. Por fim, foi avaliada a capacidade eletroanalítica do EPCM com 5% (m.m<sup>-1</sup>) de hematita para hidroquinona e catecol em meio aquoso. A curva analítica obtida dos estudos feitos nos dois contaminantes apresentou dois intervalos lineares: i) de 0,1 µmol L<sup>-1</sup> a 2 µmol L<sup>-1</sup>, e ii) 2,5 µmol L<sup>-1</sup> a 5 µmol L<sup>-1</sup>, com limites de detecção e quantificação de 0,05 µmol L<sup>-1</sup> e 0,16 µmol L<sup>-1</sup> para catecol, e 0,07 µmol L<sup>-1</sup> e 0,22 µmol L<sup>-1</sup> para hidroquinona, respectivamente. O eletrodo mostrou ser um bom sensor eletroquímico para a detecção dos dois contaminantes orgânicos, mas apenas na análise de um dos isômeros na ausência do outro, dada a baixa seletividade do sensor para a determinação simultânea nas condições estudadas.

Palavras-chave: hematita, eletrodo modificado, eletrocatalise, catecol, hidroquinona.

## ABSTRACT

Due to their low degradation and high toxicity, the benzenediol isomers hydroquinone and catechol are considered environmental pollutants by both the United States Environmental Protection Agency (USEPA) and the European Union (EU), mainly found in wastewater from textile, pharmaceutical and chemical industries. In this context, due to the ability of iron oxides to act as good adsorbents or catalysts, its use in electrocatalytic studies may enable the making of electrodes, thus contributing to a positive outcome against the needs of monitoring emerging contaminants such as catechol and hydroquinone. In this work, modified carbon paste electrodes (MCPE) were obtained with hematite nanoparticles in ratios of 5%, 10% and 20% (m.m<sup>-1</sup>). Initially, all MPCE were electrochemically characterized by voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy techniques using the redox probe [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>-3/-4</sup>, as well as hydroquinone and catechol. The MPCE showed electrochemical activity and mechanical stability in the investigated systems, besides making the redox process of the investigated systems more reversible and facilitating electron transfer on the electrode surface. Finally, the electroanalytical capacity of the MPCE with 5% (m.m<sup>-1</sup>) of hematite for hydroquinone and catechol in aqueous medium was evaluated. The analytical curves obtained from studies on both contaminants presented two linear ranges: i) from 0.1 μmol L<sup>-1</sup> to 2 μmol L<sup>-1</sup>, and ii) 2.5 μmol L<sup>-1</sup> to 5 μmol L<sup>-1</sup>, with detection and quantification limits of 0,05 μmol L<sup>-1</sup> and 0,16 μmol L<sup>-1</sup> for catechol, and 0,07 μmol L<sup>-1</sup> and 0,22 μmol L<sup>-1</sup> for hydroquinone, respectively. The electrode proved to be a sensitive electrochemical sensor for detecting the two organic contaminants, but enabling only the analysis of one of the isomers in the absence of the other, given the low sensor selectivity for simultaneous determination under the studied conditions.

Keywords: Hematite, modified electrode, electrocatalysis, catechol, hydroquinone.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 Estrutura cristalina da hematita.....   | 13 |
| Figura 2-Mecanismo de adsorção da hidroquinona na hematita em pH 7 .....   | 16 |
| Figura 3- Reação do catecol na hematita.....   | 17 |
| Figura 4-Voltamograma representativo de um processo de oxidação/redução .....  | 18 |
| Figura 5-Representação da voltametria de pulso diferencial .....   | 19 |
| Figura 6-Representação da VOQ.....   | 20 |
| Figura 7-Espectro de impedância eletroquímica do tipo Nyquist.....   | 22 |
| Figura 8-Estrutura molecular do catecol.....   | 23 |
| Figura 9-Estrutura molecular da hidroquinona .....   | 24 |
| Figura 10- Esquema de confecção de eletrodos de pasta de carbono .....   | 26 |
| Figura 11-Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono sem e com modificação em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> e K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] + K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] 1 x 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> em pH 7. ....   | 28 |
| Figura 12-Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono sem e com modificação em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> e catecol 1 x 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> em pH 7. ....   | 29 |
| Figura 13-Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono sem e com modificação em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> e hidroquinona 1 x 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> em pH 7.....   | 29 |
| Figura 14- Diagrama de Nyquist em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> e K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] + K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] 1x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> em pH 7 .....   | 31 |
| Figura 15- Diagrama de Nyquist em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> e CC 1x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> em pH 7...31   |    |
| Figura 16-Diagrama de Nyquist em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> e HQ 1x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> em pH 7....32   |    |
| Figura 17- Voltamogramas de pulso diferencial de PC e eletrodos modificados em: (a) K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] + K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] 1x10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> + KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> em pH 7, (b) hidroquinona 1x10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> + KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , em pH 7 e (c) catecol 1x10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> + KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> em pH 7 ..... | 33 |
| Figura 18-Voltamogramas de onda quadrada de PC e eletrodos modificados em: (a) K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] + K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] 1x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> + KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> em pH 7, (b) hidroquinona 1x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> + KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , em pH 7 e (c) catecol 1x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> + KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> em pH 7.....       | 34 |
| Figura 19- (a) Experimento 3 em HQ (b) Experimento 3 em CC.....  | 37 |
| Figura 20-(a) Curva analítica do CC, (b) VOQ do CC com parâmetros otimizados ..38  |    |
| Figura 21-(a) Curva analítica do HQ, (b) VOQ do HQ com parâmetros otimizados. .38  |    |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1-Propriedades e aplicações da hematita .....  | 14 |
| Tabela 2-Proporções dos componentes usados na confecção dos eletrodos .....                             | 25 |
| Tabela 3-Potenciais utilizados nas medidas de EIE .....   | 27 |
| Tabela 4-Potenciais de oxidação e redução do catecol e da hidroquinona com os eletrodos avaliados. .... | 30 |
| Tabela 5-Variáveis usadas no planejamento fatorial .....  | 35 |
| Tabela 6-Coefficientes de contraste para o planejamento fatorial $2^{4-1}$ .....                        | 36 |
| Tabela 7-Resultados dos experimentos em catecol e hidroquinona após o planejamento fatorial .....       | 36 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ag/AgCl- Eletrodo de referência prata/cloreto de prata

CC- Catecol

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente

CPE-Elemento de fase constante

EIE- Espectroscopia de impedância eletroquímica

EPA - Agência de Proteção Ambiental Americana

EPC- Eletrodo de pasta de carbono

Epc- Potencial de pico catódico

Epa- Potencial de pico anódico

EU - União Européia

GUA- Guaiacol

HQ – Hidroquinona

Ipc-Corrente de pico catódico

Ipa- Corrente de pico anódico

LD-Limite de detecção

LQ-Limite de quantificação

( $m \cdot m^{-1}$ ) – relação massa / massa

PC- Pasta de carbono

pNF- 4-nitrofenol

Ret ou Rp - Resistencia de transferência de elétron

Rs-Resistencia da solução

USEPA- United States Environmental Protection Agency

VOQ-Voltametria de onda quadrada

W- Elemento de Warbug

SWV- Square wave voltammetry

$\tau$  - Período

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO .....  | 10 |
| OBJETIVO.....   | 12 |
| OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....   | 12 |
| 2 REFERENCIAL TEÓRICO .....   | 13 |
| 2.1 Hematita .....  | 13 |
| 2.2 Eletrodos de pasta de carbono modificados.....                      | 15 |
| 2.3 Hematita na eletrocatalise .....                                    | 16 |
| 2.4 Técnicas eletroquímicas.....  | 17 |
| 2.4.1 Voltametria cíclica .....   | 17 |
| 2.4.2 Voltametria de pulso diferencial .....                            | 18 |
| 2.4.3 Voltametria de onda quadrada .....                                | 19 |
| 2.4.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica .....                  | 21 |
| 2.5 Contaminantes emergentes .....                                      | 22 |
| 2.5.1 Catecol .....   | 23 |
| 2.5.2 Hidroquinona .....  | 23 |
| 3 METODOLOGIA.....  | 25 |
| 3.1 Instrumentação.....   | 25 |
| 3.2 Procedimento experimental.....                                      | 26 |
| 3.2.1 Materiais e reagentes .....                                       | 26 |
| 3.2.2 Medidas eletroquímicas.....                                       | 26 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....   | 28 |
| 4.1 Caracterização por voltametria cíclica.....                         | 28 |
| 4.2 Caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica ..... | 30 |
| 4.3 Caracterização por voltametria de pulso diferencial.....            | 32 |
| 4.4 Caracterização por voltametria de onda quadrada.....                | 34 |
| 4.5 Planejamento fatorial.....  | 35 |
| 4.6 Levantamento de curva analítica.....                                | 37 |
| 5 CONCLUSÃO.....  | 39 |
| REFERÊNCIAS .....   | 40 |

## 1 INTRODUÇÃO

O acréscimo de contaminantes em águas superficiais e subterrâneas tornou-se um quesito crítico em todo o mundo devido a expansão populacional e a industrialização. É de fundamental importância, portanto, o controle dos efeitos nocivos de contaminantes em prol da busca por melhorias do meio em que vivemos (ZENG et al.,2011; SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2014). Substâncias como catecóis, hidroquinonas, fenóis e resorcinol, estão entre os principais poluentes do meio ambiente pelas agências de proteção ambiental de vários países (TEODOSIO,2015). Hidroquinona e catecol, por sua vez, devido à baixa degradação e alta toxicidade, são considerados poluentes ambientais tanto pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), como pela União Europeia (EU), sendo encontrados principalmente em efluentes de indústrias têxteis, farmacêuticas e químicas (WANG et. al., 2012). Ainda não existe um monitoramento para cada uma dessas substâncias de forma específica, porém no contexto brasileiro, a legislação federal estabelece na Resolução CONAMA nº 430/2011, um limite máximo de lançamento de fenóis totais ( $C_6H_5OH$ ) de  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ , no qual esses contaminantes se enquadram.

Recentemente, nanomateriais têm sido sugeridos como uma eficiente alternativa ecologicamente correta para o tratamento de águas residuais, a partir do ponto de vista de preservação e conservação ambiental (SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2014). Diversos materiais, como as nanomatrizes de carbono e óxido de titânio, já tiveram seus estudos amplamente revisados, porém, nanomateriais baseados em óxidos de ferro necessitam serem estudados com maiores detalhes, que principalmente devido a suas habilidades de atuarem como bons adsorventes ou catalisadores para reações em fase líquida, podem ser empregados na confecção de eletrodos para estudos eletrocatalíticos, de forma a contribuir com uma proposta de identificação e quantificação de contaminantes como catecol e hidroquinona (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA,2013; RADHAKRISHNAN et al., 2015; SENTHIL et al., 2017 apud ABREU,2017). A vasta aplicação desses materiais em processos envolvendo adsorção e catálise com a utilização de nanopartículas, pode ser relacionada às suas propriedades redox e texturais (SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2014; ABREU,2017).

