



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INDUSTRIAL**

**LUCAS ISIDIO ALVES**

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO VOLTAMÉTRICO**  
**AUTOMATIZADO EM SISTEMA FLUXO BATELADA PARA A**  
**DETERMINAÇÃO DE NAFTALENO**

**JOÃO PESSOA**

**2026**

LUCAS ISIDIO ALVES

DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO VOLTAMÉTRICO AUTOMATIZADO EM  
SISTEMA DE FLUXO BATELADA PARA A DETERMINAÇÃO DE NAFTALENO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
à Coordenação do curso de Química Industrial  
da Universidade Federal da Paraíba, em  
cumprimento aos requisitos para obtenção do  
título de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Mário César Ugulino de  
Araújo

Coorientador: Me. Tassio de Araújo Nunes

JOÃO PESSOA

2026

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

A474d Alves, Lucas Isidio.

Desenvolvimento de um método voltamétrico automatizado em sistema fluxo batelada para a determinação de naftaleno / Lucas Isidio Alves. - João Pessoa, 2026.  
61 f. : il.

Orientação: Mário César Ugulino de Araújo.  
Coorientação: Tássio de Araújo Nunes.  
TCC (Graduação) - UFPB/CT.

1. naftaleno. 2. voltametria de onda quadrada. 3. analisador em fluxo-batelada. 4. contaminantes ambientais. 5. monitoramento de poluentes. I. Araújo, Mário César Ugulino de. II. Nunes, Tássio de Araújo. III. Título.

UFPB/CT

CDU 66.01(043.2)

Lucas Isidio Alves

DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO VOLTAMÉTRICO AUTOMATIZADO EM  
SISTEMA FLUXO BATELADA PARA A DETERMINAÇÃO DE NAFTALENO

Trabalho Final de Curso ou Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação de Química Industrial da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Aprovada em 09 de fevereiro de 2026.

**BANCA EXAMINADORA**

Documento assinado digitalmente  
 **MARIO CESAR UGULINO DE ARAUJO**  
Data: 10/02/2026 17:08:39-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Mário Cesar Ugulino de Araújo - DQ/CCEN/UFPB

Documento assinado digitalmente  
 **RENATO ALLAN NAVARRO ANDRADE**  
Data: 10/02/2026 12:29:56-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Dr. Renato Allan Navarro Andrade - DQ/CCEN/UFPB

Documento assinado digitalmente  
 **ROSSANA OLIVEIRA DA NOBREGA**  
Data: 10/02/2026 15:00:21-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Dr<sup>a</sup>. Rossana Oliveira da Nóbrega - DQ/CCT/UEPB

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a **Deus** por todas as graças e desafios que marcaram minha caminhada, pois confio que tudo o que acontece na vida carrega um propósito maior.

Aos meus pais, **Ednalda** e **Evandro**, por sempre me apoiarem incondicionalmente e também por todos os conselhos. Ao meu irmão **Leonardo**, por ser o melhor amigo e irmão que meus pais e a vida poderiam me dar. À minha companheira, **Gildilayne**, por aguentar minhas resenhas, loucuras repentinas, saber como me acalmar em momentos de turbulência e por todo o companheirismo e amor.

A todos os amigos e amigas que me incentivaram, escutaram meus desabafos e me mostraram outro lado de ver a vida, em especial João Victor Alexandre, Vinícius Baracho, Gabriel Freitas, Adonias Galdino, Layza Feitosa, Danielle Sales e Lígia Cordeiro.

Aos meus amigos de setor de estágio, Renan Luiz, Priscila e Fernanda Wanderley por todos os ensinamentos e momentos de descontração.

A todos os colegas do LAQA, pelas conversas de descontração, aprendizados acadêmicos, conselhos, trocas de experiências e visões de vida. Em especial a João Vitor Mariz, Tássio de Araújo e Rossana Oliveira, por terem atuado diretamente na minha formação científica.

Ao Dr. Renato Allan, por todo suporte e ajuda na programação em LabView e no desenvolvimento do FBA.

Ao Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo, por ter aberto as portas do LAQA, pela orientação e pela confiança.

Aos professores do curso de Química Industrial por todo o conhecimento compartilhado.

À Universidade Federal da Paraíba.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa durante as iniciações científicas.

## RESUMO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) representam um problema ambiental e de saúde pública, uma vez que esses compostos são reconhecidos pelo alto potencial tóxico, mutagenicidade e carcinogênico. Entre eles, o naftaleno (NAF) destaca-se por sua alta frequência de ocorrência em corpos hídricos e por estar associado a efeitos adversos à saúde. Diante disso, este trabalho teve como objetivo desenvolver um método voltamétrico automático em sistema fluxo-batelada (*Flow-Batch Analysis* – FBA) para a determinação de NAF, buscando maior precisão, reprodutibilidade e sensibilidade em comparação aos métodos tradicionais, que consistem em uma adição manual das soluções por meio de pipetagens. O sistema automático proposto possui uma câmara de mistura confeccionada em politetrafluoretileno (PTFE), uma bomba peristáltica, válvulas solenoides e para seu gerenciamento foi desenvolvido um programa escrito em *LabView*<sup>®</sup>, que permitiram a automação de etapas como tratamento eletroquímica do eletrodo de trabalho, adição e descarte de soluções. O eletrodo de diamante dopado com boro (EDDB) foi empregado como eletrodo de trabalho, e a voltametria de onda quadrada (VOQ) foi escolhida como técnica de análise devido à sua elevada sensibilidade e rapidez de análise. Os estudos preliminares mostraram que o pH exerce influência sobre a resposta eletroquímica do analito, sendo o pH 10 do tampão Britton-Robinson (BR) a condição ótima para análise. O NAF apresentou comportamento redox irreversível, com o processo de transferência de massa governada por difusão. A otimização dos parâmetros experimentais resultou nas seguintes condições ideais: frequência de 50 Hz, amplitude de 5 mV e incremento de 7 mV. Nessas condições, não foi observado efeito de memória no eletrodo, assegurando boa reprodutibilidade dos resultados. Após otimização dos parâmetros voltamétricos foi realizada o levantamento das curvas analíticas do método tradicional e sistema proposto visando a comparação dos dois métodos. As curvas analíticas apresentaram adequada linearidade ( $R^2 = 0,9886$  para o método tradicional e  $R^2 = 0,9954$  para o sistema FBA). Os limites de detecção e quantificação obtidos foram, respectivamente,  $4,17 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $1,26 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  para o método de bancada, e  $1,52 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $4,60 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  para o FBA, indicando uma relevante melhoria em termos de sensibilidade, reprodutibilidade e velocidade de aquisição de dados aplicando o FBA voltamétrico. O método proposto apresenta grande potencial para aplicação em análises ambientais como perspectivas futuras, fornecendo uma alternativa eficiente e automatizada para o monitoramento de contaminantes em águas potáveis.

**Palavras-chave:** naftaleno; voltametria de onda quadrada; analisador em fluxo-batelada; contaminantes ambientais; monitoramento de poluentes.

## ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) represent an environmental and public health problem, as these compounds are recognized for their high toxic, mutagenic, and carcinogenic potential. Among them, naphthalene (NAF) stands out due to its high frequency of occurrence in water bodies and its association with adverse health effects. Therefore, this work aimed to develop an automated voltammetric method in a flow-batch analysis (FBA) system for the determination of NAF, seeking greater precision, reproducibility, and sensitivity compared to traditional methods, which consist of manual addition of solutions via pipetting. The proposed automated system has a mixing chamber made of polytetrafluoroethylene (PTFE), a peristaltic pump, solenoid valves, and a program written in LabView® was developed for its management, allowing the automation of steps such as electrochemical treatment of the working electrode, addition, and disposal of solutions. A boron-doped diamond electrode (BDDE) was used as the working electrode, and square wave voltammetry (SWV) was chosen as the analytical technique due to its high sensitivity and speed of analysis. Preliminary studies showed that pH influences the electrochemical response of the analyte, with pH 10 of the Britton-Robinson (BR) buffer being the optimal condition for analysis. NAF exhibited irreversible redox behavior, with the mass transfer process governed by diffusion. Optimization of the experimental parameters resulted in the following ideal conditions: frequency of 50 Hz, amplitude of 5 mV, and increment of 7 mV. Under these conditions, no memory effect was observed in the electrode, ensuring good reproducibility of the results. After optimization of the voltammetric parameters, analytical curves of the traditional method and the proposed system were obtained for comparison of the two methods. The analytical curves showed adequate linearity ( $R^2 = 0.9886$  for the traditional method and  $R^2 = 0.9954$  for the FBA system). The detection and quantification limits obtained were  $4.17 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  and  $1.26 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectively, for the benchtop method, and  $1.52 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  and  $4.60 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  for the FBA, indicating a significant improvement in terms of sensitivity, reproducibility, and data acquisition speed when applying voltammetric FBA. The proposed method shows great potential for application in environmental analyses as a future prospect, providing an efficient and automated alternative for monitoring contaminants in drinking water.

**Keywords:** naphthalene; square wave voltammetry; flow batch analyzer; environmental contaminants; pollutant monitoring; polycyclic aromatic hydrocarbon.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1</b> – Mecanismo para a formação de HPAs por meio da pirólise.                                                                                                                                                                                                                           | 20 |
| <b>Figura 2</b> – Molécula de Naftaleno.                                                                                                                                                                                                                                                            | 21 |
| <b>Figura 3</b> – Ativação metabólica do naftaleno via formação de quinona.                                                                                                                                                                                                                         | 22 |
| <b>Figura 4</b> – Janela de potencial de diferentes eletrodos de trabalho.                                                                                                                                                                                                                          | 25 |
| <b>Figura 5</b> – Voltamogramas Cíclicos para sistemas reversíveis (a), quase-reversível (b), irreversível (c).                                                                                                                                                                                     | 27 |
| <b>Figura 6</b> – Sinais provenientes da excitação da VC.                                                                                                                                                                                                                                           | 27 |
| <b>Figura 7</b> – Representação esquemática do sinal de excitação da VOQ.                                                                                                                                                                                                                           | 28 |
| <b>Figura 8</b> – Ilustração dos principais componentes do sistema FBA. (a) bomba peristáltica; (b) válvula solenoide; (c) câmara de mistura; (d) agitador magnético; (e) sistema de detecção; (f) acionador de válvulas e (g) computador.                                                          | 30 |
| <b>Figura 9</b> – Imagem de uma válvula solenoide de três vias utilizada nesse trabalho.                                                                                                                                                                                                            | 31 |
| <b>Figura 10</b> - Potenciostato/Galvanostato Eco Chemie Autolab Modelo PGSTAT 302N.                                                                                                                                                                                                                | 33 |
| <b>Figura 11</b> – Demonstração do sistema automático proposto. (a) Câmara de mistura e agitador mecânico; (b) Bomba Peristáltica e tubos de bombeamento; (c) Válvulas solenoides e acionador de válvulas.                                                                                          | 34 |
| <b>Figura 12</b> – Ilustração da estrutura de <i>frontend</i> da interface desenvolvida.                                                                                                                                                                                                            | 35 |
| <b>Figura 13</b> – Ilustração técnica da câmara de mistura utilizada no sistema FBA proposto desse trabalho (a) cavidade; (b) entrada de fluidos; (c) entrada/saída de fluidos                                                                                                                      | 36 |
| <b>Figura 14</b> – Imagem do eletrodo de diamante dopado com boro utilizado para o desenvolvimento deste trabalho.                                                                                                                                                                                  | 38 |
| <b>Figura 15</b> – <i>Curvas</i> e suas respectivas correlações lineares para o gráfico de Massa (g) x Tempo (ms) cada válvula. (a) Válvula 1; (b) Válvula 2; (c) Válvula 3; (d) Válvula 4.                                                                                                         | 41 |
| <b>Figura 16</b> – (a) voltamogramas cíclicos de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ em solução de KCl 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ em diferentes velocidades de varredura; (b) Gráfico da relação $I_p \times v^{1/2} (\text{V s}^{-1})^{1/2}$                                | 42 |
| <b>Figura 17</b> – Influência do pH na resposta voltamétrica do NAF no EDDB utilizando BR pH 2 (—); pH 3 (—); pH 4 (—); pH 5 (—); pH 6 (—); pH 7 (—); pH 8 (—); pH 9 (—); pH 10 (—).                                                                                                                | 44 |
| <b>Figura 18</b> – Estudo de velocidade para o naftaleno ( $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) em tampão Britton-Robinson (pH 10). (a) Voltamograma em diferentes taxas de varreduras em concentração $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ ; (b) Gráfico $i_p \times v^{1/2}$ ; (c) Gráfico $\log i_p \times \log v$ . | 45 |



**Figura 19** – Voltamogramas de onda quadrada para estudo dos parâmetros utilizando NAF (50  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) e Britton-Robinson (pH 10). (a) voltamogramas da influência da amplitude na determinação do NAF; (b) voltamogramas da influência da frequência na determinação do NAF; (c) Influência do incremento na determinação do NAF. 46

**Figura 20** – Estudo do efeito de memória do NAF (50  $\mu\text{mol/L}$ ) em tampão BR (pH 10). (a) voltamograma de onda quadrada de NAF; (b) Gráfico  $i_p$  x Número de repetições. 47

**Figura 21** – (a) Voltamogramas VOQ para o NAF (b) Curva de calibração analítica obtida para o NAF pelo método convencional. 48

**Figura 22** – (a) Voltamogramas VOQ para o NAF (b) Curva de calibração analítica obtida para o NAF empregando o FBA voltamétrico. 49

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1</b> – Parâmetros definidos para o estudo de NAF utilizando VOQ.                            | 45 |
| <b>Tabela 2</b> – Resultados obtidos pela aplicação da ANOVA.                                          | 47 |
| <b>Tabela 3</b> – Limites de detecção e quantificação do método proposto para a molécula de Naftaleno. | 48 |
| <b>Tabela 4</b> – Demonstração de valores de LD e LQ de diferentes trabalhos.                          | 50 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\Delta E_p$  – Amplitude de pulso  
 $\Delta E_s$  – Incremento de potencial  
**1,2NQ** – 1,2- naftoquinona  
*a* – Amplitude  
**ANOVA** – Análise de variância  
**AV** – Acionador de válvulas  
**BID** – Detector de descarga de ionização por barreira  
**BR** – Britton-Robinson  
**CG** – Cromatografia gasosa  
**CL** – Cromatografia líquida  
**CLAE** – Cromatografia líquida de alta eficiência  
**CM** – Câmara de mistura  
**DAD** – Detectores de arranjo de díodo  
**EA** – Eletrodo Auxiliar  
**ECV** – Eletrodo de trabalho de carbono vítreo  
**EDDB** – Eletrodo de diamante dopado com boro  
**EPA** – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos  
 $E_p$  – Potencial de pico  
**ER** – Eletrodo de referência  
**ET** – Eletrodo de trabalho  
**FBA** – Analisador em fluxo batelada  
*f* – frequência  
**FID** – Detector de Ionização em chama  
**GC-MS** – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas  
**HPAs** – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos  
**HPLC** – Cromatografia líquida de alta eficiência  
**IARC** – *International Agency for Research on Cancer*  
 $i_p$  – Corrente de pico  
**IR** – Espectroscopia no infravermelho  
**LC-MS/MS** – Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massa em tandem  
**LD** – Limite de detecção  
**LQ** – Limite de quantificação  
**NAF** – Naftaleno  
**NTP** – *National Toxicology Program*  
**PTFE** – politetrafluoretileno  
**VC** – Voltametria cíclica  
**VOQ** – Voltametria de onda quadrada  
**VPD** – Voltametria de pulso diferencial  
**VS** – Válvula solenoide

## SUMÁRIO

|                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b>                                                                                           | 13 |
| <b>2 JUSTIFICATIVA</b>                                                                                        | 16 |
| <b>3 OBJETIVOS</b>                                                                                            | 18 |
| 3.1 OBJETIVO GERAL                                                                                            | 18 |
| 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS                                                                                     | 18 |
| <b>4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>                                                                                | 19 |
| 4.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS                                                                   | 19 |
| 4.2 Toxicidade dos HPAs                                                                                       | 20 |
| 4.3 NAFTALENO                                                                                                 | 21 |
| 4.4 MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DE HPAs                                                                       | 22 |
| 4.5 TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS                                                                                    | 24 |
| 4.5.1 Voltametria cíclica                                                                                     | 26 |
| 4.5.2 Voltametria de onda quadrada                                                                            | 27 |
| 4.6 ANALISADORR AUTOMÁTICO EM FLUXO-BATELADA ( <i>FLOW-BATCH</i> )                                            | 29 |
| 4.6.1 Aplicações do FBA                                                                                       | 31 |
| <b>5 METODOLOGIA</b>                                                                                          | 32 |
| 5.1 REAGENTES E SOLUÇÕES                                                                                      | 33 |
| 5.2 INSTRUMENTOS                                                                                              | 33 |
| 5.3 SISTEMA AUTOMÁTICO PROPOSTO                                                                               | 34 |
| 5.4 PROGRAMA PARA CONTROLE DO SISTEMA PROPOSTO                                                                | 35 |
| 5.5 BOMBA PERISTÁLTICA                                                                                        | 36 |
| 5.6 CÂMARA DE MISTURA (CM)                                                                                    | 36 |
| 5.7 ACIONADOR DE VÁLVULAS COM INTERFACE ARDUINO                                                               | 36 |
| 5.8 VÁLVULA SOLENOIDE                                                                                         | 36 |
| 5.9 ESTUDO DA VAZÃO                                                                                           | 37 |
| 5.10 ESCOLHA DO ELETRODO DE TRABALHO                                                                          | 38 |
| 5.11 ESTUDO DA ÁREA ELETROATIVA DO ELETRODO DE TRABALHO (ET)                                                  | 38 |
| 5.12 ESTUDO DO ELETRÓLITO DE SUPORTE E DO pH                                                                  | 39 |
| 5.13 ESTUDO DOS PARÂMETROS                                                                                    | 39 |
| 5.14 TEMPO DE AGITAÇÃO                                                                                        | 39 |
| 5.15 ESTUDO DA TAXA DE VARREDURA PARA O NAFTALENO                                                             | 39 |
| 5.16 ESTUDO DO EFEITO DE MEMÓRIA                                                                              | 39 |
| 5.17 CURVA ANALÍTICA, LIMITE DE DETECÇÃO E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO DO MÉTODO CONVENCIONAL E O MÉTODO PROPOSTO | 40 |
| <b>6 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>                                                                              | 40 |
| 6.1 OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE ABERTURA DAS VÁLVULAS SOLENOIDES                                                   | 41 |
| 6.2 ÁREA ELETROATIVA DO ELETRODO DE TRABALHO                                                                  | 42 |
| 6.3 INFLUÊNCIA DO PH SOBRE A RESPOSTA VOLTAMÉTRICA DO NAFTALENO                                               | 43 |
| 6.4 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TAXA DE VARREDURA                                                                 | 44 |
| 6.5 ESTUDO DOS PARÂMETROS PARA OTIMIZAÇÃO DA DETERMINAÇÃO DO NAF                                              | 45 |
| 6.6 ESTUDO DO EFEITO DE MEMÓRIA                                                                               | 47 |
| 6.7 CURVAS ANALÍTICAS                                                                                         | 48 |
| 6.8 LIMITE DE DETECÇÃO E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO                                                              | 50 |
| <b>7 CONCLUSÃO</b>                                                                                            | 53 |
| <b>REFERENCIAS</b>                                                                                            | 53 |

## 1 INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são substâncias frequentemente classificadas como perigosas devido ao seu alto potencial tóxico, mutagênico e carcinogênico. Esses compostos representam riscos significativos à saúde humana quando ingeridos, inalados ou absorvidos pelo contato dérmico, especialmente em situações de exposição a altas concentrações (Abdel-Shafy e Mansour, 2016; Brasil, 2017; Kim *et al.*, 2013). Em função desses riscos, diferentes órgãos reguladores, nacionais e internacionais, estabeleceram legislações e diretrizes voltados ao monitoramento e controle da presença de HPAs em diversas matrizes ambientais, como água, solo e sedimentos, com limites máximos de concentração definidos visando à proteção da saúde pública e do meio ambiente (Abdel-Shafy e Mansour, 2016; Brasil, 2017; Savietto, *et al.*, 2025; Safo-Adu *et al.*, 2023; USEPA, 2008; Zhang *et al.*, 2019).