A oxidação por meio de catálise em presença de óxidos de ferro tem numerosas vantagens como, por exemplo, grande seletividade, não fornecer resíduos, serem termoestáveis, conter capacidade de adsorção alta, apresentar baixo valor agregado e, além disso, o catalisador pode ser reciclado, regenerado e reusado devido à possibilidade de isolamento do mesmo, o que ocorre pelo fato de conterem também, propriedades magnéticas (BORGHI,2011; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA,2013).

Dessa forma, ABREU (2017), com intuito de explorar tais materiais para determinação de catecol e hiroquinona, sintetizou, caracterizou e analisou o comportamento de diferentes óxidos de ferro nanoparticulados, almejando selecionar um óxido com maior eficiência eletrocatalítica frente ao catecol e hidroquinona, que foi obtida pela hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) originada via calcinação da goetita a  $350^\circ\text{C}$ . Logo, com base nos resultados obtidos por (ABREU,2017), este trabalho visa determinar baixas concentrações dos mesmos contaminantes a partir da hematita calcinada a  $350^\circ$ .

## **OBJETIVO**

Determinar concentrações micromolares dos contaminantes orgânicos catecol e hidroquinona a partir de eletrodos modificados com nanopartículas do óxido de ferro, Hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) calcinada a  $350^\circ$ .

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Confeccionar eletrodos modificados com proporções de 5%, 10% e 20% ( $\text{m.m}^{-1}$ ) de hematita;
2. Caracterizar os eletrodos modificados com voltametria e espectroscopia de impedância eletroquímica;
3. Estudar o desempenho dos eletrodos modificados, identificando o de melhor resposta;
4. Realizar um planejamento fatorial para a busca dos parâmetros da técnica voltamétrica que proporcionem maior sensibilidade analítica;
5. Aplicar o eletrodo de melhor desempenho e em condições otimizadas na determinação de catecol e hidroquinona, avaliando sua capacidade como sensor eletroquímico em meio aquoso.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Hematita

A hematita,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , no seu estado puro possui a composição de 69,94% de Fe e 30,06% de O. Além de ser amplamente encontrada na natureza, esta pode ser obtida via laboratório por diversas rotas de síntese (NITHY;ARUL,2016):

- oxidação do ferro a temperaturas elevadas;
- oxidação da magnetita a temperaturas moderadas;
- aquecimento de soluções aquosas de cloreto férrico ou de nitrato férrico, mantendo-se baixo o valor de pH e a temperatura elevada;
- transformação lenta da espécie amorfa  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;
- desidratação de minerais hidratados, tais como a goetita ( $\alpha - \text{FeOOH}$ ).

É estável e muitas vezes é a última etapa na transformação de outros óxidos de ferro. Possui a cor avermelhada, de onde se origina o nome (do grego *haima* = sangue). Sua forma estrutural constitui-se de lâminas de octaedros compartilhando arestas, com dois terços dos sítios ocupados por  $\text{Fe}^{3+}$  e o restante arranjado de modo a compor anéis hexagonais de octaedros (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA,2013).

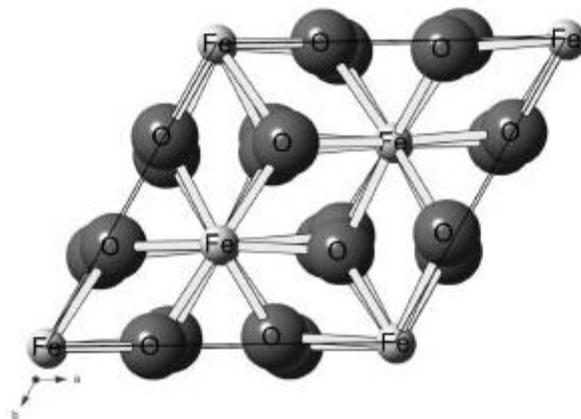


Figura 1 Estrutura cristalina da hematita

Fonte: Oliveira; Fabris; Pereira, (2013)

Uma das principais formas para a obtenção deste óxido é através da calcinação da goetita, ocasionando a perda de água e, por consequência, uma mudança de fase, tendo em vista que alterações na temperatura de calcinação para obtenção da hematita podem acarretar mudanças em suas características texturais (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003; ABREU, 2017). A reação deste processo está descrita na equação (1) abaixo:



Devido às suas propriedades magnéticas, morfológicas, elétricas, físico-químicas e catalíticas, os óxidos de ferro e dentre eles a hematita, são substâncias cientificamente e tecnologicamente interessantes, o que os fazem ser muito estudados, principalmente em eletrocatalise (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; ALVES, 2018). Quando produzidos em escala manométrica, eles têm suas propriedades intensificadas, e por consequência, eletrodos modificados com essas substâncias podem alcançar maior sensibilidade (VOLANTI, 2007; LIMA, 2008). Na tabela 1 podemos observar algumas das propriedades e aplicações da hematita.

Tabela 1-Propriedades e aplicações da hematita

| <b>Óxido de ferro</b> | <b>Características físico-químicas</b>  | <b>Aparência</b>  | <b>Aplicação</b>                                       |
|-----------------------|---|---|--|
| Hematita              | Forma de óxido de ferro altamente estável e também é o produto final de transformação dos óxidos de ferro | Coloração vermelha sangue, ou preta ou verde escuro em faixas granulométricas mais grosseiras | Muito utilizado como pigmento, adsorvente, catalisador |

Fonte: Adaptado de Cornell e Schwertmann (2003)

## 2.2 Eletrodos de pasta de carbono modificados

O primeiro estudo com eletrodo de pasta de carbono (EPC) foi feito em 1958 por ADAMS. Em seguida, o mesmo também publicou outros trabalhos usando técnicas eletroquímicas básicas como a voltametria para caracterizar o EPC (OLSON; ADAMS, 1960; LIMA,2017). A pasta consiste em uma mistura de grafite em pó, de um ou mais modificadores e de um líquido imiscível em soluções aquosas como parafina ou óleo mineral (SHAI DAROVA,2004).

O termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi inserido na Eletroquímica, somente em 1975 por MOSES et. al., para designar eletrodos com substâncias quimicamente ativas e estáticas em sua superfície tendo como objetivo pré-estabelecer e monitorar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução, modificando não só a reatividade como a seletividade do eletrodo base (SOUZA,1997).

Por provocar uma sinergia no sistema e elevar a sensibilidade do mesmo, os eletrodos quimicamente modificados tem atraído notória atenção por atenderem aos desafios da química analítica verde permitindo o monitoramento de processos sem ocasionar impacto ao meio ambiente, uma vez que consiste no desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos descartáveis, com emprego de materiais de baixa toxicidade aplicados a microvolumes de amostra, sendo assim, reduzindo a quantidade tanto de reagentes quanto de amostras (FREIRE,2015). Além disso, eles também oferecem versatilidade, baixo ruído, baixo custo e facilidade na modificação e renovação da superfície. (SVANCARA,1990).

A modificação do eletrodo normalmente confere a estes propriedades físico-químicas do modificador, como por exemplo, reatividade e seletividade, possibilitando o desenvolvimento de sensores com respostas adequadas para inúmeras aplicações, desde análises dos mais variados tipos de amostras tais como ambientais, clínica e industrial, até catálise de reações orgânicas, inorgânicas e transferência de elétrons em moléculas de interesse (MOSES; MURRAY,1975; CARVALHO,2011).

### 2.3 Hematita na eletrocatalise

A maior parte dos estudos publicados sobre óxidos de ferro como adsorventes utilizam magnetita, maghemita, ou hematita com outros materiais, promovendo maior capacidade de adsorção (ENISE,2012; RAIS,2012). A mistura de óxidos de ferro com materiais ricos em carbono, como por exemplo, carbono grafite, carbono vítreo ou grafeno, aumenta a condução de elétrons na superfície do material, assegurando uma melhor performance na etapa de oxidação na eletrocatalise, e por consequência intensificando o sinal de resposta conforme o método empregado (HARRAZ et al., 2016).

A reação da hidroquinona com a hematita na eletrocatalise foi estudada por Stack et al. (2004), onde os autores concluíram que em pH 7 a reação de adsorção da hidroquinona na superfície deste óxido possibilitava a transferência de elétrons, ocasionando a perda de próton do analito e a hidroxila do catalisador (ABREU, 2017). Na Figura 2, podemos ver de forma exemplificada como ocorre o mecanismo de adsorção da hidroquinona em hematita.

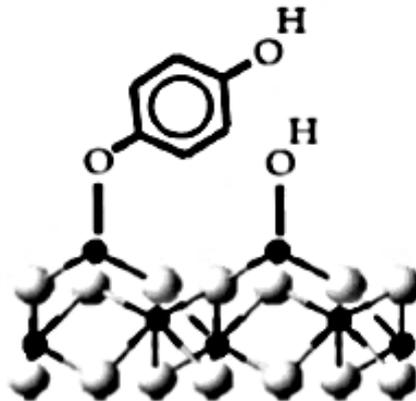


Figura 2-Mecanismo de adsorção da hidroquinona na hematita em pH 7

Fonte: Stack et al. (2004)

A influência dos grupos hidroxilas superficiais na eletrocatalise, foi constatada por Suresh et al. (2013) a partir da elevada sensibilidade na determinação do catecol (CC) com o carbono vítreo modificado com nanopartículas de hematita. Constata-se

que a transferência eletrônica é facilitada devido à formação de hidrogênio entre os grupos hidroxilas na presença do óxido (ABREU, 2017). Tal mecanismo de eletrocatalise pode ser observado na Figura 3.

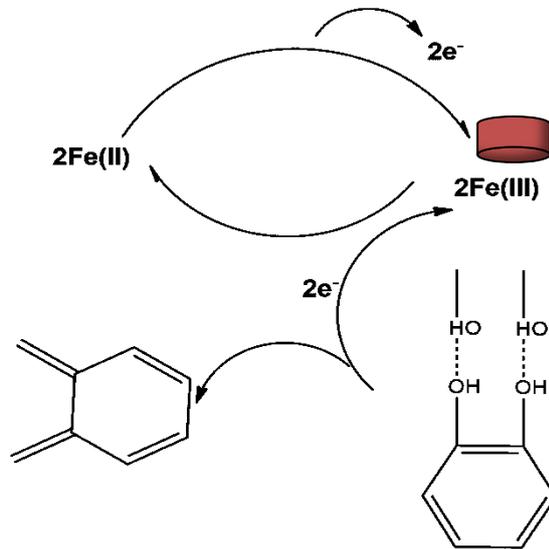


Figura 3- Reação do catecol na hematita

Fonte: Adaptado de Suresh et al., (2013).

## 2.4 Técnicas eletroquímicas

### 2.4.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é utilizada para investigar o comportamento de reações eletroquímicas fornecendo informações qualitativas sobre a termodinâmica dos processos redox envolvidos, possibilitando a identificação de processos de oxidação, redução e adsorção, como também, a avaliação da reversibilidade de processos eletroquímicos a partir da utilização da velocidade de varredura e potenciais iniciais e finais (WANG, 2000; SOUZA et al.,2004; TICIANELLI;GONZALEZ,2013). Tendo em vista os estudos mecanísticos, esta técnica é muito utilizada devido a sua facilidade de aplicação e interpretação (PACHECO et al.,2013).

Na voltametria cíclica, o potencial aplicado ao eletrodo é variado por uma taxa de variação conhecida. Após o potencial final desejado ser atingido, a direção da varredura é invertida para alcançar geralmente o valor inicial, com a mesma velocidade de varredura. A resposta desta medida pode gerar um par de picos (Figura 4), catódicos e anódicos, cujos parâmetros eletroquímicos mais importantes são os potenciais de pico catódico e anódico ( $E_{pc}$  e  $E_{pa}$ ) e as correntes de pico catódico e anódico ( $I_{pc}$  e  $I_{pa}$ ), essenciais para caracterização do processo redox (SKOOG et al., 2002).

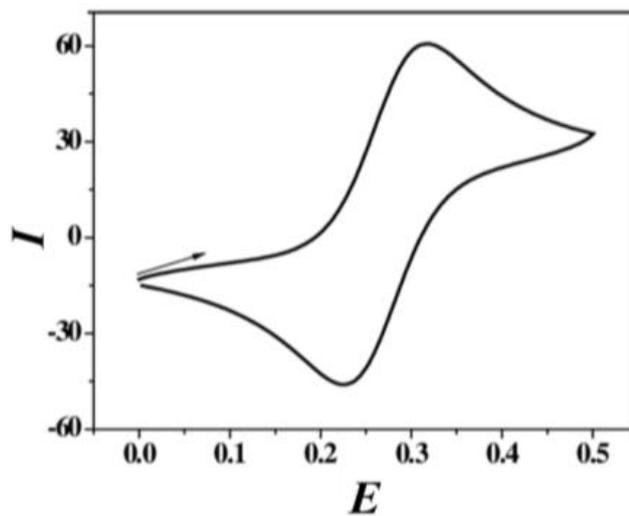


Figura 4-Voltamograma representativo de um processo de oxidação/redução

Fonte: Lima, (2017)

#### 2.4.2 Voltametria de pulso diferencial

A medida da corrente elétrica em função do tempo de aplicação de um determinado pulso de potencial é a base das técnicas de pulso, no qual a largura do pulso e o degrau de potencial atribuído no eletrodo para promover o processo faradaico estão diretamente relacionados com as características da corrente medida (WIGHTMAN et al., 1988)

Na voltametria de pulso diferencial, são aplicados ao eletrodo de trabalho, pulsos de amplitude fixos sobrepostos a uma rampa de potencial crescente. A corrente

é medida duas vezes, uma antes da aplicação do pulso e outra ao final do pulso. A diferença das correntes é registrada versus o potencial aplicado, uma vez que o objetivo de se fazer duas medidas da corrente e trabalhar com a diferença entre elas é a correção da corrente capacitiva, resultando em um voltamograma constituído de picos de corrente de forma gaussiana, cuja área deste pico é diretamente proporcional à concentração do analito, como pode ser observado na figura 5 (PACHECO et al.,2013). Esta técnica é mais sensível que a de pulso normal, por possibilitar a minimização da contribuição da corrente capacitiva no sinal obtido (SOUZA et al.,2004).

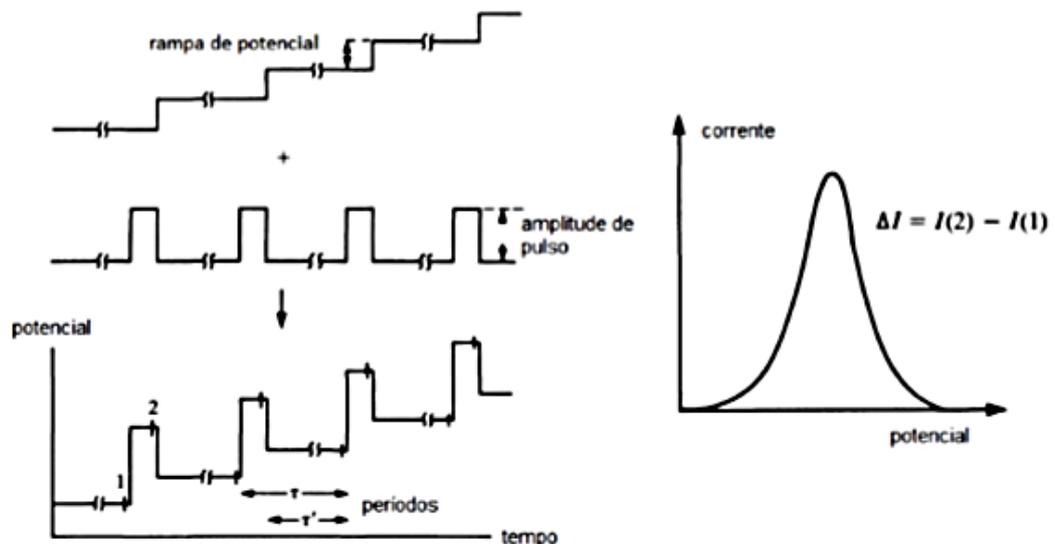


Figura 5-Representação da voltametria de pulso diferencial

Fonte: Pacheco et al. (2013)

### 2.4.3 Voltametria de onda quadrada

É uma das técnicas de voltametria de pulso mais rápidas e sensíveis. A voltametria de onda quadrada (VOQ), do inglês “*Square Wave Voltammetry*” (SWV), têm seus limites de detecção comparados aos das técnicas de cromatografia e espectroscopia (SOUZA et al.,2003). É uma técnica na qual a variação de potencial é realizada a partir de uma onda quadrada simétrica de amplitude  $\Delta E_p$  sobreposta a uma rampa de potencial na forma de escada (*staircase*) caracterizada pela amplitude

$\Delta E$ s, largura e período  $\tau$  aplicada ao eletrodo de trabalho. Ao final dos pulsos direto (A - catódico) e reverso (B - anódico), são medidas as correntes elétricas. O voltamograma resultante compreende a diferença entre estas duas correntes versus a rampa de potencial aplicado (Figura 6) (SKOOG, 2002; SCHOLZ,2010; PACHECO et al.,2013).

Sua maior vantagem é a velocidade de aquisição dos dados. Enquanto na voltametria de pulso diferencial a velocidade de varredura varia de 1 a 10  $\text{mV s}^{-1}$ , na voltametria de onda quadrada esta velocidade varia de 100 a 1000  $\text{mV s}^{-1}$ , reduzindo o tempo de análise de cerca de 3 a 5 minutos para 3 a 10 segundos (PACHECO et al.,2013). Assim como relatado por SOUZA et al. (2004), outra importante vantagem apresentada pela SWV é a ausência da interferência proveniente da corrente capacitiva, o que influencia na melhora da resposta de dados experimentais, possibilita a realização das análises em altas velocidades de varredura e a obtenção de dados mecanísticos semelhantes àqueles obtidos por voltametria cíclica, mas com maior sensibilidade, devido à minimização das correntes capacitivas.

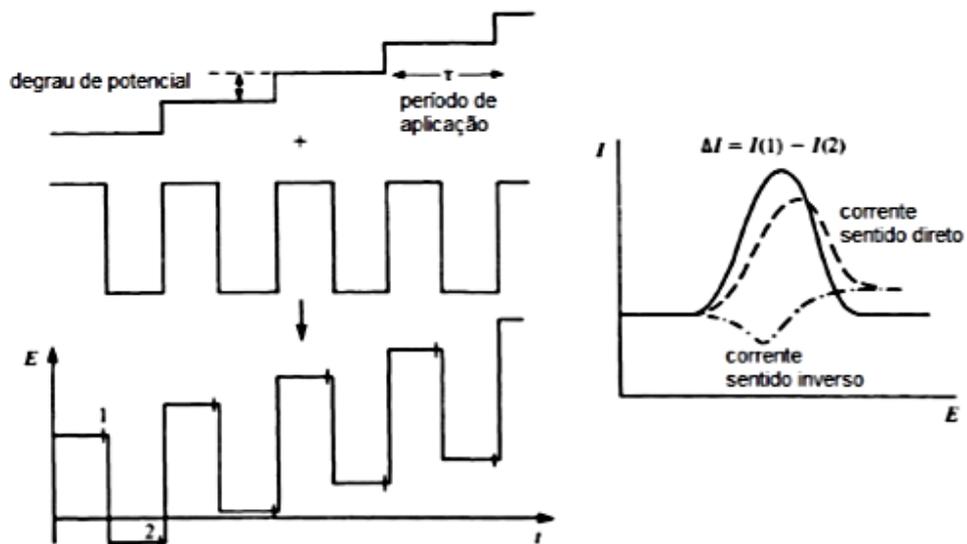


Figura 6-Representação da VOQ

Fonte: Pacheco et al. (2013)

#### 2.4.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) consiste em aplicar um sinal alternado de pequena amplitude a um eletrodo inserido num eletrólito. É uma técnica que possui o conceito básico envolvido em uma interface que pode ser vista como uma combinação de elementos de circuito elétricos passivos, isto é, resistência, capacitância e indutância. Quando uma tensão alternada é aplicada a esses elementos, a corrente resultante é obtida usando a lei de Ohm. De modo que a comparação da perturbação inicial, que ocorre no potencial ( $\Delta E$ ), com a resposta do eletrodo que caracteriza-se como uma corrente ( $\Delta I$ ), porém com uma diferença de fase  $\Phi$  em relação ao sinal aplicado (RIBEIRO; ABRANTES; SOUZA, 2015).

A EIE é frequentemente utilizada na caracterização de eletrodos modificados, por possibilitar a distinção de diferentes processos de condutividade que ocorrem no material. Essas medidas podem originar diversos resultados numéricos, e as combinações gráficas de alguns componentes propiciam a identificação de circuitos equivalentes e seus respectivos elementos, podendo ser utilizado para diferenciar e calcular alguns parâmetros como a resistência do eletrólito, a condutividade iônica, a resistência de transferência eletrônica e a capacitância da dupla camada elétrica (LASIA,1999; LIMA,2017). A Figura 7 apresenta um espectro de impedância eletroquímica, representado na forma de diagrama de Nyquist, e o circuito elétrico equivalente ao espectro (inserção da Figura 7), onde  $R_s$  é a resistência da solução,  $R_p$  é a resistência à transferência de elétrons, CPE é denominado elemento de fase constante e representa a capacitância da dupla camada elétrica formada na superfície do eletrodo, e  $W$  é denominado elemento de Warburg, que seria a representação matemática do processo de difusão linear da espécie redox do seio da solução até a superfície do eletrodo.