Embora uma ampla diversidade de HPAs tenham sido identificados e relatados como altamente nocivo à saúde, no Brasil apenas o benzo[a]pireno possui monitoramento obrigatório para água destinada ao consumo humano, conforme estabelecido pela Portaria de Consolidação Nº 05 do Ministério da Saúde de 28 de setembro de 2017, que define um valor máximo permitido de  $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$  para esse composto. Tal abordagem reflete uma regulamentação ainda restrita quando comparada a diretrizes internacionais.

Em contraste, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) classifica 16 HPAs como compostos prioritários, recomendando seu monitoramento sistemático em diferentes matrizes ambientais devido ao elevado potencial carcinogênico e à ampla distribuição ambiental. Para ambientes aquáticos, a USEPA estabelece critérios de qualidade da água para proteção da saúde humana com valores máximos geralmente na ordem de 0,1 a  $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$  para HPAs carcinogênicos individuais, como benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno e criseno (USEPA, 2008). Esses critérios mais rigorosos evidenciam a preocupação com os efeitos da exposição crônica e cumulativa aos HPAs, especialmente em contextos de contaminação ambiental persistente (Abdel-Shafy e Mansour, 2016; Brasil, 2017; Kim *et al.*, 2013; Pang *et al.*, 2020; USEPA, 2008).

Dentre esses compostos destaca-se o naftaleno (NAF), presente na lista da *International Agency for Research on Cancer* (IARC) desde 2000, em virtude da sua alta toxicidade e seus comprovados efeitos carcinogênicos, além de sua presença constante no ambiente. Apesar de seus malefícios, ainda há lacunas significativas nas legislações, especialmente no contexto brasileiro no que se refere ao estabelecimento de limites máximos permissíveis específicos para

o naftaleno em diferentes compartimentos ambientais, como solos, sedimentos, águas superficiais, águas subterrâneas e ar ambiente (Abdel-Shafy e Mansour, 2015; Brasil, 2013; Dat e Chang, 2017; Preuss, Angerer e Drexler, 2003; USEPA, 2008).

Muitas técnicas analíticas têm sido empregadas na determinação de HPAs, destacando-se a cromatografia como a mais consolidada. Entretanto, por se tratar de um método laborioso e de elevado custo operacional, outras abordagens vêm sendo desenvolvidas e têm ganhado espaço na análise desses compostos. Nesse cenário, as técnicas voltamétricas apresentam-se como alternativas promissoras, sobretudo por conferir baixo consumo de reagentes, elevada sensibilidade, rapidez de análise e menor geração de resíduos. Outro aspecto de destaque é que, em diversos casos, essas técnicas dispensam etapas complexas de preparo de amostras, etapa considerada essencial nos métodos cromatográficos (Alves, 2024; Dalvand e Ghiasvand, 2019; De Freitas Junior, *et al.*, 2019; Hacke, Lima e Kuss, 2022; Karlowatz, Kraft e Mizaikoff, 2004; Lima, Raimundo e Pimentel, 2011; Noor *et al.*, 2018; Salama, Omar e Zafar., 2020; Zoveidavianpoor, 2018).

Nesse contexto de busca por metodologias analíticas mais simples e rápidas, torna-se igualmente relevante o desenvolvimento de sistemas automatizados que potencializem o desempenho dessas técnicas alternativas. A integração de métodos eletroanalíticos com sistemas de análise automatizados surge, portanto, como uma estratégia promissora para aumentar a eficiência, sensibilidade e reprodutibilidade experimentais. É nesse cenário que se insere o Analisador em Fluxo-Batelada (FBA), um sistema analítico automático de natureza híbrida, desenvolvido com o propósito de integrar as vantagens dos métodos de análise em fluxo e em batelada convencional. Nesse tipo de sistema, a manipulação dos fluidos ocorre de forma semelhante à análise em fluxo, enquanto as reações químicas são realizadas em uma câmara de mistura, o que possibilita maior controle do tempo reacional e melhor homogeneidade do meio (Andrade, 2017; Diniz *et al.*, 2012; Santana, 2018).

Dessa forma, o FBA destaca-se como uma ferramenta versátil na química analítica moderna, especialmente por aliar automação, eficiência analítica, melhorando a manipulação das amostras e reagentes pelo analista, atendendo às demandas por métodos rápidos, econômicos e sustentáveis (Andrade, 2017; Diniz *et al.*, 2012; Santana, 2018).

Diante desse panorama, evidencia-se a necessidade de desenvolver métodos analíticos que combinem eficiência, exatidão, rapidez e confiabilidade, possibilitando a detecção precisa de HPAs em amostras de água potável. Nesse sentido, o presente estudo propõe o desenvolvimento de um método voltamétrico automatizado, baseado em um sistema fluxo-

batelada, para a determinação de naftaleno, considerado o HPA mais simples e de grande relevância ambiental.

## 2 JUSTIFICATIVA

A seleção do NAF como composto-alvo fundamenta-se em suas características quando comparado aos 16 HPAs prioritários estabelecidos por órgãos internacionais, como a EPA e a IARC. Embora esses compostos compartilhem algumas propriedades toxicológicas semelhantes, o NAF distingue-se por um conjunto específico de atributos físico-químicos, ambientais, toxicológicos e analíticos que o tornam particularmente relevante para o monitoramento em matrizes de caráter ambiental (Abdel-Shafy e Mansour, 2016; Preuss, Angerer e Drexler, 2003; EPA, 2008; EUR, 2013).

Dentre os HPAs prioritários, o NAF apresenta maior solubilidade em água ( $\approx 30$  mg/L a 25 °C), o que favorece significativamente sua mobilidade e dispersão em ambientes aquáticos. Em contraste, compostos com maior massa molecular e elevada hidrofobicidade, como o benzo[a]pireno, tendem a adsorver preferencialmente a partículas em suspensão e sedimentos. Essa maior solubilidade constitui um fator determinante para a presença frequente do naftaleno em águas superficiais, subterrâneas e tratadas, sendo frequentemente detectado em amostras de água potável em diversos países, muitas vezes em concentrações próximas ou superiores aos limites de exposição crônica recomendados por agências reguladoras. Segundo critérios estabelecidos pela EPA, os valores máximos admissíveis situam-se entre 0,07 e 0,10  $\mu\text{g/L}$  para exposições prolongadas (Abdel-Shafy e Mansour, 2016; Preuss, Angerer e Drexler, 2003; EPA, 2008).

Além da solubilidade, o NAF apresenta maior volatilidade e pressão de vapor quando comparado aos demais HPAs, o que possibilita sua transição entre as fases gasosa e líquida no ambiente. Essa característica confere ao composto um comportamento ambiental dinâmico, permitindo sua acumulação em ambientes confinados e em sistemas de distribuição hídrica, inclusive após o tratamento da água. Nenhum outro HPA prioritário combina, de forma tão pronunciada, esse perfil de volatilidade aliado à solubilidade, o que posiciona o naftaleno como um risco distinto para a qualidade da água potável, tanto por contaminação direta quanto por redistribuição ambiental (Abdel-Shafy e Mansour, 2016; Preuss, Angerer e Drexler, 2003; Raja, 2003; EPA, 2008).

Destaca-se, ainda, que o NAF constitui o único HPA da lista caracterizado por histórico de uso doméstico legalizado, sendo empregado como ingrediente ativo em repelentes de traças, como as popularmente conhecidas bolinhas de naftalina. Esse uso pode resultar em descarte inadequado e contaminação de sistemas hídricos em áreas urbanas, situação que não se aplica aos demais HPAs, geralmente associados à origem por processos de combustão, pirólise ou fontes industriais. Assim, a exposição humana ao NAF não se limita ao contato ambiental



indireto, abrangendo também fontes domésticas e ocupacionais diretas, o que amplia seu potencial impacto à saúde pública e reforça a necessidade de monitoramento sistemático (Abdel-Shafy e Mansour, 2016; Costa, 2017; Ferreira, 2021; Lopes e Andrade, 1996; Raja, 2003).

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um analisador voltamétrico em fluxo batelada para determinação de naftaleno.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver um método voltamétrico tradicional;
- Construir um analisador em fluxo-batelada otimizado para às medidas voltamétricas;
- Investigar o comportamento voltamétrico do NAF;
- Otimizar os parâmetros voltamétricos para determinação do NAF;
- Desenvolver um método voltamétrico utilizando uma solução padrão do analito;
- Realizar um estudo comparativo entre o método voltamétrico tradicional e o método voltamétrico alternativo, utilizando o analisador em fluxo-batelada.

## 4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 4.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

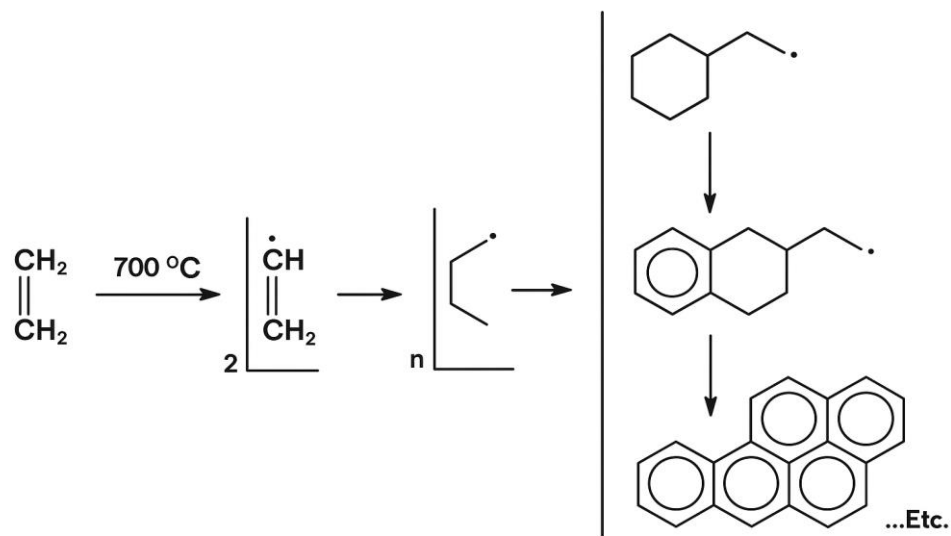
Os HPAs constituem um grupo de compostos orgânicos definidos pela presença de dois ou mais anéis aromáticos condensados. São frequentemente descritos como poluentes onipresentes no ar, na água e nos alimentos. Essas moléculas apresentam uma elevada estabilidade térmica e química, o que contribui para a sua persistência no ambiente. Além disso, sua característica altamente lipofílica favorece a rápida absorção do trato gastrointestinal de mamíferos, bem como sua bioacumulação em tecidos de animais e plantas (Dat *et al.*, 2017; Safo-Adu *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2019).

Suas formações estão associadas, principalmente, a duas categorias de fontes: naturais e antrópicas, sendo esta última a principal responsável por sua emissão no ambiente. Dentre as fontes naturais, destacam-se as atividades vulcânicas, os incêndios florestais e as queimadas espontâneas que ocorrem em diversos biomas, como em pampas (Augusto *et al.*, 2009; Lammel, 2015; Ratola *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2019).

Por outro lado, as fontes antrópicas estão diretamente associadas a derramamentos e vazamentos de petróleo e seus derivados, além de processos de combustão oriundos de fontes fixas e móveis. Nesses casos, os HPAs são gerados majoritariamente da combustão incompleta e/ou pela pirólise de materiais ricos em hidrocarbonetos, como madeira, carvão, petróleo e seus derivados. Esses processos contribuem para a deposições atmosféricas desses compostos e para seu transporte por meio do escoamento superficial, aumentando, assim, o risco de contaminação ambiental (Abdel-Shafy e Mansour, 2016; Bernardo *et al.*, 2016; Dat *et al.*, 2017; Lopes e Andrade, 1996).

Essa reação de formação é descrita como complexa e dependente de muitos fatores, como temperatura e pressão elevada (Dat *et al.*, 2017; Abdel-Shafy *et al.*, 2016; Bernardo *et al.*, 2016). Lopes e Andrade (1996) propuseram em seu trabalho um mecanismo (**Figura 1**) para a formação dos HPAs por meio da pirólise, demonstrando que essa reação promove a clivagem das ligações de hidrocarbonetos, dando origem aos radicais livres. Posteriormente, esses radicais sofrem reações de polimerização, seguidas por rearranjos estruturais e processos de ciclização térmica, que culminam na formação de anéis aromáticos condensados característicos dos HPAs (Lopes e Andrade, 1996).

**Figura 1** – Mecanismo para a formação de HPAs por meio da pirólise.



Fonte: Lopes e Andrade (1996).

#### 4.2 TOXICIDADE DOS HPAs

Os HPAs são compostos considerados potencialmente tóxicos, sendo vários deles reconhecidos por suas propriedades mutagênicas, teratogênicas e carcinogênicas, mesmo se tratando de exposição à baixas concentrações. Devido a essas propriedades nocivas, existem diversas legislações que visam o controle, à regulamentação e à redução da exposição humana e ambiental a esses compostos (Barbosa Junior *et al.*, 2023; Gad e Gad, 2014; Ifegwu e Anyakora, 2015; Kumari e Lakhani, 2017).

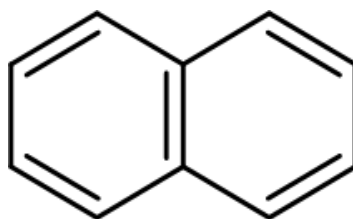
A EPA classifica 16 compostos de HPAs como prioritários, exigindo um monitoramento contínuo devido ao seu elevado risco à saúde humana e sua onipresença no meio ambiente. Dentre esses compostos destaca-se o NAF, presente na lista da IARC desde 2000, em virtude da sua alta toxicidade e seus comprovados efeitos precursores da carcinogenicidade, além de sua presença expressiva no ambiente (Barbosa Junior *et al.*, 2023; Kacmaz, 2019; Kim, *et al.*, 2013; Kumari e Lakhani, 2017).

### 4.3 NAFTALENO

O naftaleno (NAF), representado na **Figura 2**, é o HPA de menor peso molecular, formado por apenas dois anéis benzênicos condensados em sua estrutura molecular ( $C_{10}H_8$ ). Possuindo um odor característico, trata-se de um sólido cristalino de estrutura laminar, coloração branca a levemente amarelada e odor característico, com elevado potencial tóxico associado à exposição ou inalação prolongada (Choi *et al.*, 2017; Preuss, Angerer e Drexler, 2003).

Seus efeitos colaterais são geralmente associados à diarreia, náuseas, cefaleia, irritação nasal e da garganta, aumento da frequência cardíaca e vômitos. Por muitos anos o naftaleno foi considerado um HPA não carcinogênico. Entretanto, desde a década de 2000, esse composto passou a ser considerado potencialmente cancerígeno, conforme evidenciado por estudos conduzidos pelo *National Toxicology Program* (NTP) dos Estados Unidos e a IARC, principalmente em situações de exposição ambiental e ocupacional por períodos prolongados (Choi *et al.*, 2017; Makar *et al.*, 2019; NTP, 2000; Preuss, Angerer e Drexler, 2003; Yost *et al.*, 2021).