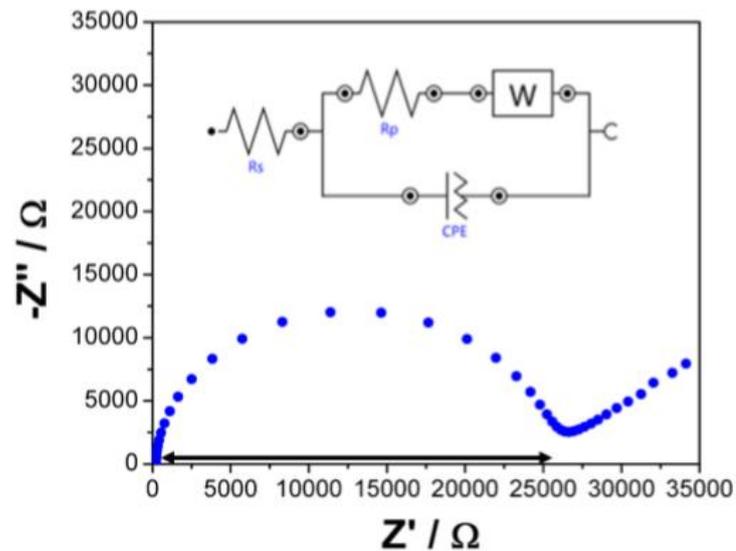


Figura 7-Espectro de impedância eletroquímica do tipo Nyquist.

Fonte: Lima, (2017)

## 2.5 Contaminantes emergentes

Constituem a classe de contaminantes emergentes alguns compostos orgânicos fenólicos como a hidroquinona (HQ), catecol (CC), guaiacol (GUA) e 4-nitrofenol (pNF). Tais compostos surgem em águas naturais, a partir do descarte de efluentes industriais e/ou domésticos e, mesmo em baixas concentrações ( $\text{ng L}^{-1}$  a  $\text{pg L}^{-1}$ ), podendo provocar efeitos nocivos em organismos vivos (FERNANDO et al., 2010). Compreendem essa classe, substâncias que possuem efeitos e destinos (eco)toxicológicos desconhecidos segundo a USEPA – (*United States Environmental Protection Agency*). A USEPA (2014) também relata que, em geral, essas substâncias não estão inclusas em programas de monitoramento, porém no contexto brasileiro, a legislação federal estabelece pelo capítulo II na Resolução CONAMA nº 430/2011, um limite máximo de lançamento de fenóis totais ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) de  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ , no qual hidroquinona e catecol se enquadram.

### 2.5.1 Catecol

O catecol, conhecido também por pirocatequina ou pirocatecol, tem sua estrutura ilustrada na figura 8. É um produto solúvel em água, podendo ser branco ou incolor. Funde-se a 28°C e seu ponto de ebulição é 250°C (TEODOSIO,2015).

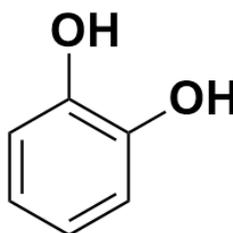


Figura 8-Estrutura molecular do catecol

É utilizado como antisséptico, na fabricação e aplicação de corantes, tintas, estabilizadores leves e antioxidantes, em indústrias de fotografia como reveladores, cosméticos e em indústrias químicas e farmacêuticas (WANG et. al., 2012). Devido seu poder toxicológico, o catecol é considerado pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA) e a União Europeia (UE) um poluente ambiental (AHAMAMADA et. al., 2011).

### 2.5.2 Hidroquinona

A hidroquinona, conhecida também como benzeno-1,4-diol, é uma substância orgânica fenólica de fórmula molecular  $C_6H_4(OH)_2$ . Apresenta-se na forma sólida cristalina na cor, branca, podendo também ser encontrada em tons de cinza ou bege clara, possuindo ponto de fusão entre 173°C e 174°C; é inodora e é solúvel em água, etanol, glicerina, éter e clorofórmio. (PANICO & POWELL, 1994, DOUGLAS, 2007; FERREIRA et al., 2007). Sua fórmula estrutural (Figura 9), possui dois grupos hidroxila ligados a um anel benzênico na posição para.

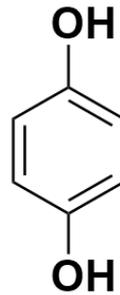


Figura 9-Estrutura molecular da hidroquinona

O descarte da hidroquinona pode ocorrer durante o processo produtivo de antioxidantes, pigmentos, produtos químicos usados em áreas agrícolas, combustível e óleos, como também pode ser encontrada em efluentes da indústria fotográfica e de processamento fotográfico (CANADÁ, 2008).

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Instrumentação

A aquisição dos dados eletroquímicos foi realizada utilizando o potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 101 controlado via software Nova 1.11 em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo um eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl saturado), um auxiliar de platina e como eletrodo de trabalho foram empregados os eletrodos de pasta de carbono com e sem as modificações propostas na Tabela 2.

Foram estudados e testados 4 eletrodos, confeccionados no próprio laboratório (LEQA-UFPB) com e sem a presença do catalisador. Estes estão dispostos na tabela 2 abaixo.

Tabela 2-Proporções dos componentes usados na confecção dos eletrodos

| <b>Eletrodo</b> | <b>Grafite (%)</b> | <b>Óleo Mineral (%)</b> | <b>Hematita (%)</b> |
|-----------------|--------------------|-------------------------|---------------------|
| <b>1</b>        | 70                 | 30                      | -                   |
| <b>2</b>        | 65                 | 30                      | 5                   |
| <b>3</b>        | 60                 | 30                      | 10                  |
| <b>4</b>        | 50                 | 30                      | 20                  |

Fonte: O autor

Em todos os eletrodos, a pasta produzida foi compactada no interior de uma seringa com uma das extremidades ligadas a um fio de cobre utilizado para conexão ao equipamento (Figura 10). O catalisador utilizado para a modificação dos eletrodos foi a hematita anteriormente calcinada a 350°C.

Antes de cada medida, os eletrodos de trabalho tiveram sua superfície renovada e uniformizada por abrasão com uma folha de papel vegetal.



Figura 10- Esquema de confecção de eletrodos de pasta de carbono

Fonte: O Autor

## 3.2 Procedimento experimental

### 3.2.1 Materiais e reagentes

Todos os reagentes químicos utilizados neste trabalho foram adquiridos da Fmaia Gold (cloreto de potássio), Sigma-Aldrich (catecol), Vetec (ferrocianeto de potássio e hidróxido de potássio), Neon (ferricianeto de potássio) e Reagen (hidroquinona), e foram usados como adquiridos. Para a confecção dos eletrodos de pasta de carbono, foram empregados pó de grafite (Sigma-Aldrich) e óleo mineral (Johnson & Johnson). A hematita calcinada a 350° foi originária do trabalho de conclusão de curso de Romário E. L. de Abreu (ABREU, 2017). A água utilizada para preparação das soluções foi a deionizada.

### 3.2.2 Medidas eletroquímicas

Todas as leituras foram realizadas em uma célula eletroquímica com volume total de 10 mL e possibilidade de inserção dos três eletrodos. Como eletrólito-suporte foi empregada uma solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> de pH aproximadamente 7, à temperatura ambiente.

Foram empregadas as seguintes técnicas eletroquímicas: voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial, voltametria de onda quadrada e espectroscopia de impedância eletroquímica. A janela de potencial empregada nas técnicas voltamétricas foi de -0,6 a 1,2 V, escolhida por critério investigativo, que pudesse

evidenciar e comparar os processos eletroquímicos dos analitos em cada eletrodo.

O estudo do comportamento dos eletrodos em ciclo voltamétrico foi realizado em eletrólito-suporte contendo  $K_3[Fe(CN)_6]$   $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> e  $K_4[Fe(CN)_6]$   $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, ou contendo catecol  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, ou contendo hidoquinona  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, com velocidade de varredura de 100 mV s<sup>-1</sup>. Os voltamogramas de onda quadrada foram registrados inicialmente com uma frequência ( $f$ ) de 25 Hz, incremento ( $\Delta E_s$ ) de 5 mV e amplitude de 20 mV. Já os voltamogramas de pulso diferencial foram registrados em uma velocidade de varredura de 10 mV s<sup>-1</sup>, amplitude de pulso de 25 mV, e tempo de pulso de 0,05 s.

Os fenômenos que ocorrem na superfície dos EPCs foram analisados por espectroscopia de impedância eletroquímica. As medidas também foram realizadas em solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito-suporte e os potenciais de pico foram obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos, os quais estão listados na Tabela 3.

Tabela 3-Potenciais utilizados nas medidas de EIE

| <b>Eletrodos</b> | <b>HQ</b>        | <b>CC</b>        | <b>K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] + K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]</b> |
|------------------|------------------|------------------|--|
|                  | $\Delta E_s$ (V) | $\Delta E_s$ (V) | $\Delta E_s$ (V)   |
| EPC              | 0,520            | 0,573            | 0,395  |
| H5%              | 0,510            | 0,564            | 0,425  |
| H10%             | 0,502            | 0,550            | 0,434  |
| H20%             | 0,500            | 0,547            | 0,500  |

Fonte: O Autor

Para o levantamento da curva analítica, foi feito um planejamento fatorial visando as melhores condições em termos de intensidade de corrente para os sistemas, catecol e hidroquinona.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização por voltametria cíclica

As figuras 11, 12 e 13 apresentam os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono sem e com modificação com as nanopartículas de óxido de ferro obtidos em soluções contendo o par redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ , catecol e hidroquinona, respectivamente.

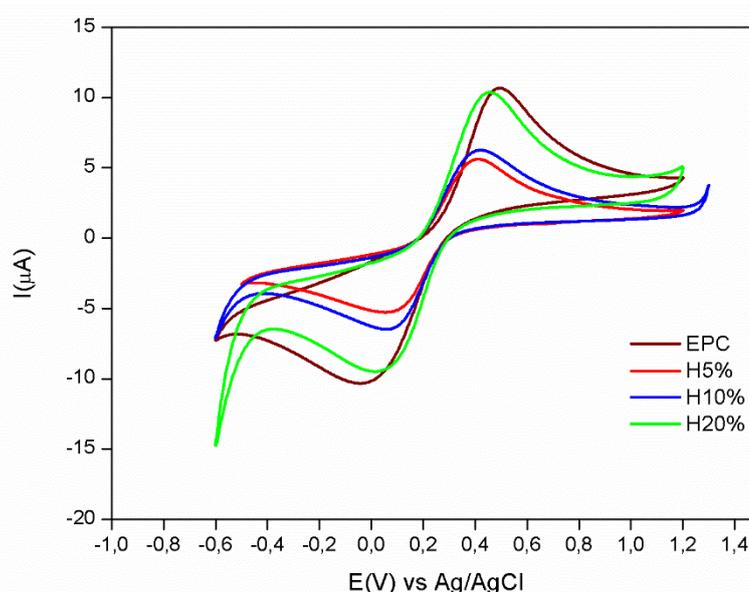


Figura 11-Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono sem e com modificação em  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em pH 7.

Como pode ser observado, a diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico é maior quando se emprega o eletrodo de pasta de carbono, levando a uma diminuição da reversibilidade da reação. Porém, a adição de hematita leva a uma diminuição da diferença entre os potenciais de pico, tornando a reação mais reversível, principalmente se levarmos em consideração as composições de 5% e 10% ( $\text{m.m}^{-1}$ ). De maneira geral, os eletrodos com 5% e 10% ( $\text{m.m}^{-1}$ ) tem comportamento parecido, enquanto o de 20% se assemelha ao de pasta de carbono, tendo como critério avaliativo apenas os potenciais de pico e a intensidade de corrente de pico. Assim, observa-se que os eletrodos de 5% e 10% necessitam de menor energia para as reações redox acontecerem, mas a diminuição de intensidade de

corrente pode indicar um aumento da resistência da pasta modificada dada pela presença do óxido, o que pode ser uma característica do óxido estudado.

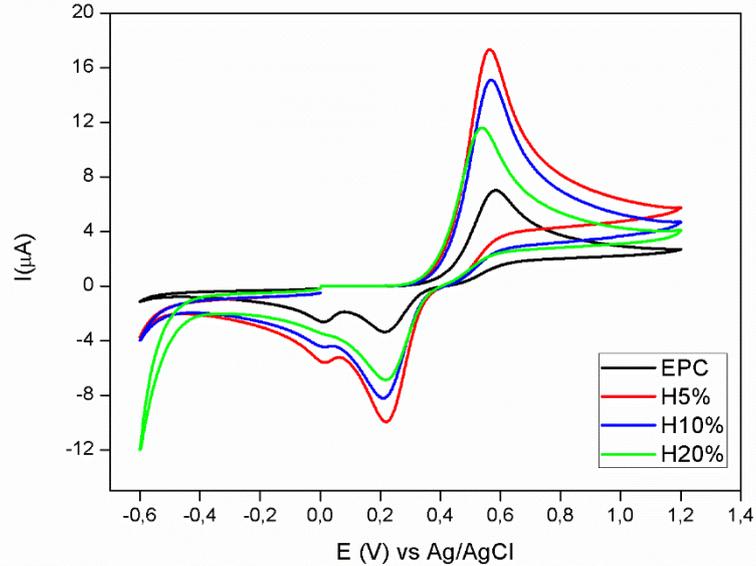


Figura 12-Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono sem e com modificação em KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e catecol  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em pH 7.

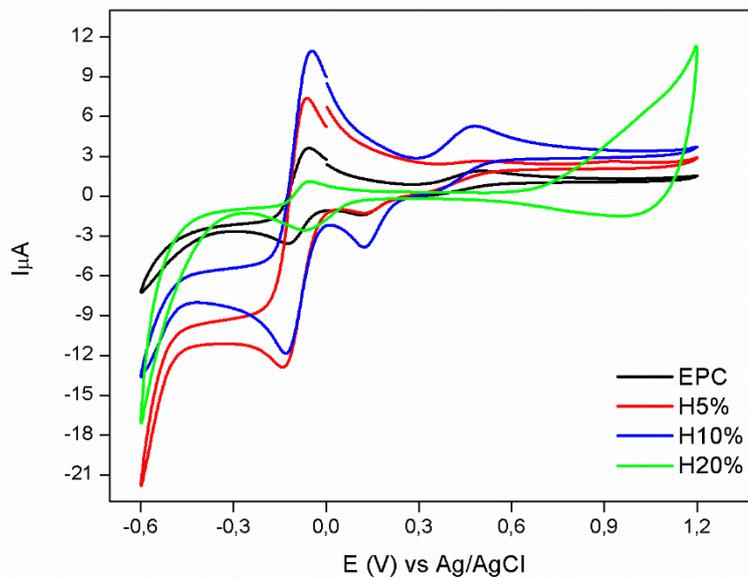


Figura 13-Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono sem e com modificação em KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e hidroquinona  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em pH 7.

Levando em consideração os resultados obtidos nas figuras 12 e 13 com as análises feitas em presença de catecol e hidroquinona, respectivamente, é possível observar um resultado diferente do sistema anterior. No qual o EPC modificado que apresenta um sistema mais reversível é o de 20% (m.m<sup>-1</sup>) de hematita. Os picos de oxidação e redução do sistema em catecol e hidroquinona estão dispostos na tabela 4 abaixo:

Tabela 4- Potenciais de oxidação e redução do catecol e da hidroquinona com os eletrodos avaliados.

| Eletrodos | Hidroquinona             |                          |              | Catecol                  |                          |              |
|-----------|--------------------------|--------------------------|--------------|--------------------------|--------------------------|--------------|
|           | <i>E<sub>o</sub></i> (V) | <i>E<sub>r</sub></i> (V) | $\Delta E_p$ | <i>E<sub>o</sub></i> (V) | <i>E<sub>r</sub></i> (V) | $\Delta E_p$ |
| EPC       | 0,513                    | 0,109                    | 0,404        | 0,593                    | 0,215                    | 0,378        |
| H5%       | 0,505                    | 0,092                    | 0,413        | 0,534                    | 0,227                    | 0,307        |
| H10%      | 0,505                    | 0,090                    | 0,415        | 0,567                    | 0,217                    | 0,349        |
| H20%      | 0,268                    | -0,046                   | 0,314        | 0,537                    | 0,222                    | 0,315        |

Fonte: O Autor

#### 4.2 Caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica

Um dos dados que pode se obter através das medidas de impedância é a resistência à transferência eletrônica ( $R_{et}$ ), além de apresentar também informações quanto aos mecanismos que controlam a cinética de transferência de elétron, resultantes de processos redox que acontecem na superfície do eletrodo (ZHENG 2013). Segundo (LASIA, 1999), quanto maior o semicírculo na representação de Nyquist do espectro de impedância eletroquímica, maior será a resistência à transferência de elétron, de forma que o sistema será menos favorável à oxidação/redução. Todas as modificações feitas na pasta de carbono tornaram mais favorável a transferência eletrônica pela presença das nanopartículas de hematita. Isso pode ser observado nas figuras 14, 15 e 16.

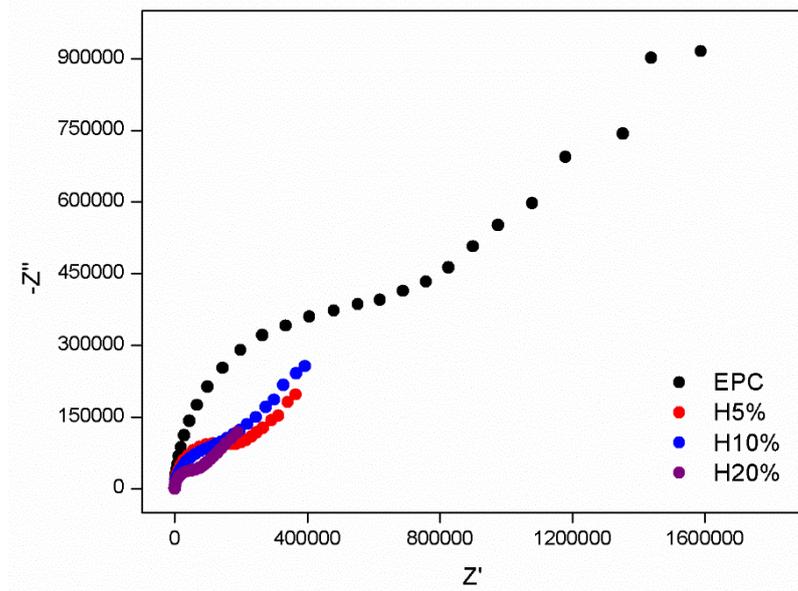


Figura 14- Diagrama de Nyquist em KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em pH 7

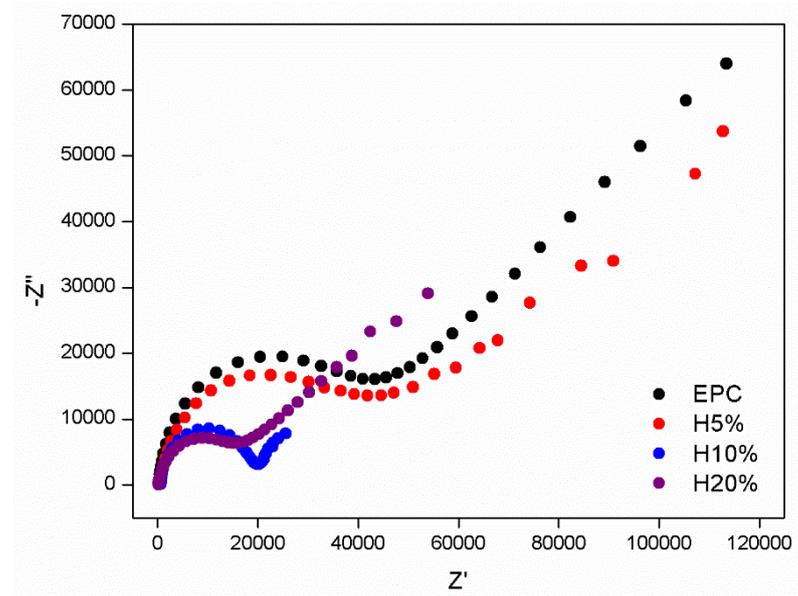


Figura 15- Diagrama de Nyquist em KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e CC  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em pH 7

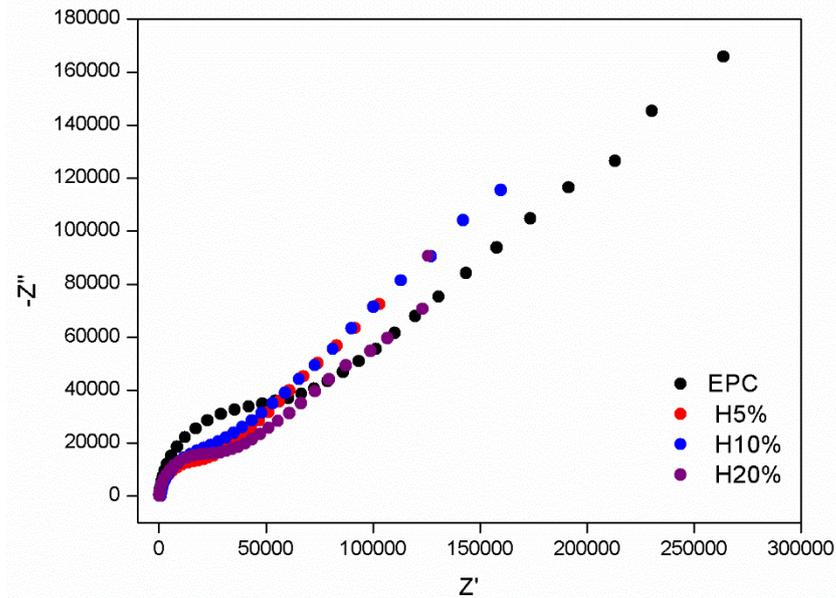


Figura 16-Diagrama de Nyquist em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e HQ 1x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> em pH 7

Na figura 14, assim como na figura 15 observa-se que o eletrodo com menor resistência à transferência de elétron na oxidação de ferrocianeto e catecol é o eletrodo com 20% de hematita. Para as oxidações em hidroquinona (Figura 16), os eletrodos com menor resistência são os eletrodos com 20% e 5%.