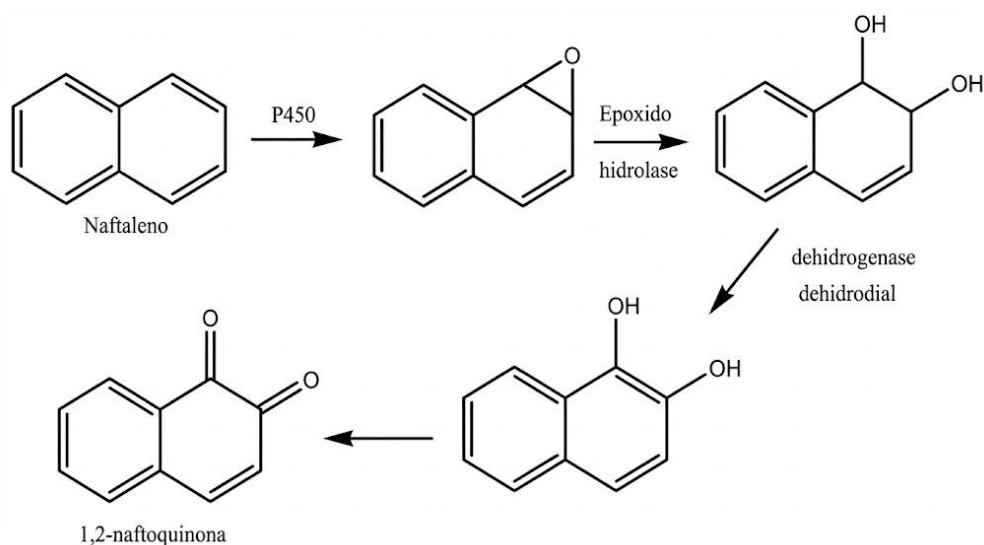
**Figura 2** - Molécula de Naftaleno.



**Fonte:** Autoria própria (2026).

Assim como ocorre em muitos carcinógenos químicos, a toxicidade do NAF depende de sua ativação metabólica. Saeed *et al.* (2006) propuseram o mecanismo de reação metabólica do NAF (**Figura 3**), demonstrando a origem do 1,2-naftoquinona (1,2-NQ) por meio da ativação enzimática através do citocromo P450. A 1,2NQ, por ser eletrofílico, pode reagir covalentemente aos nucleófilos celulares de DNA e RNA levando assim a possíveis mutações genéticas (Bernardo *et al.*, 2016; Ohnishia *et al.*, 2018).

**Figura 3** - Ativação metabólica do naftaleno via formação de quinona.



**Fonte:** Adaptado de Bernardo (2016).

Alguns trabalhos relatados na literatura constatarem a presença constante de NAF em corpos hídricos, como demonstrado por demonstrado por Zhang *et al.* (2019) que identificaram HPAs em todas as amostras de águas potáveis coletadas na China, e ressaltaram que o NAF foi o segundo mais abundante dentre todos quantificados. Em Chiba, no Japão, Kanno *et. al.* (2010) constatarem que o NAF foi o quarto HPA com maior concentração em águas potáveis e o poluente de maior concentração em águas de rio nas amostras coletadas. Nesse sentido, Karyab *et al.* (2013) descrevem o NAF como o segundo HPA de maior frequência dentre todos os detectados, e o sexto de maior concentração em Teerã, Irã.

Outra matriz de igual importância no qual constatou-se a presença desses analitos, são as matrizes alimentícias, Guimarães (2014) que identificou, além de outros HPAs, a presença de naftaleno em amostras de caju e tomate. Nesse mesmo sentido, Vilela Júnior (2017) quantificou NAF em amostras de camarão provenientes da cidade de Sergipe. Enquanto Sampaio (2016) detectou NAF em amostras de caranguejo-uçá, e também nos sedimentos do mangue ao qual habita.

#### 4.4 MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DE HPAs

Diversos métodos podem ser empregados para a quantificação e identificação de HPAs, destacando-se principalmente às técnicas cromatográficas e espectroscópicas (Costa, 2017).

No caso da cromatografia gasosa (CG), a quantificação geralmente é realizada por meio

de detectores acoplados, como a espectrometria de massas (GC-MS), detector de ionização de chama (FID) e detector de descarga de ionização por barreira (BID). Já na cromatografia líquida (CL) e na cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), é comum seu acoplamento a detectores de arranjo de díodos (DAD) e detectores de fluorescência, além de sistemas mais avançados, como cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em tandem (LC-MS/MS). No mesmo sentido, as técnicas espectroscópicas apresentam uma ampla aplicação, sendo as mais utilizadas a fluorescência molecular, a espectroscopia raman e a espectroscopia no infravermelho (IR), ao qual permitem identificar padrões estruturais característicos dos HPAs (Alves, 2024; Dalvand e Ghiasvand, 2019; De Freitas Junior, *et al.*, 2019; Hacke, Lima e Kuss, 2022; Karlowatz, Kraft e Mizaikoff, 2004; Lima, Raimundo e Pimentel, 2011; Noor *et al.*, 2018; Salama, Omar e Zafar., 2020; Zoveidavianpoor, 2018).

Na literatura são recorrentes os trabalhos utilizando as técnicas cromatográficas. Wu *et al.* (2017) estabeleceram uma técnica analítica para detectar HPAs em amostras de musgos, utilizando GC-MS, constatando um limite de detecção de 0,1 a 2,0 ng/mL, enquanto o limite de quantificação variou de 0,3 a 6,7 ng/mL. Utilizando esse mesmo detector Surma, Sadowska-Rociak e Cieřlik (2014) criaram um método voltado à detecção de HPAs em alimentos de origem animal, esse método proposto apresentou uma eficiência de recuperação entre 72,4% e 110,8%. Neste mesmo sentido, Cristale, Silva e Marchi (2008) propuseram um método utilizando CG-MS/MS para fazer uma determinação simultânea de 17 HPAs em materiais particulados atmosféricos e constataram um ganho de até 5 vezes em detectabilidade em relação ao método CG-MS (SCAN) tradicional.

Em relação a CL, Brum, Cassella e Pereira Netto (2008) realizaram a quantificação de 15 HPAs em amostras de água fluvial. O procedimento adotado envolveu a CLAE com detector fluorescente e foi aprimorado por meio de uma abordagem multivariada aplicada à etapa de extração líquido-líquido. As taxas de recuperação variaram entre 80,9% e 106%, com média de  $97,1 \pm 6,8\%$ . Miège, Dugay e Hennion (2003) examinaram a presença de 16 HPAs em lodo seco, utilizando CLAE com detecção por fluorescência e ultravioleta, e registraram concentrações entre 0,09 e 0,9 mg/kg. Também utilizando CLAE acoplado com detector de fluorescência, Foan e Simon (2012) aperfeiçoaram o processo de extração líquida pressurizada, empregando ferramentas quimiométricas, com o objetivo de identificar HPAs em musgos.

É possível então constatar uma certa complexidade nos métodos citados, uma vez que se tratam de técnicas que exigem preparos de amostra muitas vezes dispendiosos, laboriosos e demorados, além de resultarem em grande geração de resíduos. Em virtude do exposto, as técnicas voltamétricas têm sido alvo de pesquisas para validação de métodos destinados a determinação desses HPAs.

Ferreira (2021), utilizou um eletrodo de trabalho de carbono vítreo (ECV) modificado com ftalocianina para determinar NAF e acenafteno (ACE), fazendo uso da técnica de voltametria de onda quadrada (VOQ), obtendo resultados positivos, alcançando limites de detecção de  $3,01 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  e  $2,85 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ , para NAF e ACE, respectivamente.

Nesse mesmo sentido, Alves (2024) desenvolveu um sensor eletroquímico utilizando um ECV modificado com nanomateriais para a determinação de benzeno, tolueno, xileno (BTX) e NAF, utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial (VPD) e estimaram um limite de detecção (LD) de  $0,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  e limite de quantificação (LQ) de  $1,8 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  para o NAF. Enquanto para os compostos BTX obtiveram LD de  $1,8 - 2,2 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $2,2 - 2,7 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $2,0 - 2,6 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  e LQ de  $6,2 - 7,3 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $7,2 - 8,9 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $6,6 - 8,8 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente.

Pop e colaboradores (2024) determinaram simultaneamente naftaleno, benzeno e antraceno em amostras de água potável utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro (EDDB) e fazendo uso da VPD. Neste estudo os autores obtiveram um LD de  $0,40 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  para o benzeno,  $0,04 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  para o NAF e  $0,70 \text{ nmol L}^{-1}$  para o antraceno. Outros estudos também demonstraram a viabilidade das técnicas voltamétricas para a determinação de HPAs em diversas matrizes (Alves *et al.*, 2024; Costa, 2017; Xu *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2019).

#### 4.5 TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS

As técnicas voltamétricas constituem uma ramificação da eletroanalítica cujo objetivo é caracterizar, identificar e quantificar determinadas espécies químicas por meio da medição de correntes elétricas em função de um potencial aplicado (I vs  $E_p$ ). Assim como as demais técnicas eletroanalíticas, as técnicas voltamétricas dependem da ocorrência dos processos redox na interface eletrodo-solução, os quais são governados pelos fenômenos de transporte de massa e transferência de cargas (Fatibello-Filho *et al.*, 2022; Pacheco *et al.*, 2013).

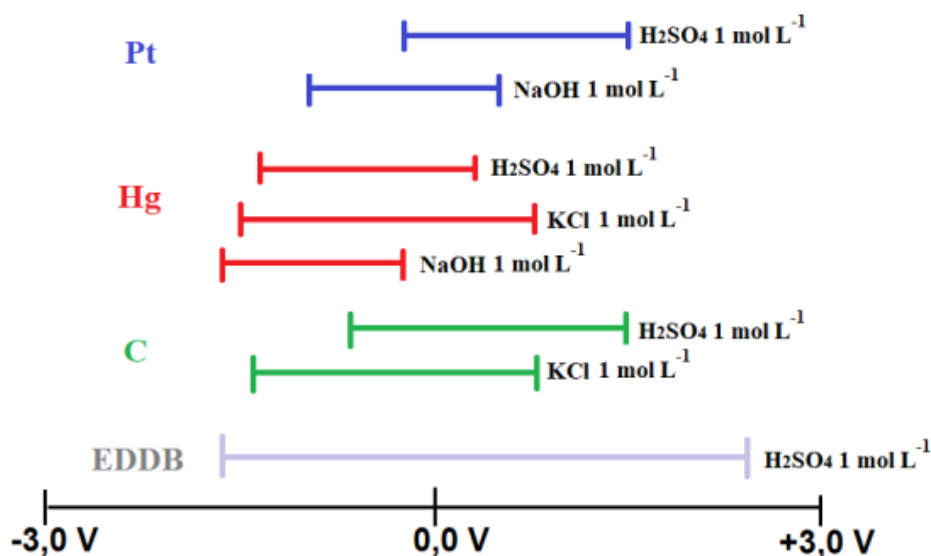
O transporte de massa pode ocorrer por três mecanismos principais: difusão, migração e convecção. O transporte por migração pode ser minimizado mediante a adição do eletrólito de suporte em excesso, cuja concentração é tipicamente de 50 a 100 vezes maior que a da



espécie química de interesse, evitando-se, assim, a formação de um campo elétrico proveniente do gradiente de cargas. Por sua vez, o transporte por convecção é reduzido pela interrupção de distúrbios mecânicos da solução, como a agitação, antes da aplicação do potencial de trabalho. Além disso, o efeito da convecção pode ser controlado por meio do tempo de agitação mecânica e/ou magnética previamente à realização das medidas voltamétricas. Dessa forma, é possível observar que os transportes de massa governados por migração e convecção podem ser significativamente reduzidos. Em contrapartida, o transporte de massa governado por difusão constitui uma variável que não pode ser controlada, enquanto a migração e a convecção podem ser minimizadas ou controladas experimentalmente. Assim, em medidas voltamétricas, o transporte de massa ocorre predominantemente por difusão nos experimentos. (Fatibello-Filho *et al.*, 2022; Pacheco *et al.*, 2013).

As medidas voltamétricas são realizadas mediante o emprego de três eletrodos, sendo eles: eletrodo de trabalho (ET), eletrodo de referência (ER) e eletrodo auxiliar (EA). O ET é responsável por promover o processo redox, eletrólise, das espécies químicas analisadas sob uma faixa de potencial determinada. A escolha desse eletrodo é de suma importância para desenvolvimento dos métodos eletroanalíticos. Dependendo da composição química e das características do ET sua faixa de potencial pode variar, como é possível observar na **Figura 4** (Skoog *et al.*, 2002; Pacheco *et al.*, 2013; Fatibello-Filho *et al.*, 2022).

**Figura 4** - Janela de potencial de diferentes eletrodos de trabalho.



Fonte: Fatibello-Filho (2022).

O ER tem por finalidade manter o potencial da célula constante, fornecendo um potencial conhecido e estável, servindo como base de comparação para controlar e medir com precisão o potencial aplicado ao ET. Enquanto o EA completa o circuito elétrico, permitindo o fluxo de corrente, sem interferir nas reações químicas de interesse (Skoog *et al.*, 2002; Fatibello-Filho *et al.*, 2022).

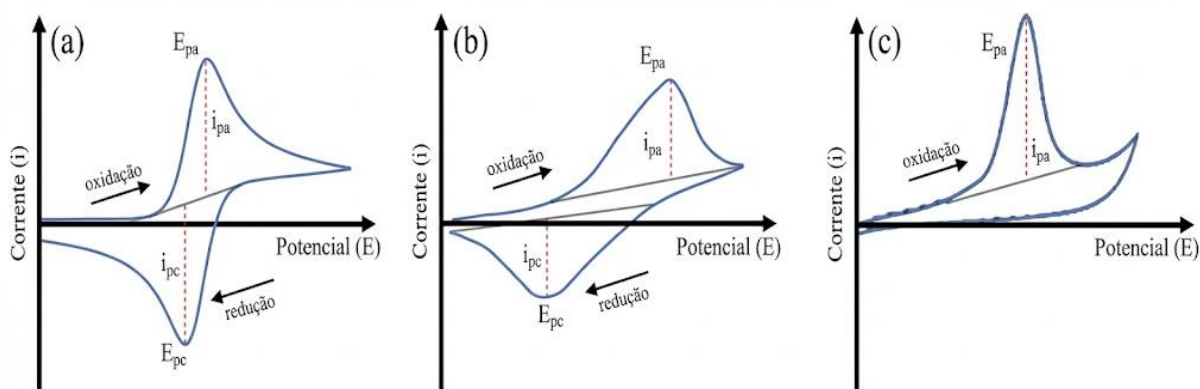
#### 4.5.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) é classificada como uma técnica de cunho qualitativo, amplamente utilizada na investigação dos mecanismos eletroquímicos e informações termodinâmicas. Por meio desta técnica, é possível determinar a cinética das reações, estudar a reversibilidade do processo redox das espécies químicas de interesse. Bem como, estimar o número de elétrons envolvidos no processo redox e realizar a determinação da área eletroativa do eletrodo de trabalho (Skoog *et al.*, 2002; Fatibello-Filho *et al.*, 2022).

Na VC as medidas são realizadas por meio da variação do potencial aplicado em virtude do tempo, obtendo um perfil de excitação que segue um perfil triangular, ao qual o potencial é incrementado linearmente de forma gradativa, denominado sentido direto, até um valor limite e em seguida revertido, denominado sentido inverso, até retornar ao potencial de partida (Skoog *et al.*, 2002; Fatibello-Filho *et al.*, 2022).

Por consequência, essa forma de aplicação de potencial resulta na obtenção de um voltamograma caracterizado com a presença de dois sinais associados à espécie química de interesse: um sinal catódico e um sinal anódico, correspondentes, respectivamente, aos processos de redução e oxidação para processos reversíveis (**Fig. 5a**), ou quase reversíveis (**Fig. 5b**), que tem como característica um par de potencial de picos, sendo um catódico ( $E_{pc}$ ) e outro anódico ( $E_{pa}$ ). Em contrapartida, para processos irreversíveis (**Fig. 5c**), observa-se a presença de apenas um dos picos no voltamograma, que pode ser referente ao processo de oxidação ou de redução, dependendo da natureza da espécie química de interesse. Além disso, outros parâmetros importantes fornecidos por essa técnica são informações da corrente de pico catódica ( $I_{pc}$ ) e/ou anódica ( $I_{pa}$ ) (Bard, Inzelt e Scholz, 2008; Brett e Brett, 1996; Skoog *et al.*, 2002; Wang, 2006).

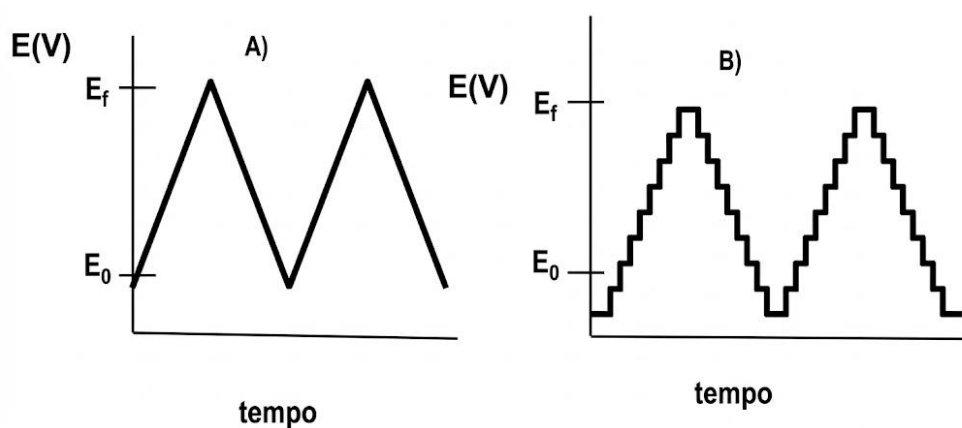
**Figura 5** – Voltamogramas de VC para sistemas reversíveis (a), quase-reversível (b), irreversível (c).



Fonte: Silva (2019).

Na **Figura 6**, é apresentada a forma de aplicação do potencial na VC. A **Figura 6a** ilustra a aplicação de um potencial com varredura linear, enquanto a **Figura 6b** demonstra a aplicação de um potencial do tipo escada. Esse tipo de aplicação tem como atributo a diminuição da corrente capacitiva, contribuindo para o aumento da sensibilidade da técnica VC.