### 4.3 Caracterização por voltametria de pulso diferencial

Com o intuito de analisar a oxidação dos eletrodos em relação ao CC, HQ e  $K_3[Fe(CN)_6] + K_4[Fe(CN)_6]$ , foi realizado um estudo com EPC e EPC modificados através dos voltamogramas de pulso diferencial. Os resultados encontram-se na Figura 17.

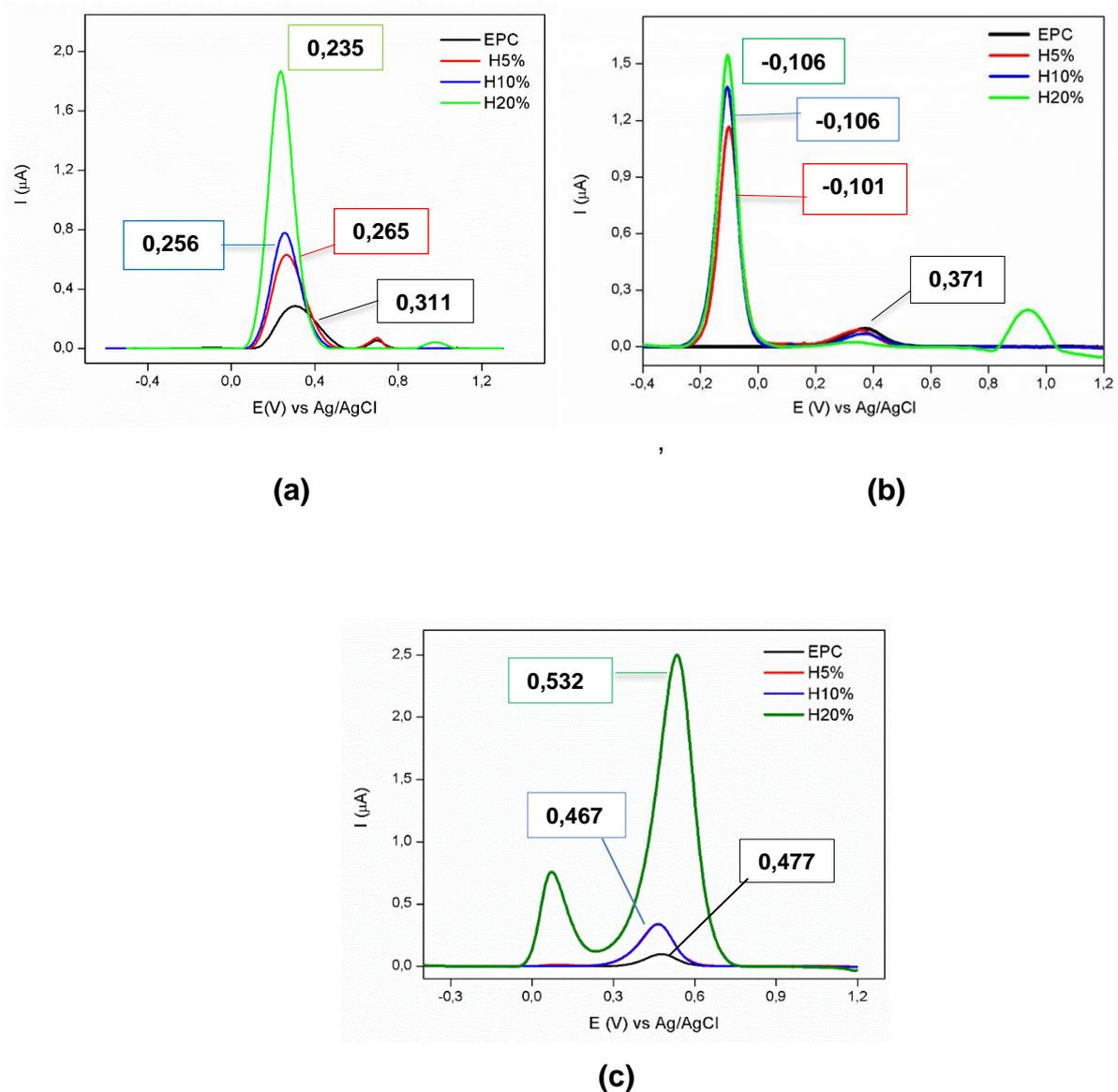


Figura 17- Voltamogramas de pulso diferencial de PC e eletrodos modificados em: (a)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + \text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 7, (b) hidroquinona  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + \text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , em pH 7 e (c) catecol  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} + \text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 7

A partir deste estudo comparativo, os eletrodos modificados com hematita apresentam picos de oxidação maiores nos três sistemas, tanto para catecol e hidroquinona, quanto para  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ , implicando que suas reações ocorrem em potenciais mais baixos, de forma que o catalisador produz um sensor mais eficiente por necessitar de menos energia para que a reação ocorra.

#### 4.4 Caracterização por voltmetria de onda quadrada

Os voltamogramas obtidos na voltmetria de onda quadrada revelaram a alta sensibilidade dos eletrodos modificados com hematita nos três sistemas propostos, principalmente nos analitos de interesse, com maior desempenho do eletrodo com 5% ( $\text{m.m}^{-1}$ ) de hematita. Este mostrou correntes de pico mais intensas frente aos outros eletrodos com potenciais de pico também satisfatórios. Os resultados estão apresentados na figura 18.

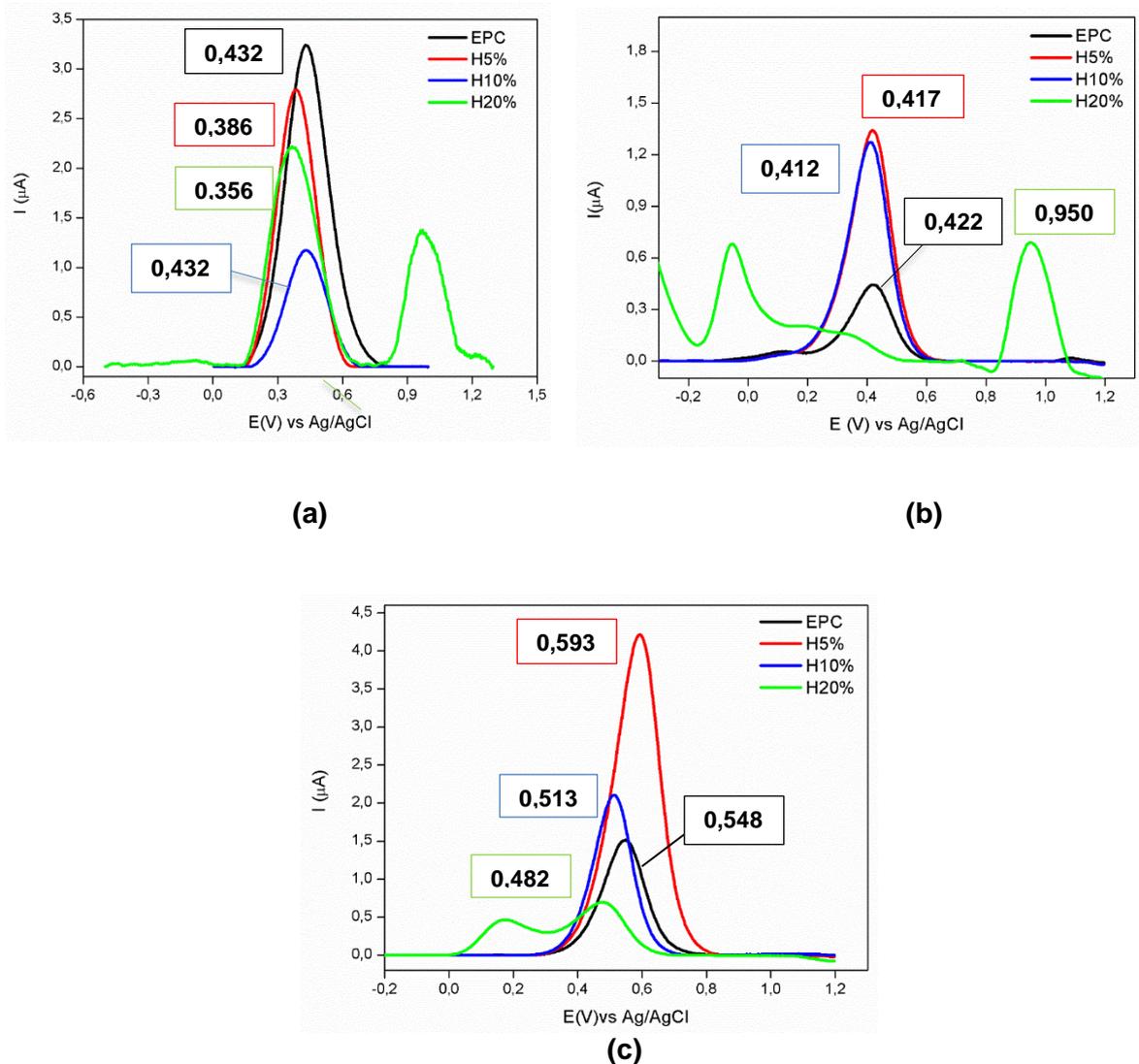


Figura 18-Voltamogramas de onda quadrada de PC e eletrodos modificados em: (a)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} + \text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 7, (b) hidroquinona  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} + \text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , em pH 7 e (c) catecol  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} + \text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 7

Contudo, o eletrodo de 5% (m.m<sup>-1</sup>) de hematita, o de melhor resposta, em conjunto com a técnica que rendeu uma intensidade de corrente mais elevada, comparada com a voltametria de pulso diferencial de acordo com os resultados obtidos, foram escolhidos para o prosseguimento deste estudo.

#### 4.5 Planejamento fatorial

Os planejamentos quimiométricos podem ser utilizados para auxiliar na busca das melhores condições para a otimização das repostas. Para tanto, os planejamentos mais utilizados são os fatoriais 2<sup>k</sup>, onde k faz relação ao número de parâmetros a serem estudados. Tais planejamentos otimizam o sistema, com um número menor de experimentos quando comparados com os métodos univariados, além de possibilitarem o estudo dos efeitos de interação entre os parâmetros nos diferentes níveis desejados (PEREIRA;KUBOTA,2004). Desta forma foi aplicado conforme as tabelas 6 e 7 um planejamento fatorial do tipo 2<sup>4-1</sup> visando auxiliar na triagem das variáveis que contribuem significativamente nas respostas dos experimentos para estudos seguintes.

Tabela 5-Variáveis usadas no planejamento fatorial

| Variáveis                 | Símbolo | Unidade | Níveis |    |
|---------------------------|---------|---------|--------|----|
|                           |         |         | -1     | 1  |
| Incremento de potencial   | ΔEs     | mV      | 5      | 10 |
| Amplitude                 | A       | mV      | 25     | 75 |
| Frequência                | f       | Hz      | 25     | 50 |
| Tempo de pré-concentração | Td      | s       | 5      | 30 |

Fonte: O Autor

Tabela 6- Coeficientes de contraste para o planejamento fatorial  $2^{4-1}$ 

| Experimentos | $\Delta Es$ | A  | F  | Td |
|--------------|-------------|----|----|----|
| 1            | -1          | -1 | -1 | -1 |
| 2            | 1           | -1 | -1 | 1  |
| 3            | -1          | 1  | -1 | 1  |
| 4            | 1           | 1  | -1 | -1 |
| 5            | -1          | -1 | 1  | 1  |
| 6            | 1           | -1 | 1  | -1 |
| 7            | -1          | 1  | 1  | -1 |
| 8            | 1           | 1  | 1  | 1  |

Fonte: O Autor

O planejamento teve os experimentos realizados em duplicata, renovando a superfície do eletrodo. Os resultados estão apresentados na Tabela 7, de tal maneira que o melhor resultado para CC e HQ de forma simultânea foi obtido pelo experimento 3, no qual foi possível observar principalmente a intensidade dos picos, assim como seus potenciais em ambos os casos frente aos outros experimentos. Os resultados obtidos neste experimento estão apresentados na figura 19.

Tabela 7- Resultados dos experimentos em catecol e hidroquinona após o planejamento fatorial

| Experimentos | Catecol            |                    |            |            | Hidroquinona       |                    |            |            |
|--------------|--------------------|--------------------|------------|------------|--------------------|--------------------|------------|------------|
|              | Ip1<br>( $\mu A$ ) | Ip2<br>( $\mu A$ ) | Ep1<br>(V) | Ep2<br>(V) | Ip1<br>( $\mu A$ ) | Ip2<br>( $\mu A$ ) | Ep1<br>(V) | Ep2<br>(V) |
| 1            | 1,72               | 1,74               | 0,502      | 0,507      | 0,81               | 1,02               | 0,427      | 0,422      |
| 2            | 2,13               | 1,99               | 0,538      | 0,538      | 1,04               | 1,31               | 0,427      | 0,437      |
| 3            | 1,69               | 2,42               | 0,472      | 0,497      | 1,50               | 1,30               | 0,386      | 0,386      |
| 4            | 1,10               | 1,59               | 0,447      | 0,457      | 2,58               | 2,37               | 0,396      | 0,396      |
| 5            | 1,03               | 1,21               | 0,497      | 0,503      | 1,50               | 1,28               | 0,437      | 0,432      |
| 6            | 2,08               | 1,94               | 0,528      | 0,528      | 2,06               | 2,13               | 0,447      | 0,447      |
| 7            | 2,23               | 2,29               | 0,467      | 0,467      | 2,66               | 2,75               | 0,396      | 0,407      |
| 8            | 3,26               | 3,74               | 0,477      | 0,487      | 4,20               | 4,51               | 0,417      | 0,417      |

Fonte: O Autor

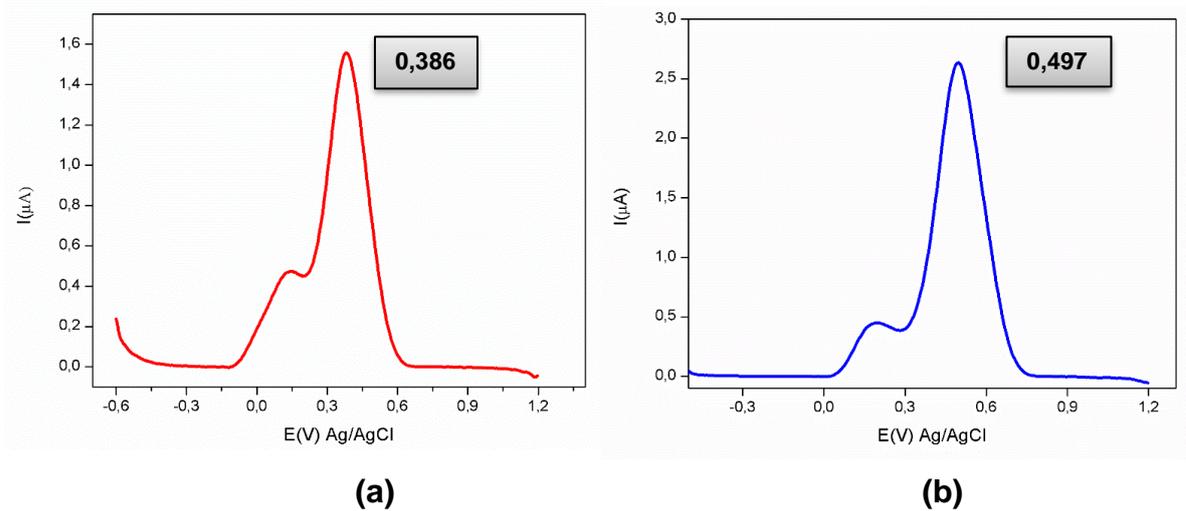
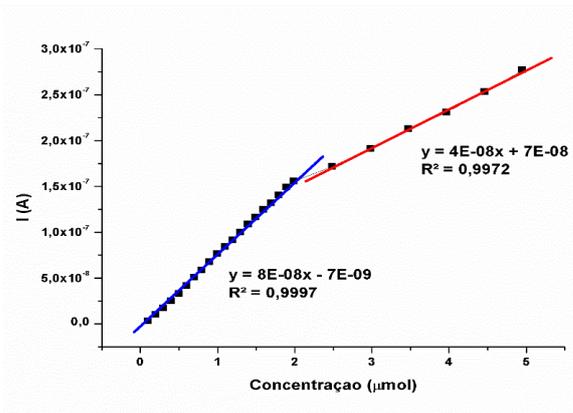


Figura 19- (a) Experimento 3 em HQ (b) Experimento 3 em CC

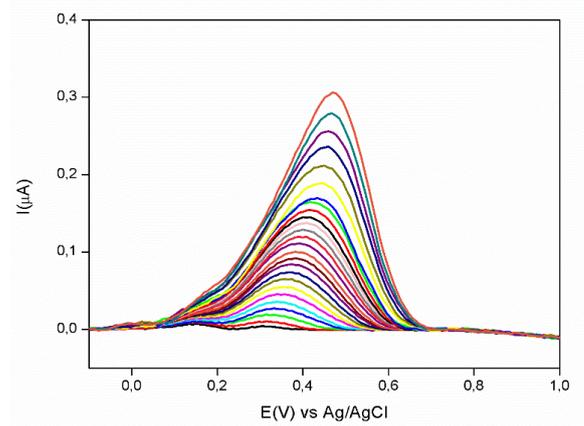
#### 4.6 Levantamento de curva analítica

Nas Figuras 20 e 21 encontram-se os voltamogramas de onda quadrada (VOQ) da curva analítica para CC e HQ com os parâmetros otimizados. Para ambos os analitos, a curva analítica apresentou dois intervalos lineares: i) de  $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$  a  $2 \mu\text{mol L}^{-1}$  e ii)  $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  a  $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Com  $R^2 = 0,9997$  e  $0,9972$  e limites de quantificação (LQ) e detecção (LD) iguais a  $1,55 \times 10^{-7}$  e  $5 \times 10^{-8}$  para CC. Para HQ os valores de  $R^2 = 0,9623$  e  $0,9797$  e os limites de quantificação(LQ) e detecção (LD) iguais a  $2,20 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $7,24 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ .

Assim, o eletrodo mostrou ser um bom sensor eletroquímico para a detecção dos dois contaminantes orgânicos, mas apenas de forma separada, visto que seus potenciais de pico são muito próximos, o que acarreta uma sobreposição dos mesmos.

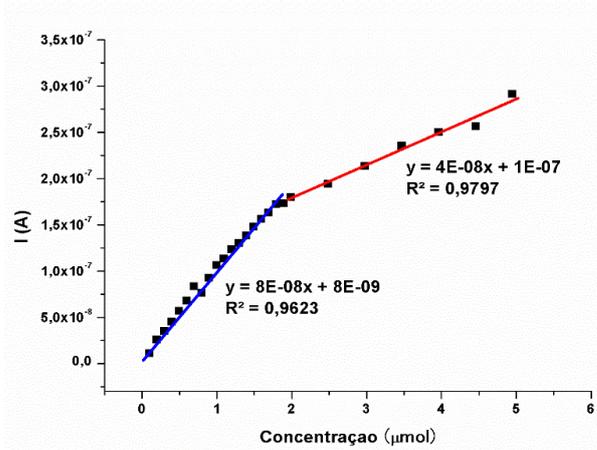


(a)

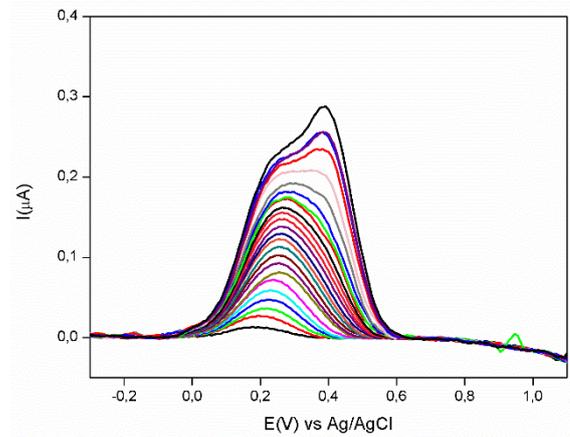


(b)

Figura 20-(a) Curva analítica do CC, (b) VOQ do CC com parâmetros otimizados



(a)



(b)

Figura 21-(a) Curva analítica do HQ, (b) VOQ do HQ com parâmetros otimizados.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi feito um estudo quanto ao comportamento eletroquímico de eletrodos modificados com hematita calcinada a 350°C, com intuito de aplicação em sistemas para a detecção dos contaminantes orgânicos hidroquinona e catecol em meio aquoso.

O método escolhido para a confecção de EPC modificados mostrou-se eficaz, no qual todos os EPC modificados apresentaram boas respostas, o que evidenciou a influência da quantidade de hematita nas reações redox com os analitos em questão.

A técnica de espectroscopia de impedância mostrou que todos os EPC modificados diminuíram a resistência de transferência de elétron em todos os sistemas estudados. Os EPC modificados com 5% e 10% de hematita apresentaram menor resistência de transferência de elétron para catecol e hidroquinona, quando comparados com o de 20% de hematita. Este comportamento pode ser atribuído à própria proporção do agente modificante, que é um semicondutor. Então, a introdução de hematita na composição da pasta melhora a transferência eletrônica, mas uma grande quantidade de hematita pode diminuir a condutividade do eletrodo.

Empregando-se a técnica de voltametria, verificou-se que os modificadores nas proporções analisadas alteraram o perfil voltamétrico da pasta de carbono. O eletrodo de pasta de carbono modificado com 5% de hematita tornou o processo redox do  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$  mais reversível, o que diferiu nos voltamogramas cíclicos em hidroquinona e catecol, apresentando também nos voltamogramas de pulso diferencial uma intensidade de corrente mais baixa e potenciais mais elevados.