**Figura 6** – Sinais provenientes da excitação da VC.



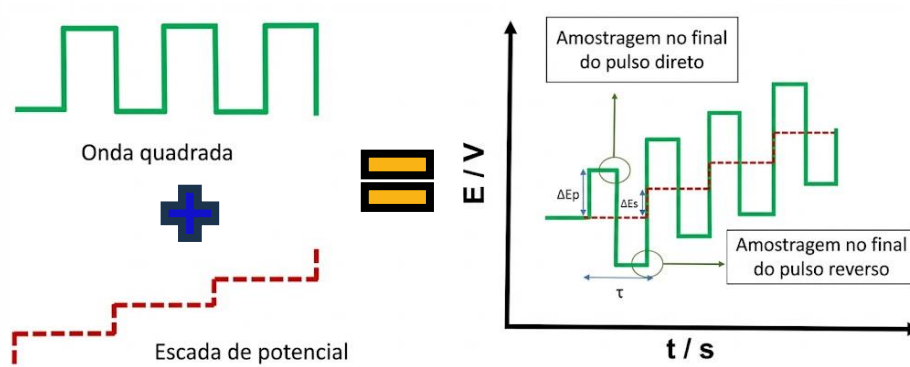
Fonte: Silva (2019).

#### 4.5.2 Voltametria de onda quadrada

A voltametria de onda quadrada (VOQ) é uma das técnicas mais sensíveis da eletroanalítica, destacando-se também pela elevada velocidade de aquisição de dados, em razão de sua alta taxa de varredura. O sinal de excitação da VOQ (**Fig. 7i**) é obtido pela superposição de uma sequência de pulsos de potencial de mesma amplitude ( $\Delta E_p$ ) sobre uma rampa de potencial em forma de escada, caracterizada por incrementos constantes de potencial ( $\Delta E_s$ ) aplicados a cada semiperíodo. Cada degrau dessa escada apresenta duração correspondente a um período completo do sinal de onda quadrada ( $2\tau$ ) (Bard, Inzelt e Scholz, 2008; Brett e Brett, 1996; Wang, 2006).

A medição da corrente nessa técnica é realizada em dois instantes distintos: ao final do pulso direto, cuja direção coincide com a da varredura de potencial, e ao final do pulso reverso, cuja direção é oposta à varredura. A partir dessas medidas, obtêm-se as correntes direta ( $i_d$ ) e reversa ( $i_r$ ), sendo o sinal analítico, corrente resultante ( $\Delta i$  ou  $i_t$ ), calculado pela diferença entre elas. Esse procedimento possibilita a significativa minimização da contribuição da corrente capacitiva em relação à corrente total. Dessa forma, o voltamograma resultante consiste no gráfico da diferença entre as correntes direta e reversa em função do potencial aplicado. (Fatibello-Filho *et al.*, 2022; Skoog *et al.*, 2002;).

**Figura 7** – Representação esquemática do sinal de excitação da VOQ.



Fonte: Autoria própria (2026).

Uma forma de complementar e maximizar os benefícios oferecidos pela voltametria é a incorporação de um sistema automático em fluxo-batelada, o qual permite maior precisão e reprodutibilidade, além da redução do consumo de amostras e reagentes. Esse tipo de sistema

também possibilita uma elevada frequência analítica e a minimização de erros sistemáticos provenientes do analista, como aqueles associados à adição manual de soluções por pipetagem.

#### 4.6 ANALISADOR AUTOMÁTICO EM FLUXO-BATELADA (*FLOW-BATCH*)

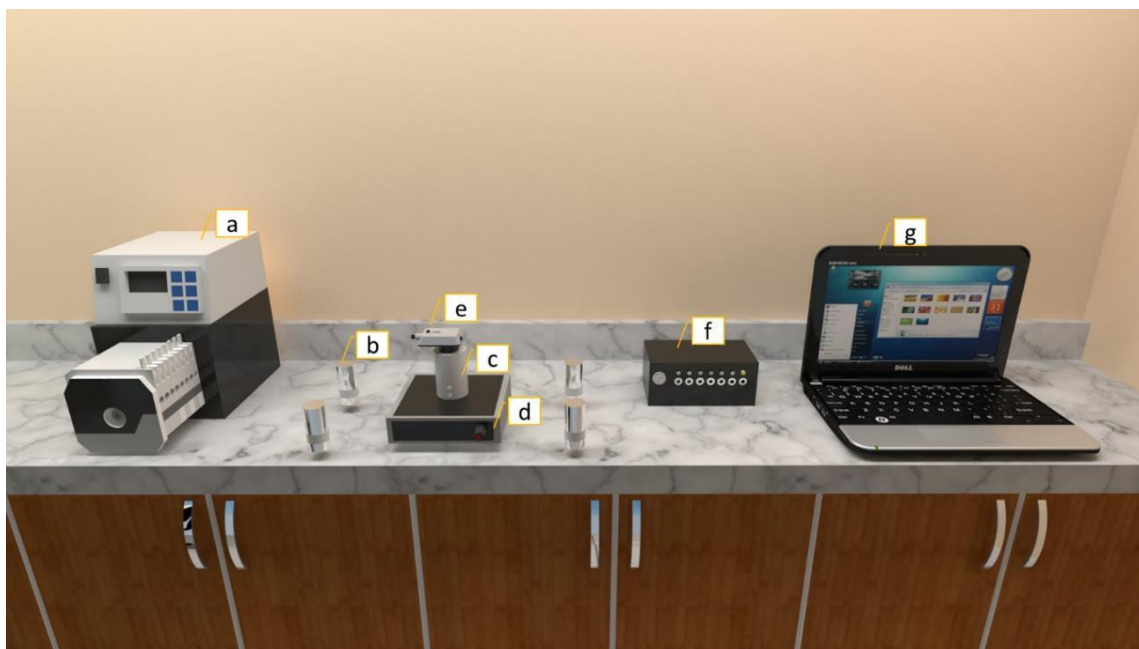
Em 1999 Honorato e colaboradores propuseram um sistema automático híbrido como uma proposta para uma nova abordagem de titulação automatizada, o fundamento do chamado Analisador em Fluxo-Batelada (FBA) era combinar as principais características de um sistema de injeção em fluxo com o sistema de análise em batelada convencional. Assim, a manipulação de fluidos se assemelha às técnicas de análise em fluxo. A etapa de reação ocorre em uma câmara estática de mistura, característica herdada dos sistemas em batelada tradicionais. Essa configuração possibilita um maior controle sobre o tempo de reação e a homogeneidade do meio reacional, aspectos oferecidos de forma limitada em sistemas de fluxo convencional (Andrade, 2017; Lima, 2018; Moreira, 2009).

Assim, o FBA ganhou notória relevância, consolidando-se como um sistema analítico versátil e inovador, capaz de unir a automação dos sistemas em fluxo à flexibilidade dos métodos em batelada. Suas diversas aplicações confirmam sua importância na química analítica moderna, além de evidenciarem seu potencial para atender às atuais demandas por métodos rápidos, sustentáveis e de baixo custo (Andrade, 2016; Lima, 2018).

Em um analisador em fluxo-batelada, as alíquotas da amostra e dos padrões são injetadas de forma sequencial a uma câmara de mistura (CM), sendo este o componente principal desse analisador tendo em vista que nela são realizadas as medidas analíticas das amostras e/ou padrões utilizados, proporcionando alta velocidade analítica, baixo consumo de amostra e reagentes, além da precisão na preparação das soluções de calibração, ou condicionamento da amostra (Andrade, 2016; Diniz, *et al.*, 2012; Honorato *et al.*, 1999).

O FBA é composto por diversos componentes sendo eles: uma CM; uma bomba peristáltica; tubos de bombeamento dos fluidos; válvulas solenoides de três vias; um acionador de válvulas, um agitador mecânico, ou magnético, e um computador contendo a interface que viabiliza o controle e gerenciamento do sistema automático. Uma ilustração de um sistema FBA proposto por Diniz e colaboradores (2012), encontra-se na **Figura 8**.

**Figura 8** – Ilustração dos principais componentes do sistema FBA. (a) bomba peristáltica; (b) válvula solenoide; (c) câmara de mistura; (d) agitador magnético; (e) sistema de detecção; (f) acionador de válvulas e (g) computador.

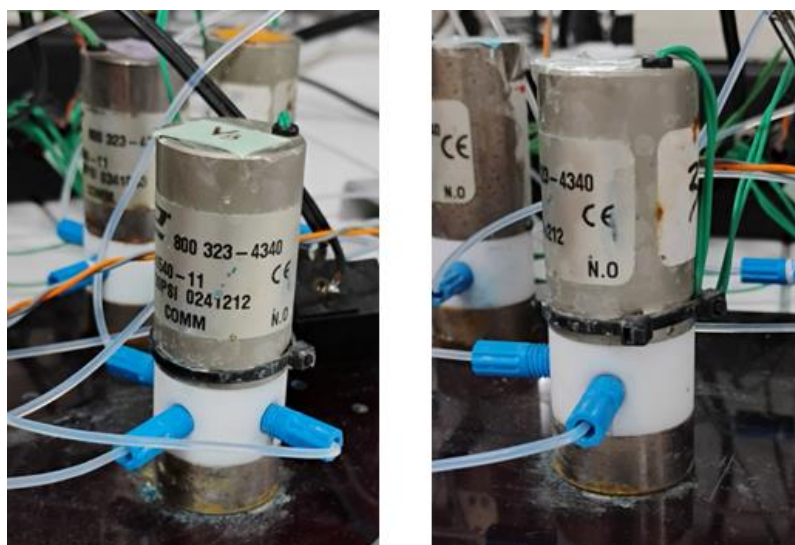


**Fonte:** Adaptado de Andrade (2017).

A bomba peristáltica é responsável pela propulsão contínua dos fluidos garantindo o transporte preciso de amostras e reagentes até a CM. O direcionamento do fluxo é controlado pelas válvulas solenoides (VS), **Figura 9**, que permitem conduzir os fluidos para a CM, retornar ao recipiente de origem ou enviá-los ao recipiente de descarte. A precisão no volume transferido é obtida por meio do controle programado do tempo de abertura e fechamento das válvulas, possibilitando a comutação múltipla de fluídos de forma simultânea ou sequencial. Essa automação reduz significativamente erros operacionais, incluindo desvios sistemáticos (Andrade *et al.*, 2020; Diniz, *et al.*, 2012; Lima, 2018).

De modo geral, as VS mais utilizadas em FBA são as de três vias (Figura 9). Uma das vias responsável pela passagem do fluido proveniente do recipiente, enquanto as outras duas permitem o direcionamento do fluxo, possibilitando sua condução à CM ou o seu retorno ao seu recipiente de origem (Diniz *et al.*, 2012; Moreira, 2009; Santana, 2018).

**Figura 9** - Imagens de uma válvula solenoide de três vias utilizada nesse trabalho.



Fonte: Autoria própria (2026).

O acionador de válvulas (AV) é o componente responsável pela abertura e fechamento das VS. Quando a VS é acionada por meio do AV, o caminho que conduz a solução à CM é liberado. Por outro lado, quando a VS está fechada, o fluido percorre o caminho do reciclo, o que reduz o desperdício da solução. Para viabilizar esse funcionamento, o AV é controlado por um microcomputador previamente programado, que permite o acionamento preciso da válvula em função do tempo e da sequência operacional do sistema, aumentando, assim, o controle sobre o volume transportado. (Andrade, 2017; Lima, 2018; Santana, 2018).

Dessa forma, em virtude de sua alta versatilidade na otimização de métodos de análise, o FBA tem sido amplamente aplicado em diferentes matrizes, incluindo a determinação de compostos contaminantes em alimentos, fármacos e matrizes ambientais, podendo ser uma ferramenta poderosíssima para o desenvolvimento de métodos voltamétricos de alta sensibilidade e reprodutibilidade.

#### 4.6.1 Aplicações do FBA

Andrade (2016), desenvolveu um método automático em FBA baseado em pontos quânticos de carbono para a determinação de cobre (II) em óleos comestíveis por fluorescência. Posteriormente, Andrade e colaboradores (2020) propuseram um sistema fluxo-batelada para automatizar as etapas de extração e pré-concentração dos íons cobre (II) em cachaça, evidenciando a versatilidade da técnica na preparação de amostras. De forma semelhante,

Barreto (2016) desenvolveu um sistema automatizado para extração em fase sólida magnética aplicado a matrizes aquosas e oleosas.

Lima (2018) apresentou um FBA baseado em imagens digitais para determinar N-acetil-L-cisteína em formulações farmacêuticas, demonstrando a integração do FBA com técnicas alternativas de detecção. Zhu *et al.* (2019) também empregaram o instrumento analisador em fluxo-batelada, utilizando um sistema em bomba de seringa para a determinação espectrofotométrica de cromo hexavalente em amostras de águas ambientais e potáveis. Nesse estudo, o sistema FBA foi empregado na etapa de quantificação, permitindo a introdução precisa e controlada de amostras e reagentes em uma câmara de reação. O sistema apresentou elevada sensibilidade, baixo consumo de reagentes e boa reprodutibilidade, evidenciando o potencial do *flow-batch* para análises automatizadas de concentração em níveis de traço.

Mais recentemente, Roth, Medina e Knochen (2025), desenvolveram um FBA para a determinação *in situ* de cloro residual em água potável, empregando o método fotométrico com *N,N'*-dietil-p-fenilenodiamina. O sistema FBA permitiu a adição sequencial e controlada de amostra, reagente e tampão em uma célula de reação/detecção, com mistura promovida pela turbulência dos fluidos. A detecção fotométrica foi realizada por um sistema LED–fotodiodo acoplado a um microcontrolador Arduino®, possibilitando análises automatizadas com boa precisão, baixo consumo de reagentes e robustez operacional.

Rodrigues *et al.* (2022) propuseram um analisador de fluxo em batelada baseado em imagens digitais (DIB-FBA) para a especiação química de ferro em amostras de tomate. O sistema permitiu a determinação de ferro total e Fe(III), por diferença, com elevada frequência analítica, baixo consumo de reagentes e resultados compatíveis com métodos de referência.

Por fim, Liang *et al.* (2025) desenvolveram um sistema analítico baseado em FBA para a determinação de polifenóis em amostras de chá, empregando a reação de acoplamento por diazotação como etapa de detecção, obtendo boa sensibilidade, reprodutibilidade e redução do consumo de reagentes.

A integração de técnicas voltamétricas com sua alta seletividade e capacidade de quantificação em concentrações extremamente baixas em junção com o sistema híbrido pode proporcionar uma sensibilidade ainda maior, bem como uma alta reprodutibilidade, especialmente em análises de interesse ambiental, industrial e contaminantes iônicos metálicos (Lima, 2018; Fatibello Filho, 2020; Andrade 2016;).



## 5 METODOLOGIA

### 5.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes utilizados para preparo das soluções para realização do tratamento eletroquímico, solução tampão e soluções estoques de naftaleno e ferrocianeto de potássio, são de pureza analítica (99% de pureza) adquiridos da *Sigma-Aldrich*. Bem como, todas as soluções descritas foram preparadas utilizando água deionizada proveniente de um sistema Milli-Q, apresentando resistividade específica de  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$  a  $25^\circ \text{C}$ .

A solução estoque de concentração  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  de NAF foi preparada utilizando uma solução 3:1 de etanol: água (v/v) devido à baixa solubilidade do naftaleno em água, enquanto a solução estoque de ferrocianeto de potássio ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  foi adquirido da Ecibra®.

Os eletrólitos de suporte utilizados nas medidas voltamétricas foram o Britton-Robinson (BR) e KCl, ambos  $0,1 \text{ mols L}^{-1}$ . O tampão BR ( $2 \leq \text{pH} \leq 10$ ) foi preparado pela mistura dos ácidos acético, bórico e fosfórico, e seu pH foi ajustado fazendo a adição de NaOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  como descrito por Ensafi (2004). A solução de ácido sulfúrico ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi utilizada como solução para o tratamento eletroquímico do EDDB.

### 5.2 INSTRUMENTOS

Neste trabalho, os voltamogramas foram obtidos com o uso de um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 302N (**Figura 10**), da Eco Chemie Autolab. A coleta e análise dos dados voltamétricos foram realizadas por meio do *software* NOVA, versão 2.1.8, desenvolvido pela Metrohm® (Herisau, Suíça).

**Figura 10** - Potenciostato/Galvanostato Eco Chemie Autolab Modelo PGSTAT 302N.



Fonte: Autoria própria (2026).

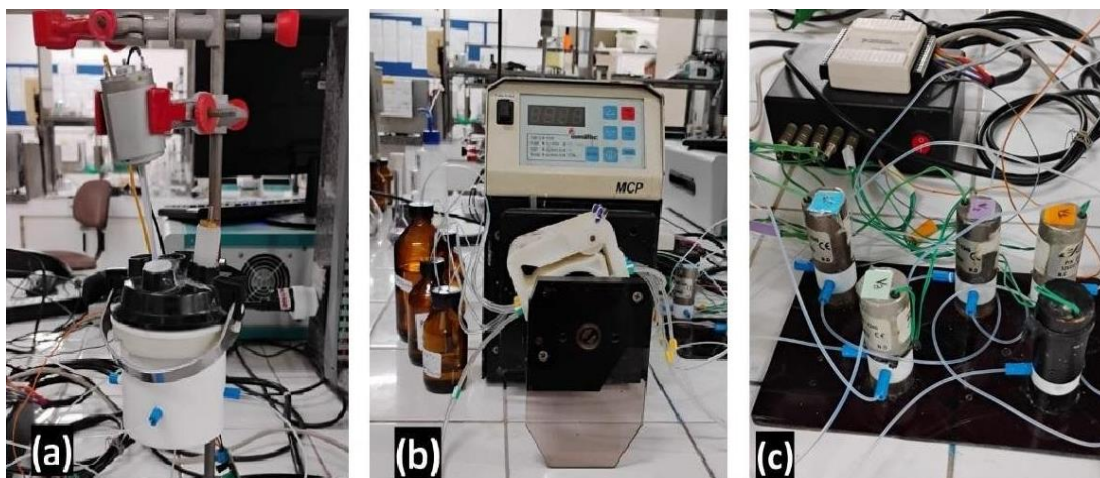
As análises voltamétricas tradicionais foram executadas em uma célula eletroquímica com volume máximo de 30 mL, obtidas pela Metrohm® (Suíça) e para o método alternativo foi realizada na câmara de mistura (CM). Tanto para o método convencional e alternativo, o sistema eletroquímico foi composto por um EDDB, um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) e um eletrodo auxiliar de platina (Pt), adquiridos da Metrohm® (Suíça).

### 5.3 SISTEMA AUTOMÁTICO PROPOSTO

O FBA é composto por diversos componentes sendo eles: uma CM; uma bomba peristáltica; tubos de bombeamento dos fluidos; cinco VS de três vias; um AV, um agitador mecânico e um computador contendo a interface que viabiliza o controle e gerenciamento do sistema automático. A comunicação entre o AV e o microcomputador foi realizada através da interface de controle NI USB-6009, da *National instruments*®, via porta USB do computador. Sendo assim, na **Figura 11** é possível observar o sistema proposto, e seus componentes.

O detector do presente trabalho, por intermédio de um potenciostato, será composto de um sistema de 3 eletrodos: ET que tem por função promover o processo redox das espécies químicas; ER que tem por função manter o potencial controlado durante as medidas voltamétricas e EA que tem por função fechar o circuito da célula voltamétrica.

**Figura 11** - Demonstração do sistema automático proposto. (a) Câmara de mistura e agitador mecânico; (b) Bomba Peristáltica e tubos de bombeamento; (c) Válvulas solenoides e acionador de válvulas.



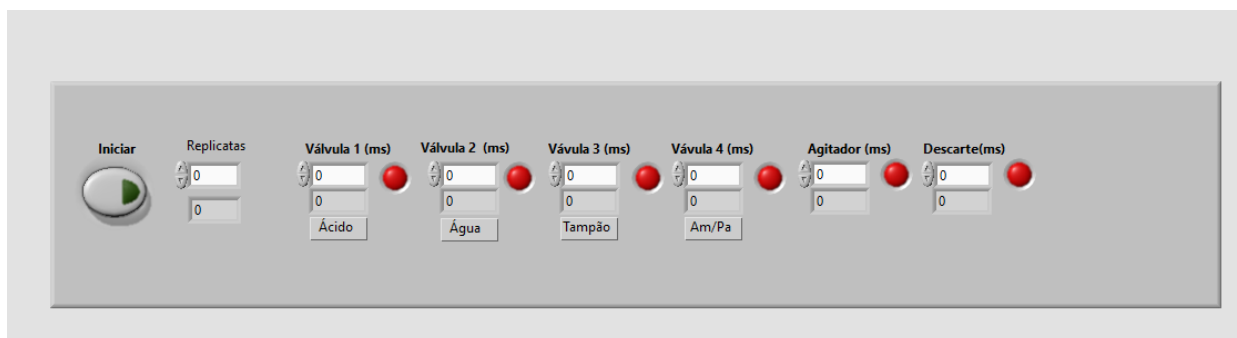
Fonte: Autoria própria (2026).

#### 5.4 PROGRAMA PARA CONTROLE DO SISTEMA FBA PROPOSTO

O desenvolvimento do *software* e da interface gráfica destinado ao controle da bomba peristáltica, acionador de válvulas e do agitador mecânico, escritos em ambiente de programação *LabView®*, desenvolvido pela *National Instruments®*. Esta plataforma, conhecida por sua linguagem gráfica baseada em blocos, facilita a construção e personalização de interfaces. O *LabView®* permite a criação de arquivos executáveis compatíveis com *Windows* a partir da versão 7 e integra diversos instrumentos de medição e controle, possibilitando comunicação em tempo real com *hardware* e automação de processos. Essa flexibilidade é especialmente valiosa em ambientes de pesquisa e desenvolvimento, onde eficiência e precisão são cruciais. A **Figura 12** ilustra a estrutura de *frontend* do *software* desenvolvido para essa aplicação.

A interface do *software* é organizada em um único bloco visual central, com um botão à esquerda para acionar a propulsão da bomba e, ao lado, sete *textboxes* com funções específicas, acompanhados por um indicador que muda de vermelho (desligado) para verde (ativo). O primeiro *textbox* define o número de replicatas, o segundo controla o tempo de abertura da válvula 1 (ácido) para o tratamento eletroquímica, o terceiro regula a válvula 2 (água) para enxágue da câmara e dos eletrodos, o quarto ajusta a válvula 3 (eletrólito de suporte) utilizada nas medidas voltamétricas, o quinto define a abertura da válvula 4 (amostra/padrão) para injeção nas análises, o sexto controla o tempo de agitação da solução e o sétimo, localizado à extrema direita, regula a válvula 5 responsável pelo descarte da solução da câmara. Abaixo de cada *textbox*, há um contador que exibe o número de replicações, no caso do primeiro, ou o tempo decorrido desde o início do processo, nos demais.

**Figura 12** – Ilustração da estrutura de *frontend* da interface desenvolvida.



**Fonte:** Autoria própria (2026)

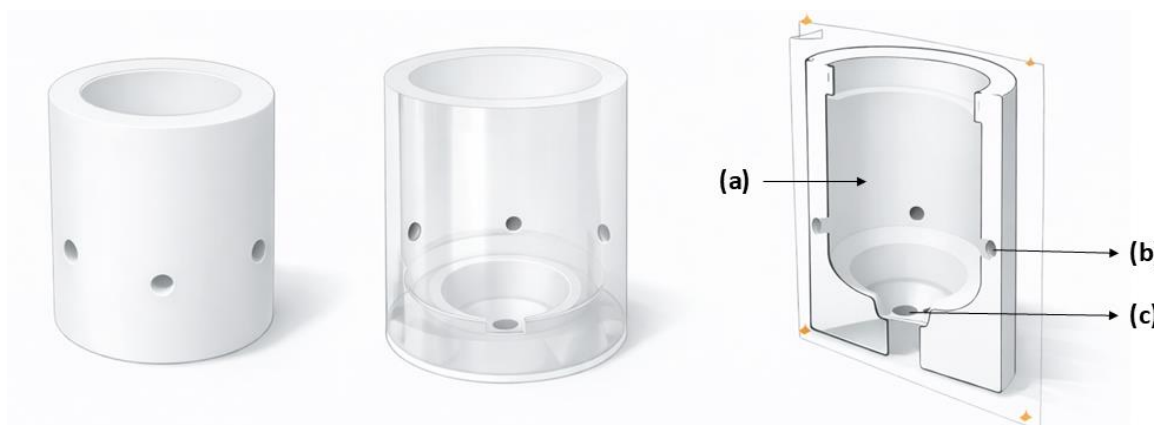
## 5.5 BOMBA PERISTÁLTICA

A propulsão dos fluidos foi realizada por meio de uma bomba peristáltica programável Ismatec®, modelo IPC, equipada com 8 roletes e 10 canais. Desses, cinco canais foram utilizados para interligar cinco VS, por meio de tubos de bombeamento de Tygon®, com a finalidade de promover o transporte e o descarte das soluções direcionadas à CM. As soluções empregadas ao longo do trabalho foram: solução estoque de NAF ( $10 \text{ mmol L}^{-1}$ ), ácido sulfúrico, água deionizada e eletrólito suporte.

## 5.6 CÂMARA DE MISTURA (CM)

A câmara de mistura (**Figura 13**) foi confeccionada em politetrafluoretileno (PTFE), comercialmente conhecido como Teflon®. Contendo 5 canais, sendo 4 canais de entrada, para às soluções (descritas na **seção 5.5**) e 1 canal de saída, para o descarte. Essa CM tem um volume máximo de 95 mL.

**Figura 13** – Ilustração técnica da câmara de mistura utilizada no sistema FBA proposto desse trabalho. (a) cavidade; (b) entrada de fluidos; (c) entrada/saída de fluidos.



**Fonte:** Autoria própria (2026)

## 5.7 ACIONADOR DE VÁLVULAS

O acionador de válvulas foi desenvolvido com o objetivo de controlar o fechamento da VS de forma independente. Para isso, foi utilizado o circuito integrado ULN2803, composto por oito portas de saída, permitindo o controle simultâneo de múltiplas válvulas.

Os sinais de controle são fornecidos por um microcontrolador Arduino<sup>®</sup>, operando com níveis lógicos de 5 V, os quais são aplicados às entradas do ULN2803. Quando ativadas, essas entradas habilitam os respectivos canais de saída do circuito integrado, que atuam como chaves eletrônicas de baixa, realizando o chaveamento para o terra (GND). As válvulas solenoide são alimentadas por uma fonte externa de 12V em corrente contínua, sendo acionadas quando o ULN2803 permite a circulação de corrente entre a válvula e o GND. Cada canal de saída é capaz de conduzir uma corrente de aproximadamente 150 mA, valor suficiente para o acionamento das válvulas utilizadas neste sistema.

## 5.8 VÁLVULAS SOLENOIDES

As válvulas solenoides, acopladas à bomba peristáltica, são responsáveis por direcionar os fluidos até a CM, cujo sua ativação/desativação é controlada pelo acionador de válvulas. Neste trabalho foram utilizadas as válvulas solenoides, tipo *three-way* da Cole Parmer<sup>®</sup> (modelo EW-01540-13), sendo uma delas bloqueada por vez, e sua posição difere quando a válvula é ativada ou desativada, dessa forma o fluxo das soluções ocorre mediante as outras duas, nesse tipo de sistema é então possível fazer um reciclo da solução, ou seja, quando a válvula solenoide não está ativa, fluxo direcionado à CM, as soluções são recirculadas para seus respectivos reservatórios.

## 5.9 ESTUDO DA VAZÃO

Com o objetivo de determinar a melhor precisão, dos volumes das soluções transportado para a CM em função do tempo de acionamento de cada válvula solenoide. Para isso, cada válvula foi avaliada individualmente por meio do bombeamento de água destilada em tempos de acionamento de 1, 3, 5, 7 e 10 s. As alíquotas expelidas eram cuidadosamente coletadas em recipientes previamente tarados e pesadas em uma balança analítica permitindo a estimativa das massas correspondentes. A partir da relação entre massa e volume, foram calculados os volumes liberados em cada condição. Com base nesses dados, foram construídas curvas de calibração correlacionando o volume inserido na câmara de mistura com o tempo de abertura das válvulas, obtidas por regressão linear. As equações resultantes foram posteriormente utilizadas para prever os tempos de acionamento necessários à implementação do procedimento analítico, assegurando que os volumes adicionados estivessem em consonância com os valores

teóricos. No caso da válvula destinada à adição de amostras, considerou-se a densidade média das matrizes para ajuste da vazão, em função da viscosidade inerente aos sistemas estudados.

#### 5.10 ESCOLHA DO ELETRODO DE TRABALHO (ET)

O EDDB (**Figura 14**) foi escolhido como ET por apresentar uma ampla janela de potencial e permitir a limpeza eletroquímica de sua superfície, eliminando a necessidade de limpeza manual. Essa característica está alinhada ao princípio de automação deste trabalho, uma vez que a limpeza pode ser realizada automaticamente pelo próprio sistema, por meio da adição controlada das soluções de limpeza.

**Figura 14** - Imagem do eletrodo de diamante dopado com boro utilizado para o desenvolvimento deste trabalho.



**Fonte:** Autoria própria (2026).

#### 5.11 ESTUDO DA ÁREA ELETROATIVA DO ELETRODO DE TRABALHO (ET)

A área eletroativa do eletrodo de EDDB foi determinada segundo a metodologia proposta por Trnkova *et al.* (2025). Inicialmente o ET foi submetido a um tratamento eletroquímica utilizando 20 mL da solução de ácido sulfúrico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  para realizar a limpeza e ativação de sua superfície. Para isso, foi realizada a aplicação de potencial de +2V por 300 segundos, para a limpeza da superfície do eletrodo, promovendo a oxidação de contaminantes orgânicos e de possíveis espécies adsorvidas na superfície do eletrodo. Na sequência foi feita a aplicação de potencial de -2V por 300 segundos, para ativar a superfície do eletrodo.

Em seguida foram efetuadas varreduras na VC, utilizando 20 mL de uma solução de cloreto de potássio (KCl)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Os parâmetros voltamétricos da VC foram pré-definidos, estabelecidos, pelo próprio *software* NOVA e janela de potencial de -0,4 até +0,8 V vs. Ag/AgCl, 12 medidas individuais foram executadas com velocidades de varredura de 5 a 500  $\text{mV s}^{-1}$ , respectivamente.

A área do ET foi calculada então utilizando a equação de Randles-Sevcik (**Equação 3**)

$$ip,a = 2,69 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} C \quad \text{Equação 3}$$

## 5.12 ESTUDO DO ELETRÓLITO DE SUPORTE E DO pH

O estudo de pH foi conduzido fazendo uso da VOQ utilizando parâmetros pré-estabelecidos pelo instrumento. Primeiramente, foi feita a diluição de 100 µL da solução estoque de NAF (10 mmol L<sup>-1</sup>) em 20 mL de solução tampão BR variando sua faixa de pH 2,0 a 10,0. Na sequência foram realizadas as varreduras na faixa de potencial +1,2 a +1,5V com o intuito de determinar o pH com maior sensibilidade de detecção do analito na técnica de VOQ.

## 5.13 ESTUDO DOS PARÂMETROS

Após estabelecer o pH ótimo para as medidas em VOQ, foram conduzidos testes para a determinação dos melhores parâmetros com o intuito de determinar a frequência (*f*) em Hz, incremento ( $\Delta E_s$ ) em mV e amplitude (*a*) em mV que favoreçam a maior sensibilidade do método. O teste foi conduzido utilizando a solução tampão de BR de pH que obteve a melhor resposta voltamétrica. Sendo assim, foram utilizados 20 mL do tampão BR, e 100 µL da solução estoque do NAF, totalizando uma concentração de 50 µmol L<sup>-1</sup> de NAF na célula eletrolítica.

## 5.14 TEMPO DE AGITAÇÃO

Após estabelecida as condições ótimas de análise (descritos nas **seções 5.12 e 5.13**) para obtenção de uma melhor resposta do analito em termos de corrente de pico, foi implementado um ensaio para determinar o melhor tempo de agitação, variando o tempo em valores de 0, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 s.

## 5.15 ESTUDO DA TAXA DE VARREDURA PARA O NAFTALENO

Para o estudo de velocidade foi empregada a técnica VC, fazendo a diluição de 100 µL de 10 mmol L<sup>-1</sup> de NAF em 20 mL do eletrólito do tampão de BR pH 10 e variando a faixa de 5 a 500 mV s<sup>-1</sup> em uma janela de potencial de 0 à +2V e 5 mV de incremento.

### 5.16 ESTUDO DO EFEITO DE MEMÓRIA

Para realizar o estudo do efeito de memória foram realizadas varreduras com duas diferentes concentrações de NAF na célula eletrolítica, 0,5 e 5,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , essas varreduras foram sucessivamente executadas utilizando VOQ com os parâmetros e tampão BR determinados anteriormente. A janela de potencial foi de +1,25 a +1,6 V.

### 5.17 CURVA ANALÍTICA, LIMITE DE DETECÇÃO E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO DO MÉTODO CONVENCIONAL E DO MÉTODO PROPOSTO

A curva analítica do método convencional (bancada) foi levantada numa faixa de concentração de 0,5 a 8,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , enquanto a curva analítica do método proposto (FBA) foi levantada numa faixa de concentração de 0,1 a 8,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , as curvas tiveram uma faixa de potencial de 0 a +1,6 V e 0 a +1,8V, respectivamente. Posteriormente foram determinados os limites de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ). O LD indica a menor concentração da substância que o método analítico é capaz de detectar, enquanto o LQ determina o menor valor da concentração que é possível ser quantificado com precisão e exatidão. Os cálculos estão de acordo com as **Equações 1 e 2**, descritas abaixo (Olivieri *et al.*, 2015).

$$LD = \frac{3S_b}{b} \quad \text{Equação 1}$$

$$LQ = \frac{10S_b}{b} \quad \text{Equação 2}$$



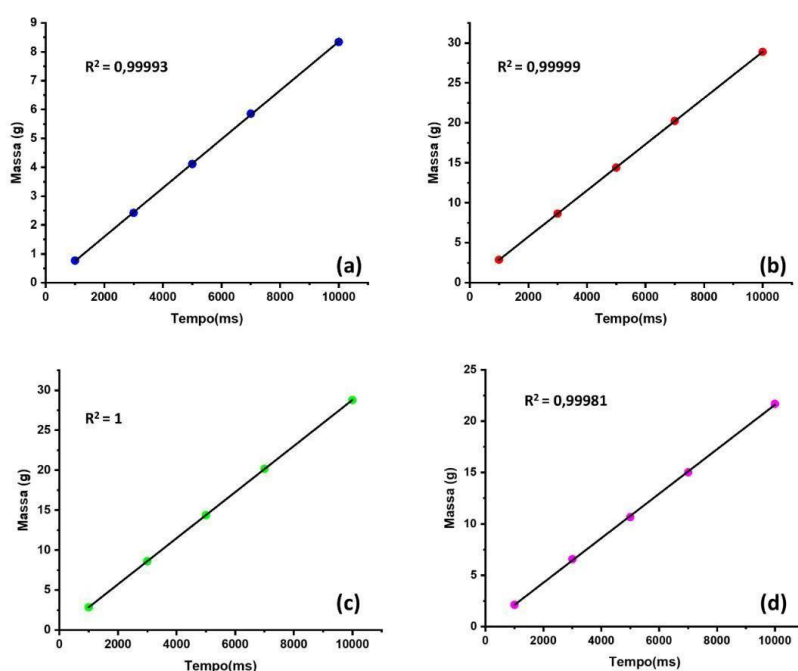
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE ABERTURA DAS VÁLVULAS SOLENOIDES

O estudo de vazão foi conduzido com a bomba peristáltica operando a 120 RPM, de forma a avaliar a linearidade entre o tempo de abertura das válvulas solenoides e o volume dispensado. Observou-se que os volumes medidos apresentaram excelente correlação linear com o tempo, como evidenciado pelos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) próximos da unidade para todas as válvulas (0,9999 para a válvula 1, 1,0000 para as válvulas 2 e 3, e 0,9998 para a válvula 4) conforme visto na **Figura 15**.