Na voltametria de onda quadrada, o eletrodo com 5% de hematita apresentou uma melhor resposta frente aos outros eletrodos. Com maior intensidade de corrente e potenciais também significativos, a voltametria de onda quadrada foi escolhida para dar seguimento à determinação dos contaminantes em concentrações submicromolares e com parâmetros de VOQ otimizados, cogitando-se uma possível determinação simultânea. Após análises feitas para cada analito separadamente e concomitantemente foi constatada a inviabilidade da determinação simultânea devido à sobreposição dos picos. Assim, o eletrodo modificado com 5% ( $\text{m.m}^{-1}$ ) de hematita mostrou ser um bom sensor para determinação dos dois compostos, porém, de forma separada.

## REFERÊNCIAS

ABREU, R. E. L. **Produção de nanopartículas de óxido de ferro e aplicação para eletrocatalise**. Monografia- Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017.

ADAMS, R.N., **Carbon paste electrodes**, *Analy. Chem*, 30, n.9,1576,1958.

AHAMAMADA, A. J., RAHMAN, M. M., XU, G., KIM, S., & LEE, J.. Higly sensitive and simultaneous determination of hydroquinone and catechol at poly(thionine) modified glassy carbon electrode;. *Electrochimica Acta*, 56, pp. 5266- 5271, 2011.

ALVES,C. B. **Estudo comparativo da atividade eletrocatalítica da redução de oxigênio por nanopartículas de óxidos metálicos (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CO<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) em meio ácido**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

BORGHI, C. C.; FABBRI, M.; FIORINI, M.; MANCINI, M.; RIBANI, P. L.; *Sep. Purif. Technol.* **2011**, 83, 180.

CANADÁ. Risk Management Scope for 1,4 Benzenediol (hydroquinone). Chemical Abstract Service (CAS) nº 123-31-9. Environment Canada. Health Canada. 7.p, 2008.

CARVALHO, S. E.Q. **Desenvolvimento e aplicação de eletrodos modificados com Hexacianoferratos dos metais Fe, Ni e Co**. Tese (Mestrado em química ), Universidade de São Paulo-SP, 2011.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA 357/05 Atualizada 13 de maio de 2011. Dispõe sobre lançamento de efluentes industriais. Disponível em < <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646> > Acesso em 04 de setembro de 2019.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. John Wiley & Sons, 2003.

DOUGLAS, M. Hydroquinone: an evaluation of the human risks from its carcinogenic and 96 mutagenic properties. *Critical Reviews in Toxicology*, v. 37, p. 887-914, 2007.

ENISE, A.; SERKAN, E.; MUSTAFA, Y.; J. Inclusion Phenom. *Macrocyclic Chem.* **2012**, 73, 449.

FERREIRA, A. Exposição à hidroquinona e ao fenol sobre a resposta inflamatória pulmonar induzida por bactéria. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v. 43, n. 3, Jul./Set., 2007.

FERNANDO F. SODRÉ, MARCO ANTONIO F. LOCATELLI E WILSON F. JARDIM – Sistema Limpo em Linha para Extração em Fase Sólida de Contaminantes emergentes em Águas Naturais, *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 1, 216-219, 2010.

FREIRE , P. G. **Desenvolvimento e aplicação de eletrodos quimicamente modificados com nanotubos de carbono e óxido de zinco nanoestruturados**. 2015. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

HARRAZ, F. A. et al. **Highly sensitive amperometric hydrazine sensor based on novel  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /crosslinked polyaniline nanocomposite modified glassy carbon electrode**. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 234, p. 573-582, 2016.

LASIA, A; **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**; *Modern Aspects of Eletrochemistry*, 32, Kluwer Academic, New York, 1999.

LIMA, R.C., et al. Toward an understading of intermediate- and short-range defects in ZnO single crystals. A combined experimental and theoretical study. *The Journal Physical Chemistry A*, v.112,p.8970-8978, 2008.

LIMA, C.V. **Eletrodos de pasta de carbono modificados com Mn-porfirina ou Mn-porfirina imobilizada em argilominerais: Caracterização eletroquímica e eletrocatalise de redução do peróxido de hidrogênio**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João pessoa, 2017.

MOSES, P. R. MURRAY,R.W. **Chemically Modified Tin Oxide Electrode**, *Anal. Chem.*, 47, 1975, n° 12, 1882- 1886.

NITHYA,V.D.; ARUL, N.S. Rewiew on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based negative electrode for high performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, v.327, p.297-318,2016.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Quim Nova**, v. 36, n.01,p.123-130,2013.

OLSON, C., ADAMS,R.N., **Carbon paste electrodes application to anodic voltammetry**, *Anal. Chem. Acta*, 22 (1960) 577-582.

OPUCHOVIC, Olga *et al.* Sol-gel synthesis, characterization and application of selected sub-microsized lanthanide (Ce, Pr, Nd, Tb) ferrites. *In: OPUCHOVIC, Olga et al. Dyes and Pigments. Lithuania: Elsevier, 2015.*

PACHECO, W. F., SEMAAN, F. S, ALMEIDA, V. G. K., RITTA, A. G. S. L., AUCÉLIO, R. Q., **Voltametrias: Uma Breve revisão Sobre os Conceitos**, *Rev. Virtual Quim.*, 5, 516-537, 2013.

PANICO, R.; POWELL, W. H. A guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds 1993. ISBN 0-632-03488-2. Oxford: Blackwell Science, 1994.

PEREIRA, A.C.; KUBOTA, L. T. Otimização da preparação de eletrodo de pasta de carbono contendo riboflavina imobilizada em suporte inorgânico. **Quim Nova**, v. 27, n.05,p.725-726,2004.

RADHAKRISHNAN, S. et al. A promising electrochemical sensing platform based on ternary composite of polyaniline–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–reduced graphene oxide for sensitive hydroquinone determination. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 594-602, 2015.

RAIS, A.; RAJEEV, K.; SHAZIVA, H.; *Arab. J. Chem.* **2012**, 5, 353.

RIBEIRO, D V., SOUZA, C. A.C ., ABRANTES, J. C. C., **Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) To Monitoring the Corrosion of Reinforced Concrete**, *IBRACON structures and materials jornal*, 8, 529-546, 2015.

RODIL, R.; QUINTANA, J. B.; López-Mahía, P.; Muniategui-Lorenzo; Prada-Rodríguez, D.; **J. Chromatogr. A** 2009, 1216, 2958.

SCHOLZ, F. *Electroanalytical methods, Electroanalytical Methods Guide to Experiments and Applications*, SpringerVerlag: Berlin, 2010.

SENTHIL, R. A. et al. A sensitive electrochemical detection of hydroquinone using newly synthesized  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-graphene oxide nanocomposite as an electrode material. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 14, p. 1008110091, 2017.

SH Aidarova, L.G.; ZiganShina, S.A.; Medyantseva, E.P.; Budnikonv, G.K. Amperometric cholinesterase biosensors with carbon paste electrodes modified with cobalto phthalocyanine. *Rus.J.of App.Chem.*, 77,2, 241-248,2004.

Shao, M., Xu, X., Han, J., Zhao, J., Shi, W., Kong, X., Wei, M., Evans, D. G., Duan, X., **Magnetic-field-assisted assembly of layered double hydroxide/metal porphyrin ultrathin films and their application for glucose sensors**, *Langmuir*, 2011, 27, 8222-8290.

Silva, Marcela ; Pineda, Edgardo; Bergamasco, Rosangela. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. **Química Nova**, Maringá, 12 dez. 2014.

Souza, M.F. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletrocatalise : uma breve abordagem. **Química Nova**, v.20, p.191-195, 1997.

Souza, D. de; Machado, A. A. S.; Avaca, L. A., Voltametria de onda quadrada .Primeira parte: Aspectos teóricos , **Química Nova**, v.26,p.81-82, 2003.

Souza, D. de; Codognoto, L.; Malagutti, A. R.; Toledo, R. A.; Pedrosa, V. A.; Oliveira, R. T. S.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A.; Machado, A. A. S., Voltametria de onda quadrada. segunda parte: Aplicações, **Química Nova**, v.27, 790, 2004.

SkooG, D. A.; Holler, F. J.; Nieman T. A. **Princípios de análise Instrumental**. 5ª Ed.Porto Alegre: Bookman, 2002.

Stack, A. G.; EGGLESTON, C. M.; ENGELHARD, M. H. Reaction of hydroquinone with hematite: I. Study of adsorption by electrochemical-scanning tunneling microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of colloid and interface science**, v. 274, n. 2, p. 433-441, 2004.

SURESH, R. et al. ***Fabrication of iron oxide nanoparticles: magnetic and electrochemical sensing property.*** *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 24, n. 4, p. 1256-1263, 2013.

SVANCARA, I., SCHANCHL, K., ***Testing of unmodified carbon paste electrodes,*** *Chem. Listy*, 93, 490-499, 1990.

TEODOSIO, J. R. **Estudo e otimização do processo de tratamento de efluentes líquidos contendo hidroquinona por processo oxidativo avançado com peróxido de hidrogênio.** Tese (doutorado em engenharia química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

TICIANELLI, E.A; GONZALEZ, E.R. *Eletroquímica : princípios e aplicações.* 2º ed. São Paulo: **Editora da Universidade de São Paulo- EDUSP**, 2013.220.

USEPA – United States Environmental Protection Agency, Laws & Regulations. On line. Disponível em: < <http://www.epa.gov/epahome> >. Acesso em set. 2019.

VOLANTI, D. P., et al. *Materiais nanoestruturados , obtidos em hidrotermal assistido por microondas.* *Metalurgia e Materiais*, v.63, p.352-357, 2007.

WANG, J. ***Analytical Electrochemistry.*** 2ª ed. Wiley-VCH: New Jersey, 2000

WANG, L., ZHANG, Y., DU, Y., LU, D., ZHANG, Y., & WANG, C.. Simultaneous determination of catechol and hydroquinone based on poly (diallylmethylammonium chloride) functionalized graphene-modified glassy carbon electrode. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16, pp. 1323-1331, 2012.

WIGHTMAN, R.M ; MAY, L. J; MICHAEL, A. C. Detection of dopamine Dynamics in the Brain. *Analytical Chemistry*, v.60, p.769-779, 1988.

ZENG, G. M.; et al., **2011.** Micellar-enhanced ultrafiltration of cádmium and methylene blue in synthetic wasterwater using SDS.I. *Hazard. Mater.* 185. 1304.

ZHANG, S., HE, P., LEI, W., ZHANG, G., **Novel attapulгите/polyaniline/phosphomolybdic acid-based modified electrode for the electrochemical determination of iodate,** *J. Electroanal. Chem.*, 724 (2014) 29-35.

ZHENG, L., et al., **Preparation of cobalt-tetraphenylporphyrin/reduced graphene oxide nanocomposite and its application on hydrogen peroxide biosensor**, *Anal. Chim. Acta*, 768, 69-75, 2013.