Esses resultados demonstram que a rotação de 120 RPM garante não apenas fluxo contínuo e reproduzível, mas também precisão na relação tempo- volume, fator essencial para assegurar a homogeneidade das soluções na câmara de mistura e a confiabilidade das medidas voltamétricas subsequentes. Dessa forma, 120 RPM foi estabelecida como a condição ideal de operação da bomba peristáltica no sistema proposto.

**Figura 15.** Curvas e suas respectivas correlações lineares para o gráfico de Massa (g) x Tempo (ms) cada válvula. (a) Válvula 1; (b) Válvula 2; (c) Válvula 3; (d) Válvula 4.

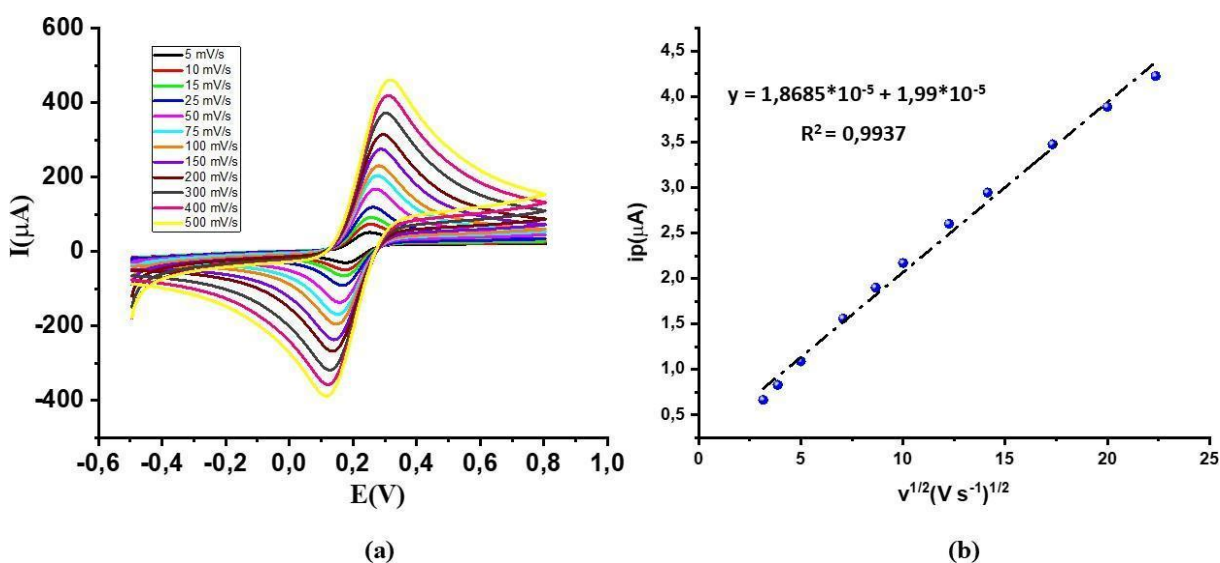


Fonte: Autoria própria (2026).

## 6.2 ÁREA ELETROATIVA DO ELETRODO DE TRABALHO

Fazendo uso da VC e utilizando a solução de eletrólito de suporte, KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, e [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> 5 mmol L<sup>-1</sup>, diluído a partir da solução estoque 0,5 mol L<sup>-1</sup>, foi feita uma sequência de varreduras com velocidades entre a faixa de 5 – 500 mV s<sup>-1</sup> com isso são obtidos os valores das correntes de pico (*i<sub>p</sub>*) referentes ao processo redox da oxidação do Fe(II)/Fe(III). Para o cálculo da área eletroativa (*A*) do EDDDB, foi feito o plot do gráfico com os valores de corrente decorrentes do pico anódica (*I<sub>pa</sub>*) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (V s<sup>-1</sup>)<sup>1/2</sup>, **Figura 16**. Aplicando a equação de Randles-Sevcik (**Equação 3**) é possível determinar a área.

**Figura 16** - (a) voltamogramas cíclicos de [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> em solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> em diferentes velocidades de varredura; (b) Gráfico da relação *I<sub>p</sub>* x *v*<sup>1/2</sup>(V s<sup>-1</sup>)<sup>1/2</sup>.



Fonte: Autoria própria (2026)

**A:** Área eletroativa do eletrodo (cm<sup>2</sup>);

**N:** Número de elétrons envolvidos na reação;

**D:** Coeficiente de difusão;

**C:** Concentração da espécie oxidada na solução (mol cm<sup>-3</sup>).

Sabendo que a concentração (*C*) é de 5 mmol L<sup>-1</sup>, o coeficiente de difusão (*D*) é 7,35x10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> e que a quantidade de elétrons envolvidos a reação (*n*) é igual a 1, e reorganizando a **Equação 3** podemos chegar na **Equação 4**, assim a área eletroativa do ET é:

$$A = \frac{1}{2,69 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} D^{\frac{1}{2}} C} \quad \text{Equação 4}$$

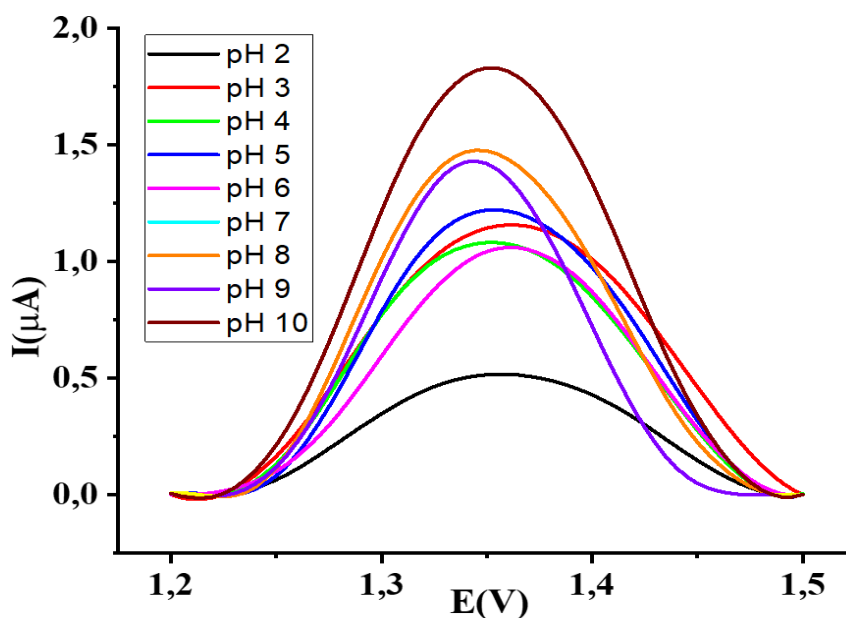
A área eletroativa do EDDB calculada foi correspondente a 13,5 mm<sup>2</sup>. Levando em consideração que a área total do eletrodo é 43,1 mm<sup>2</sup> podemos afirmar que a porcentagem da área eletroativa em relação a área total é de 31,3%.

### 6.3 INFLUÊNCIA DO pH SOBRE A RESPOSTA VOLTAMÉTRICA DO NAFTALENO

Fazendo uso da VOQ foi realizado o estudo da sensibilidade do analito. As varreduras foram realizadas em tampão Britton-Robinson com pH entre 2 a 10 e uma concentração de 50 μmol L<sup>-1</sup> de NAF. Na **Figura 17** é possível observar que o pH de maior sensibilidade do NAF empregando a VOQ foi o pH 10, levando em consideração que esse obteve a melhor resposta voltamétrica. Além disso, na **Figura 17** observa-se que a concentração hidrogeniônica do meio influencia a *i<sub>p</sub>*, possibilitando um maior sinal voltamétrico em pH 10. Nesse mesmo sentido, o *E<sub>p</sub>* tem seus valores deslocados para potenciais diferentes, indicando que dependendo do pH o sinal de oxidação do naftaleno pode variar. Porém, é notório que este não sofre um deslocamento drástico, permanecendo com *E<sub>p</sub>* na faixa entre +1,3 e +1,4V, corroborando com trabalhos já publicados que também determinam o naftaleno, como Pop *et al.* (2024), que também utilizaram EDDB como eletrodo de trabalho.

Essa permanência do *E<sub>p</sub>* indica que o mecanismo da reação é predominantemente governado pela transferência de elétrons, ou seja, não há participação significativa de prótons no processo eletroquímico de oxidação do NAF dentro da faixa de pH investigada. Dessa forma, a etapa determinante da reação não envolve equilíbrio ácido-base, caracterizando um processo redox essencialmente eletrônico. O aumento da *i<sub>p</sub>* observado em pH mais alcalino está provavelmente associado a fatores cinéticos e à maior estabilidade da espécie eletroativa nessas condições, e não a alterações no mecanismo de transferência de carga.

**Figura 17** - Influência do pH na resposta voltamétrica do NAF no EDDDB utilizando BR pH 2(—); pH 3 (—); pH 4 (—); pH 5 (—); pH 6 (—); pH 7 (—); pH 8 (—); pH 9 (—); pH 10 (—).

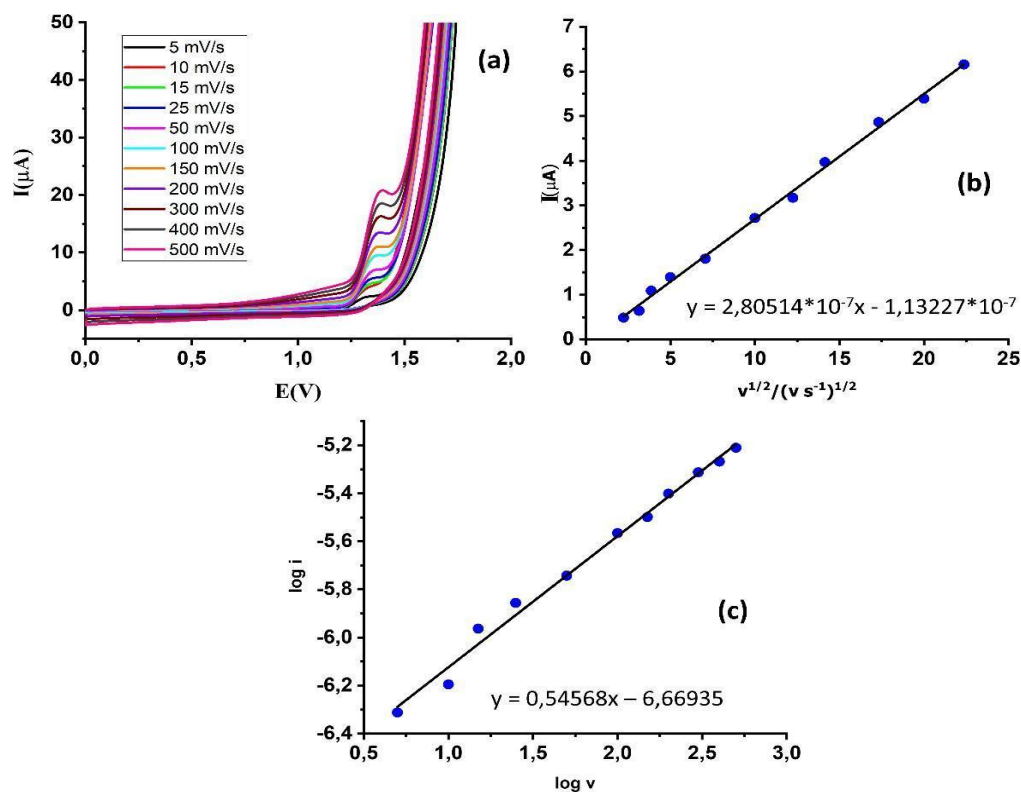


Fonte: Autoria própria (2026).

#### 6.4 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TAXA DE VARREDURA

Os estudos da influência da taxa de varredura são de fundamental importância para compreender a natureza do transporte de massa na interface eletrodo-solução, como também, seu grau de reversibilidade da reação redox. Utilizando o tampão BR (pH 10) como eletrólito de suporte foi adicionado  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de NAF e em seguida foram realizadas varreduras com taxas de 5 a  $500 \text{ mV s}^{-1}$  numa faixa de 0 a +2,0 V vs Ag/AgCl usando a técnica de VC. Como pode ser observado na **Figura 18** é possível observar apenas um sinal de resposta em potenciais de picos anódicos em aproximadamente +1,4 V, referente ao sinal de oxidação do NAF. Além disso, não existe nenhuma resposta voltamétrica em potenciais de picos catódicos, indicativos de que o NAF não apresenta processo de redução. A **Figura 18a** também demonstra uma influência da taxa de varredura com os potenciais de pico. À medida que a taxa de varredura aumenta, observa-se um leve deslocamento do sinal de oxidação para potenciais mais positivos, o que confirma a irreversibilidade no processo de oxidação do NAF.

**Figura 18** - Estudo de velocidade para o naftaleno ( $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) em tampão Britton-Robinson (pH 10). (a) Voltamograma em diferentes taxas de varreduras em concentração  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ ; (b) Gráfico  $i_p \times v^{1/2}$ ; (c) Gráfico  $\log i_p \times \log v$ .



Fonte: Autoria própria (2026).

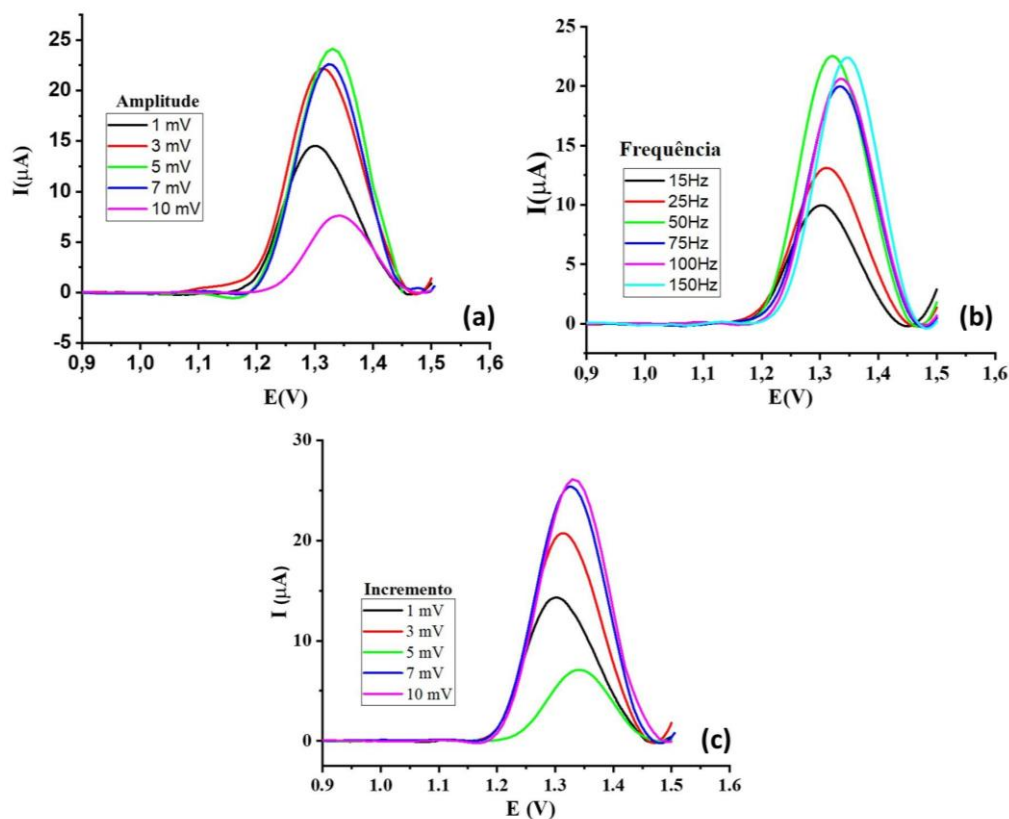
A **Figura 18b** demonstra uma relação de linearidade entre  $i_p$  versus a raiz quadrada da taxa de varredura ( $v^{1/2}$ ). Segundo a literatura essa relação é típica do comportamento de transferência de massa controlado pela difusão. Para corroborar com essa afirmativa é possível observar na **Figura 18c** o coeficiente angular da reta proveniente do plot do  $\log i_p \times \log v$ , próximo de 0,5, demonstra que esse processo é governado por difusão (Gowda, *et al*, 2014; Gosser, *et al*, 1993).

## 6.5 ESTUDO DOS PARÂMETROS PARA OTIMIZAÇÃO DA DETERMINAÇÃO DO NAF

A otimização dos parâmetros voltamétricos (**Figura 19**) é realizada com a finalidade de determinar as melhores condições do eletrodo ao detectar o analito. Essa otimização influencia diretamente a sensibilidade da técnica, levando a um maior valor da  $i_p$ .

Para isso foram avaliados a frequência ( $f$ ) de pulso, amplitude de pulso ( $a$ ) e o incremento de potencial ( $\Delta E$ s).

**Figura 19** - Voltamogramas de onda quadrada para estudo dos parâmetros utilizando NAF ( $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) e Britton-Robinson (pH 10). (a) voltamogramas da influência da amplitude na determinação de NAF; (b) voltamogramas da influência da frequência na determinação de NAF; (c) Influência do incremento na determinação do NAF.



Fonte: Autoria própria (2026).

Na **Figura 19b** é possível observar o efeito da frequência ( $f$ ) sobre a  $i_p$ . À medida que a frequência aumenta, a  $i_p$  também se eleva, indicando uma maior sensibilidade e uma forte correlação entre esse parâmetro e a corrente de pico. Entretanto, para frequências acima de 50 Hz, observa-se uma redução na sensibilidade, além do deslocamento do potencial de resposta do analito para potenciais mais positivos. Portanto, a frequência de 50 Hz foi escolhida por apresentar a melhor sensibilidade, largura do pico e não causar deslocamento do  $E_p$  em relação a outras frequências testadas.

Nesse mesmo sentido, o incremento pode influenciar na medida da  $i_p$  levando a uma maior sensibilidade da VOQ. Como notado na **Figura 19c** o aumento do incremento, exceto para a varredura de 5 mV, causou um aumento na sensibilidade do analito. Comparando os incrementos de 7 e 10 mV é possível destacar que ambos obtiveram uma  $I_p$  muito próxima, todavia o incremento de 10 mV causou um deslocamento no  $E_p$  e por isso o incremento escolhido foi o de 7 mV. Na **Tabela 1** é demonstrado os valores escolhidos para cada parâmetro.

**Tabela 1** – Parâmetros definidos para o estudo de NAF utilizando VOQ.

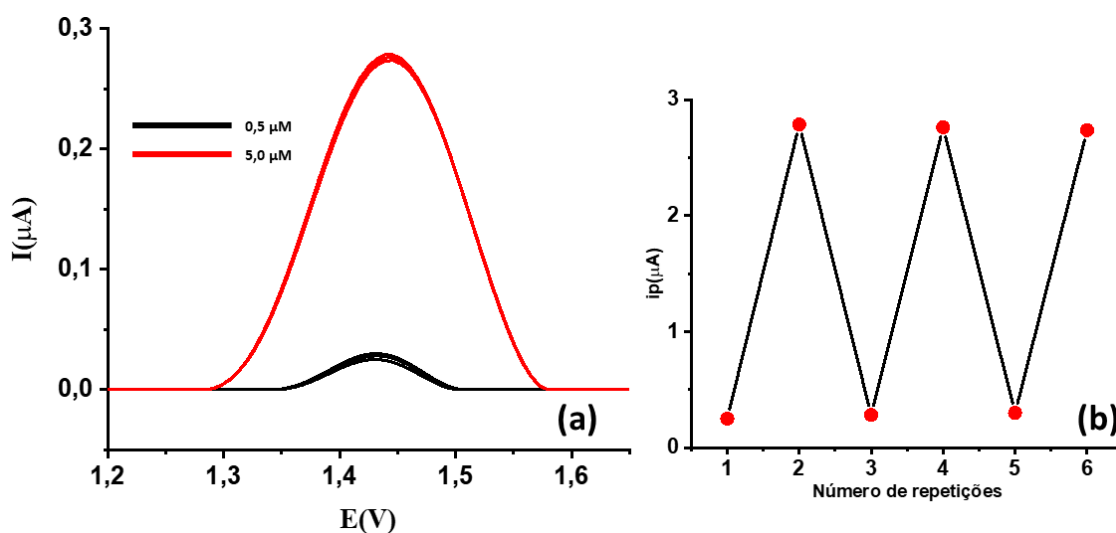
| Parâmetros voltamétricos    | Valores escolhidos |
|-----------------------------|--------------------|
| Amplitude de potencial (mV) | 5                  |
| Frequência (Hz)             | 50                 |
| Incremento de pulso (mV)    | 7                  |

Fonte: Autoria própria (2026).

## 6.6 ESTUDO DO EFEITO DE MEMÓRIA

Um dos maiores desafios da voltametria é a reprodutibilidade das análises que dependem diretamente do comportamento do analito da superfície eletroativa do eletrodo de trabalho, principalmente de sua regeneração após cada medida em relação ao analito. Um dos fenômenos que pode comprometer a qualidade dos resultados é o efeito de memória, que refere-se à influência de análises anteriores na resposta eletroquímica obtida em medições subsequentes, mesmo após a limpeza ou regeneração do eletrodo. Como visto na **Figura 20**, o EDDB não demonstrou nenhum efeito de memória (Fatibello Filho, 2020; Silva, 2019).

**Figura 20** - Estudo do efeito de memória do NAF (50  $\mu\text{mol/L}$ ) em tampão BR (pH 10).  
(a) voltamograma de onda quadrada de NAF; (b) Gráfico  $i_p$  x Número de repetições.



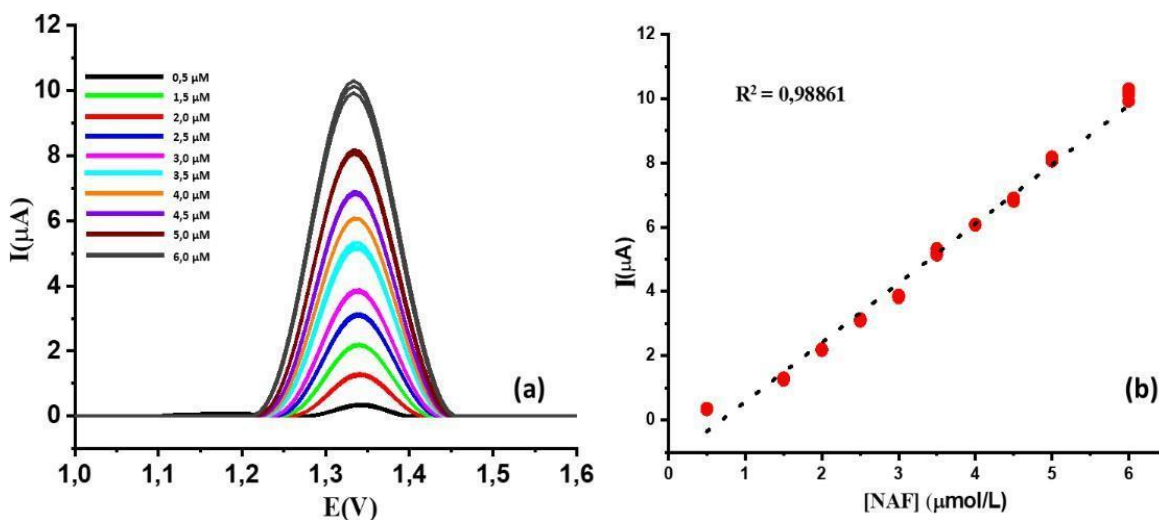
Fonte: Autoria própria (2026).

## 6.7 CURVAS ANALÍTICAS

As curvas analíticas foram levantadas utilizando a técnica de VOQ com os parâmetros ótimos, estabelecidos na **seção 4.5**, e o pH ótimo (**seção 4.3**) fazendo a diluição da solução estoque do NAF ( $10 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em 20 mL de tampão BR (pH 10). Assim foi obtido a faixa de 0,5 a  $6,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  para a curva da bancada, enquanto a curva do método do FBA teve sua faixa de concentração de 0,1 a  $8,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ . As faixas de potencial da curva do método convencional foi de +1,0 a +1,6 V enquanto a do FBA teve sua faixa de potencial de +1,0 a +1,8 V.

Na **Figura 21** é possível observar a curva voltamétrica de 10 pontos (**Fig.21a**) e a curva de calibração do método convencional (**Fig.21b**). Foi obtido um  $R^2 = 0,98861$ , demonstrando uma boa relação de linearidade entre a concentração de NAF e a  $i_p$ . Para o método FBA, (como visto na **Figura 22**, é possível observar a curva voltamétrica de 10 pontos (**Fig.22a**) e a curva de calibração (**Fig.22b**). Foi obtido um  $R^2 = 0,99544$ , demonstrando uma ótima correlação de linearidade entre a concentração de NAF e a  $i_p$ .

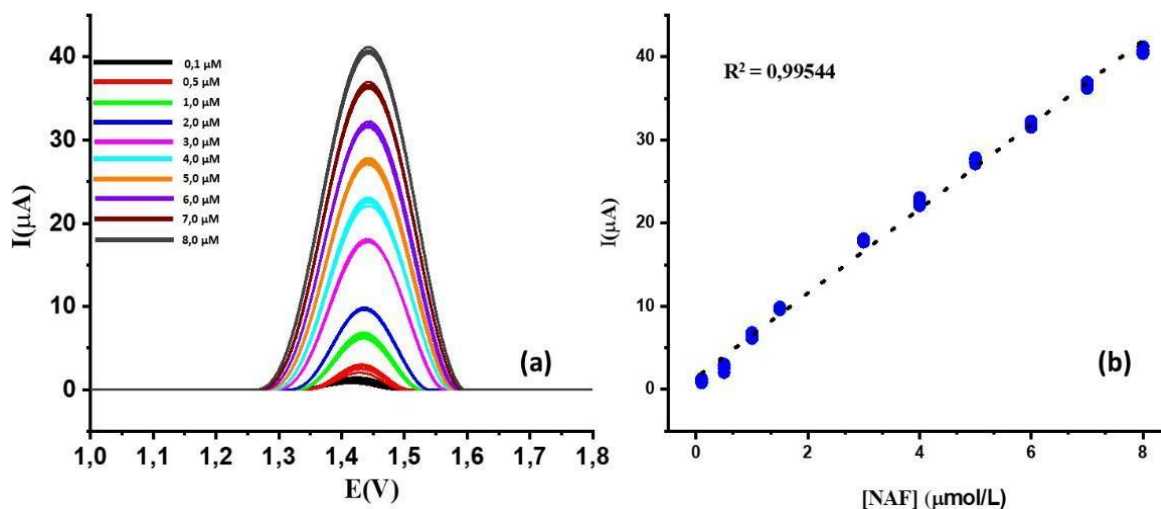
**Figura 21** - (a) Voltamogramas VOQ para o NAF (b) Curva de calibração analítica obtida para o NAF.



Fonte: Autoria própria (2026).



**Figura 22** - (a) Voltamogramas VOQ para o NAF (b) Curva de calibração analítica obtida para o NAF empregando o FBA voltamétrico.



Fonte: Autoria própria (2026).

A análise de variância (ANOVA) foi realizada para o método FBA voltamétrico com a finalidade de validar o modelo obtido para determinação da concentração de NAF. Nesse mesmo sentido, foi realizado o teste F para avaliar a presença de falta de ajuste e a significância estatística da regressão nesses modelos lineares, com base nos resultados da ANOVA. Além disso, o teste t pareado foi empregado para comparar os resultados preditivos obtidos pelo método, permitindo avaliar se há diferença estatisticamente significativa entre eles.

A **Tabela 2** oferece um resumo dos resultados da validação do modelo por meio da ANOVA. Essa tabela detalha os valores referentes às somas e médias quadráticas associadas à regressão, aos resíduos, à falta de ajuste e ao erro puro.

**Tabela 2** - Resultados obtidos pela aplicação da ANOVA.

| Fonte                  | Soma Quadrática        | GL | Média Quadrática       |
|------------------------|------------------------|----|------------------------|
| <b>Regressão</b>       | $5,72 \times 10^{-9}$  | 1  | $2,86 \times 10^{-9}$  |
| <b>Residual</b>        | $4,12 \times 10^{-11}$ | 28 | $1,47 \times 10^{-12}$ |
| <b>Falta de ajuste</b> | $1,92 \times 10^{-11}$ | 8  | $2,40 \times 10^{-12}$ |
| <b>Erro puro</b>       | $2,24 \times 10^{-11}$ | 20 | $1,12 \times 10^{-12}$ |
| <b>Total</b>           | $5,79 \times 10^{-9}$  | 29 | $1,92 \times 10^{-10}$ |

Fonte: Autoria própria (2026).

O teste de falta de ajuste foi calculado pela razão entre a média quadrática da falta de ajuste e a média quadrática do erro puro, resultando em um valor de 2,14634, ao comparar o teste da falta de ajuste calculado com o valor da falta de ajuste tabelado, 2,44706, podemos afirmar que, com 95% de confiança o modelo para determinação de NAF está bem ajustado, visto que o valor de falta de ajuste calculado é menor que o valor de falta de ajuste tabelado. Para o teste de significância, foi calculado a razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática residual, obtendo um valor de 1941,87. Comparando com o valor tabelado, (3,34), podemos afirmar, com 5% de incerteza, que o modelo é altamente significativo, uma vez que o valor calculado é muito superior ao valor crítico tabelado.

## 6.8 LIMITE DE DETECÇÃO E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO

Para determinar a sensibilidade da técnica, bem como os LD e LQ, foram realizadas dez medições do branco, em triplicata, utilizando o EDDB em tampão BR (pH 10), em VOQ, com os parâmetros otimizados (**Seção 4.5**). Dessa forma, foi obtido o valor residual da corrente de pico ( $i_p$ ) na faixa de potencial em que eventualmente ocorre o surgimento do sinal do NAF. Com base nessas medições, calculou-se o desvio padrão amostral.

Com o desvio padrão amostral do branco ( $s_b$ ) de  $2,33077 \times 10^{-8}$  A e considerando os coeficientes angulares ( $b$ ) obtidos para as curvas analíticas dos métodos convencional e o FBA, de 1,85 e  $5,07 \text{ A L mol}^{-1}$ , respectivamente, foram calculados os valores de LD e LQ, apresentados na Tabela 3

**Tabela 3** - Limites de detecção e quantificação do método proposto para a molécula de Naftaleno.

| Sensibilidade | [NAF]/mol L <sup>-1</sup> – Método Convencional | [NAF]/mol L <sup>-1</sup> - FBA |
|---------------|-------------------------------------------------|---------------------------------|
| LD            | $4,17 \times 10^{-8}$                           | $1,52 \times 10^{-8}$           |
| LQ            | $1,26 \times 10^{-7}$                           | $4,60 \times 10^{-8}$           |

Fonte: Autoria própria (2026).

A **Tabela 4** apresenta os valores de LD e LQ reportados em outros estudos. Embora sejam observadas sensibilidades superiores às obtidas neste trabalho, o método aqui proposto apresenta singularidades e vantagens peculiares.

O sensor proposto por Ferreira (2021) consiste em um eletrodo de carbono vítreo modificado com ftalocianina. Dentre os trabalhos comparados, este apresentou a maior sensibilidade, atribuída principalmente à modificação da superfície do eletrodo. Em geral, eletrodos modificados exibem atividades eletrocatalíticas, podendo acelerar a transferências de elétrons entre o eletrodo e a espécie química envolvida, o que resulta em maiores taxas de oxirredução para espécies que apresentam cinética de transferência de elétrons lenta. Ainda que esses eletrodos ofereçam diversas vantagens, eles apresentam limitações, como menor durabilidade para reutilização, maior complexidade no processo de fabricação, exigindo etapas adicionais, e menor praticidade para uso imediato. Tais desvantagens não se aplicam ao método aqui proposto (Ferreira, 2023; Pereira, Santos e Kubota, 2002; Souza, 1996).

Além deste, outro trabalho que apresentou sensibilidade superior à obtida no presente estudo foi o proposto por Pop *et al.* (2024). Embora o mesmo sensor tenha sido empregado, o método desenvolvido neste trabalho é automatizado, possibilitando maior taxa de aquisição de dados e de análises, menor consumo de reagentes e redução de erros sistemáticos. Essas vantagens contribuem para justificar a relevância e a importância do método aqui desenvolvido.

**Tabela 4** – Demonstração de valores de LD e LQ de diferentes trabalhos.

| Analito   | Sensor                                             | Técnica | Limites de detecção (mol L <sup>-1</sup> ) | Limites de quantificação (mol L <sup>-1</sup> ) | Faixa de concentração (μmol L <sup>-1</sup> ) | Autores                       |
|-----------|----------------------------------------------------|---------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------|
| Naftaleno | ECV modificado com ftalocianina                    | VOQ     | 3,01 x 10 <sup>-9</sup>                    | 2,85 x 10 <sup>-9</sup>                         | 4,97 - 43,0                                   | Ferreira (2021)               |
| Naftaleno | MnxOy/MW CNT-ECV                                   | VPD     | 5,40 x 10 <sup>-7</sup>                    | 1,80 x 10 <sup>-6</sup>                         | 2,00 - 16,0                                   | Alves (2024)                  |
| Naftaleno | PANI/SiO <sub>2</sub> /MPS                         | EIE     | 2,30 x 10 <sup>-7</sup>                    | -                                               | 0,23 - 9,37                                   | Toledo <i>et al.</i> (2018)   |
| Naftaleno | Calix[4]arenos tiolados e pontos quânticos de CdSe | VOQ     | 8,23 x 10 <sup>-7</sup>                    | -                                               | 1,5 - 25,0                                    | Sehatnia <i>et al.</i> (2014) |
| Naftaleno | EDDB                                               | VPD     | 8,00 x 10 <sup>-9</sup>                    | 2,7 x 10 <sup>-8</sup>                          | 10 - 70,0                                     | Pop <i>et al.</i> (2024)      |
| Naftaleno | EDDB                                               | VOQ     | 1,52 x 10 <sup>-8</sup>                    | 4,60 x 10 <sup>-8</sup>                         | 0,10 - 8,0                                    | Este trabalho                 |

**Fonte:** Autoria própria (2026).

Apesar desses trabalhos apresentarem melhor sensibilidade em termos de limites de quantificação e detecção, este trabalho se mostra promissor em virtude da automação proposta. Além disso, o método proposto é capaz de identificar e/ou quantificar naftaleno em diferentes matrizes, como águas subterrâneas, de acordo com a Resolução nº 460/2013 do CONAMA, cujo limite máximo permitido é de 140 μg L<sup>-1</sup>, bem como em águas superficiais interiores, conforme estabelecido pela Diretiva 2013/39/EU, que fixa o limite de 2,0 μg L<sup>-1</sup>. No entanto, o método não é capaz de determinar o NAF em água potável conforme os requisitos da EPA, a qual estabelece uma concentração máxima permitida de 0,2 μg L<sup>-1</sup> (Brasil, 2013; EUR, 2013; Muñoz *et al.*, 2018).

## 7 CONCLUSÃO

O presente trabalho comprovou a viabilidade do desenvolvimento de um método voltamétrico automático em sistema de fluxo-batelada para determinação do NAF. Esse método, em junção com o eletrodo de diamante dopado com boro, demonstrou elevada sensibilidade, seletividade e reprodutibilidade, evidenciando o potencial do método como alternativa aos procedimentos convencionais de bancada.

Os resultados obtidos mostraram que o pH exerce papel determinante na resposta eletroquímica, sendo o tampão Britton-Robinson em pH 10 a condição ótima para análise. A oxidação do NAF apresentou caráter irreversível e governado por difusão, em concordância com a literatura. A otimização dos parâmetros experimentais definiu as melhores condições para a técnica: frequência de 50 Hz, amplitude de 5 mV e incremento de 7 mV, que proporcionaram maior intensidade de corrente de pico e estabilidade das medidas. As curvas analíticas revelaram excelente linearidade, faixa linear de 0,1 à 8,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , com coeficientes de  $R^2 = 0,9954$  para o sistema FBA.

Os limites de detecção e de quantificação obtidos confirmaram a superioridade do sistema automático:  $LD = 4,17 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  e  $LQ = 1,26 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  para o método convencional, contra  $LD = 1,52 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  e  $LQ = 4,60 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  para o FBA voltamétrico. Esses valores demonstram maior robustez analítica, cerca de três vezes maior em relação ao método proposto, tendo em vista que o FBA voltamétrico foi capaz de detectar e quantificar concentrações mais baixas do NAF, em comparação à técnica tradicional.

Portanto, o método desenvolvido é uma alternativa eficiente, de baixo custo e automatizada, capaz de realizar medidas com maior precisão em uma maior taxa de análise, além de reduzir consumo de reagentes e tempo de análise. Sendo assim, o sistema proposto mostrou-se promissor para aplicações futuras em monitoramento ambiental de contaminantes, podendo ser expandido para outros HPAs e diferentes matrizes de interesse e como perspectiva futura têm-se a possibilidade de aplicar o método desenvolvido em amostras reais.

## REFERÊNCIAS

ABDEL-SHAIFY, H. I.; MANSOUR, M. S. M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s. l.], v. 25, n. 1, p. 107–123, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>.

ALVES, I. C. B. **Sensor eletroquímico a base de nanomateriais para determinação de poluentes orgânicos benzeno, tolueno, xileno e naftaleno em águas de postos de combustíveis** / Ismael Carlos Braga Alves. - 2024.

ANDRADE, R. A. N. **Um Luminômetro Fluxo-Batelada para Determinação Quimiluminescente de Vitamina B<sub>12</sub> em Medicamentos**. João Pessoa, 2011.

ANDRADE, R. A. N. **Um analisador quimiluminescente em fluxo-batelada baseado em filmes digitais com extração em fase sólida magnética aplicado à determinação de cobre em cachaaças**. João Pessoa, 2017.

ANDRADE, R. A. N.; CUNHA, F. A. S.; ANDRADE, S. I. E.; JUNIOR, P. L. A.; NAVARRO, L. A. O.; LYRA, W. S.; PESSOA, A. G. G.; LIMA, R. A. C.; ARAUJO, M. C. U. *A digital capture movie-based robotized Flow-batch luminometer for in-line magnetic nanoparticle solid phase extraction and chemiluminescent measurement*. **Microchemical Journal**, v. 153, p. 104387, 2020.

ANDRADE, S. I. E. **Pontos quânticos de carbono aplicados à determinação fluorimétrica de cobre (II) em óleos usando um sistema em fluxo-batelada com extração em fase única**. João Pessoa, 2016.

AUGUSTO, S.; MÁGUAS, C.; MATOS, J.; PEREIRA, M. J.; SOARES, A.; BRANQUINHO, C. Spatial modeling of PAHs in lichens for fingerprinting of multisource atmospheric pollution. **Environmental Science & Technology**, v. 43, p. 7762–7769, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1021/es901024w>.

BARBOSA JUNIOR, F.; ROCHA, B. A.; SOUZA, M. C. O.; BOCATO, M. Z.; AZEVEDO, L. F.; ADEYEMI, J. A.; SANTANA, A.; CAMPIGLIA, A. D. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): updated aspects of their determination, kinetics in the human body, and toxicity. **J. Toxicol. Environ. Health, B**, v. 26, n. 1, p. 28-65, 2023.

BARD, A. J.; INZELT, G.; SHILZ, F. **Electrochemical Dictionary**. 1ª edição. Berlin Heidelberg Springer-Verlag, 2008.

BERNARDO, D. L.; BARROS, K. A.; SILVA, R. C.; PAVÃO, A. C. Carcinogenicity of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Química Nova**, [s. l.], 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160093>.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A.; **Eletroquímica Princípios, Métodos e Aplicações**. Coimbra Livraria Almedina, 1996.

**BRASIL**. Ministério da Saúde. **Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017**. Consolida normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Diário Oficial da União: Seção Suplemento, Brasília, DF, 3 out. 2017. Atualizada em 12 jun. 2025.

**BRASIL**. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA n. 460, de 30 de dezembro de 2013**. Altera o caput do art. 8º da Resolução CONAMA n. 420, de 28 de dezembro de 2009. Diário Oficial da União: Seção 1, p. 153, 31 dez. 2013.

BRUM, D. M.; CASSELLA, R. J.; PEREIRA NETTO, A. D. Multivariate optimization of a liquid-liquid extraction of the EPA-PAHs from natural contaminated waters prior to determination by liquid chromatography with fluorescence detection. **Talanta**, v. 74, n. 5, p. 1392–1399, 15 fev. 2008.

COSTA, D. J. E. **Determinação voltamétrica de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e de aminas biogênicas em alimentos** / Daniel Jackson Estevam da Costa. - João Pessoa, 2017.

CRISTALE, J.; SILVA, F. S.; MARCHI, M. R. R. **Desenvolvimento e aplicação de método GC-MS/MS para análise simultânea de 17 HPAs em material particulado atmosférico**. Eclética Química Journal, v. 33, n. 4, p. 69–78, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s0100-46702008000400009>>.

CHOI, J.; PARK, S. H.; PARK, M. J.; JEON, S. Death from naphthalene poisoning manifesting as toxic hepatitis: An autopsy case. **Korean Journal of Legal Medicine**, [s. l.], v. 41, n. 4, p. 137, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.7580/kjlm.2017.41.4.137>.

DALVAND, K.; GHIASVAND, A. Simultaneous analysis of PAHs and BTEX in soil by a needle trap device coupled with GC-FID and using response surface methodology involving Box-Behnken design. **Anal Chim Acta**, v. 1083, p. 119-129, 2019. <<https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.07.063>>.

DAT, N.-D.; CHANG, M. B. Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies. **The Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 609, p. 682–693, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.204>.

DE FREITAS JUNIOR, G.G.; FLORENCIO, T.M.; MENDONÇA, R.J.; SALAZAR-BANDA, G.R.; Oliveira, R.T.S. Simultaneous Voltammetric Determination of Benzene, Toluene and Xylenes (BTX) in Water Using a Cathodically Pre-treated Boron-doped Diamond Electrode. **Electroanalysis**, v. 31, p.554-559, 2019. Doi: 10.1002/elan.201800661.

DINIZ, P. H. G.; ALMEIDA, L. F.; HARDING, D. P.; ARAÚJO, M. C. U. Flow-batch analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v.35, p.39-49, 2012.

EPA. Method 3535A: Solid Phase Extraction (SPE), Revision 1, February 2007. In: EPA (Ed.). Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 2007. Disponível em: [https://www.epa.gov/sites/default/files/2015\\_12/documents/3535a.pdf](https://www.epa.gov/sites/default/files/2015_12/documents/3535a.pdf). Acesso em: 25 setembro 2025.

EUR-Lex - 32013L0039 - EN - EUR-Lex. Disponível em: <https://eurlex.europa.eu/eli/dir/2013/39/oj>. Acesso em: 17/01/2022.

FATIBELLO-FILHO, O.; MORAES, F. C.; SITTA, E.; SILVA, T. A. **Electroanalyses: Theoretical and practical aspects**. São Carlos: EDUFSCar, 2022.

FERREIRA, A. P. M. **Método eletroanalítico alternativo para análise de HPA's acenafteno e naftaleno em água subterrânea de posto de combustível** / Ana Paula Mota Ferreira. - 2021.

FOAN, L.; SIMON, V. Optimization of pressurized liquid extraction using a multivariate chemometric approach and comparison of solid-phase extraction cleanup steps for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in mosses. **Journal of Chromatography A**, v. 1256, p. 22–31, 2012.

GAD, S.C.; GAD, S.E. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). In: *Encyclopedia of Toxicology*. 3. ed. Amsterdam: Elsevier, 2014. p. 1040–1042. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00911-8>

GOSSER, D. K. **Cyclic voltammetry: Simulations and analysis of a reaction mechanisms**. New York: Wiley-VHC, 1993.

GOWDA, J. I.; NANDIBEWOOR, S. T. Electrochemical behavior of paclitaxel and its determination at glassy carbon electrode. **Asian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 9, p. 42–49, 2014.

HACKE, A.C.M.; LIMA, D.; KUSS, S. Green synthesis of electroactive nanomaterials by using plant-derived natural products. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, p. 116786, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116786>.

HONORATO, R. S.; ARAÚJO, M. C. U.; LIMA, R. A. C.; ZAGATTO, E. A. G.; LAPA, R. S.; LIMA, J. L. F. C. A flow-batch titrator exploiting a one-dimensional optimisation algorithm for end point search. **Analytica Chimica Acta**, v. 396, p. 91, 1999.

KACMAZ, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in flour, bread, and breakfast cereals. In: **Flour and Breads and their Fortification in Health and Disease Prevention**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2019. p. 13-20. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814639-2.00002-2>

KANNO, A.; NISHI, I.; KISHI, T.; KAWAKAMI, T.; TAKASHI, Y.; ONODERA, S. Mutagenic potentials of Amberlite XAD-2-resin extracts obtained from river and drinking waters in the Northwest district of Chiba, Japan. **The Journal of Toxicological Sciences**, v. 35, n. 6, p. 817–826, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.2131/jts.35.817>.



KARLOWATZ, M.; KRAFT, M.; MIZAIKOFF B. Simultaneous Quantitative Determination of Benzene, Toluene, and Xylenes in Water Using Mid-Infrared Evanescent Field Spectroscopy. **Anal Chem**, v. 76, p. 2643-2648, 2004. <https://doi.org/10.1021/ac0347009>.

KARYAB, H. YUNESIAN, M.; NASSERI, S.; MAHVI, A. H.; AHMADKHANIHA, R.; RASTKARI, N.; NABIZADEH, R. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in drinking water of Tehran, Iran. **Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 11, n. 1, p. 25, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1186/2052-336X-11-25>.

KIM, K.-H.; JAHAN, S. A.; KABIR, E.; BROWN, R. J. C. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. **Environment International**, v. 60, p. 71–80, out. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.07.019>.

KUMARI, K. M.; LAKHANI, A. PAHs in gas and particulate phases: measurement and control. In: GUPTA, T.; AGARWAL, A. K.; AGARWAL, R. A.; LABHSETWAR, N. K. (eds.). **Environmental Contaminants: Measurement, Modelling and Control**. Singapore: Springer-Verlag, 2018. p. 43–75. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-981-10-7332-8\\_3](https://doi.org/10.1007/978-981-10-7332-8_3).

LAMMEL, G. Polycyclic aromatic compounds in the atmosphere – a review identifying research needs. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 35, n. 2–4, p. 316–329, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1080/10406638.2014.931870>.

LIANG, J.; WEI, Z.; HUANG, Q.; LIANG, J.; ZHAO, X.; ZHOU, Z. *A novel approach for tea polyphenol detection based on flow batch analysis system in conjunction with diazotization coupling reaction*. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 246, p. 116751, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2025.116751>.

LIMA, K.M.G.; RAIMUNDO, I.M., Jr; PIMENTEL, M.F. Simultaneous determination of BTX and total hydrocarbons in water employing near infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 160, p. 691-697, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.08.050>.

LIMA, R. T. **Metodologia automática em fluxo-batelada baseada em análise de imagens digitais para determinação de N-acetil-L-cisteína em formulações farmacêuticas**. João Pessoa, 2018.

LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 5, 1996.

MAKAR, S.; SAHA, T.; SINGH, S. K. Naphthalene, a versatile platform in medicinal chemistry: Sky-high perspective. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 161, p. 252– 276, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.10.018>.

MIÈGE, C.; DUGAY, J.; HENNION, M. **Optimization, validation and comparison of various extraction techniques for the trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection**. *Journal of chromatography A*, v. 995, n. 1, p. 87–97, 2003. Disponível em: <<https://hal.science/hal-02581683>>. Acesso em: 1 out 2025.

MOREIRA, P. N. T. **Planejamento e otimização de um método quimiluminescente para determinação de vitamina B12 usando um sistema fluxo-batelada.** João Pessoa, 2009.

MUÑOZ, J.; NAVARRO-SENENT, C.; CRIVILLERS, N.; MAS-TORRENT, M. Study of carbon nanotube-rich impedimetric recognition electrode for ultra-low determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. **Microchimica Acta**, v. 185, p. 1-8, 2018. <https://doi.org/10.1007/s00604-018-2783-9>

NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM – NTP. **Toxicology and Carcinogenesis Studies of Naphthalene (CAS No. 91-20-3) in F344/N Rats (Inhalation Studies).** TR-500 / NIH Pub. No. 01-4434. Research Triangle Park, NC: U.S. Department of Health and Human Services, 2000.

NOOR, P.; KHANMOHAMMADI, M.; ROOZBEHANI, B.; BAGHERI GARMARUDI, A. Evaluation of ATR-FTIR spectrometry in the fingerprint region combined with chemometrics for simultaneous determination of benzene, toluene, and xylenes in complex 91 hydrocarbon mixtures. **Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly**, 149, 1341-1347, 2018. <https://doi.org/10.1007/s00706-018-2213-z>.

OHNISHI, S.; HIRAKU, Y.; HASEGAWA, K.; HIRAKAWA, K.; OIKAWA, S.; MURATA, M.; KAWANISHI, S. Mechanism of oxidative DNA damage induced by metabolites of carcinogenic naphthalene. **Mutation Research : Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 827, p. 42–49, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2018.01.005>

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Resolução A/RES/64/292, de 28 de julho de 2010.** Reconhece o direito humano à água potável e ao saneamento como direito humano essencial para o pleno gozo da vida e de todos os direitos humanos. Nova Iorque: Assembleia-Geral, 28 jul. 2010.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K. de; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. *Voltametrias: uma breve revisão sobre os conceitos.* **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013. DOI:10.5935/1984-6835.20130040.

PANG, Y.H.; SUN, M.; SHEN, X.F.; YUE, Q.; MA, T.T.; YANG, C. Determination of Benzo[a]pyrene in Roast Meat by In Situ Growth of Covalent Organic Framework on Titanium Wire for Solid-Phase Microextraction Coupled with GC-FID. **Food Analytical Methods**, v. 13, p. 1938-1946, 2020. <https://doi.org/10.1007/s12161-020-01812-5>.

PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6a, p. 1012-1021, nov. 2002. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/X9BWtc4BCwgTYdhZNG48YCN/>.

POP, A.; MANEA, F.; BACIU, A.; MOTO, S. **Simultaneous voltammetric detection of benzene, naphthalene and anthracene from water using boron-doped diamond electrode.** Sensing and bio-sensing research, v. 44, n. 100641, p. 100641, 2024. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.sbsr.2024.100641>>.

PREUSS, R.; ANGERER, J.; DREXLER, H. Naphthalene—an environmental and occupational toxicant. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, v. 76, p. 556–576, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00420-003-0458-1>.

RATOLA, N.; AMIGO, J. M.; LACORTE, S.; BARCELÓ, D.; PSILLAKIS, E.; ALVES, A. Comparison of PAH levels and sources in pine needles from Portugal, Spain, and Greece. *Analytical Letters*, v. 45, n. 5-6, p. 508–525, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1080/00032719.2011.649452>.

RAJA, S. *Adsorption of aromatic hydrocarbons at gas-water interface*. 2003. Dissertation (Master of Science in Chemical Engineering) — Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, Baton Rouge, 2003. DOI: **10.31390/gradschool\_theses.2093**. Disponível em: [https://repository.lsu.edu/gradschool\\_theses/2093/](https://repository.lsu.edu/gradschool_theses/2093/). Acesso em: 21 jan. 2026.

RODRIGUES, A. R.; NUNES, I. S.; FERNANDES, J. P. A.; ANDRADE, S. I. E.; GALVÃO, R. K. H.; ARAUJO, M. C. U.; HADJILOUCAS, T. *A digital image-based flow-batch analyzer for iron speciation in tomato*. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 115, p. 104998, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104998>.

ROTH, G.; MEDINA, J.; KNOCHEN, M. Development of a flow-batch analyzer for the on-site automated determination of residual chlorine in drinking water. *Brazilian Journal of Analytical Chemistry*, v. 12, n. 49, p. 132–143, 2025. DOI: <https://doi.org/10.30744/brjac.2179-3425.AR-19-2025>

SALAMA, K.; OMAR, E.; Zafar, M. Assessment of BTX Concentration around Fuel Station in Eastern Province Kingdom of Saudi Arabia. *Indian Journal Occupational and Environmental Medicine*, v. 24, p. 163, 2020. Doi: 10.4103/ijoem.IJOEM\_157\_19.

SANTANA, J. A. de. **Titulação em fluxo-batelada com detecção baseada em filmes digitais para determinação da acidez total de vinhos tintos**. João Pessoa, 2018.

SEHATNIA, B.; SABZI, R.E.; KHEIRI, F.; NIKOO, A. Sensitive molecular determination of polycyclic aromatic hydrocarbons based on thiolated Calix [4] arene and CdSe quantum dots (QDs). *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 44, p. 727-733, 2014. <https://doi.org/10.1007/s10800-014-0678-y>.

SILVA, A. C. da. **Determinação voltamétrica de ácidos orgânicos em sucos utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de cobalto (II) associado à calibração de segunda ordem**. João Pessoa, 2019.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN T. A. **Princípios de análise Instrumental**. 5ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOUZA, M. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. *Química Nova*, São Paulo, v. 20, n. 2, p. 191-?, 1996. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/jwNJnVzQgW69fVZBP7wXgcc/>.

SURMA, M.; SADOWSKA-ROCIEK, A.; CIEŚLIK, E. The application of d-SPE in the QuEChERS method for the determination of PAHs in food of animal origin with GC–MS

detection. **European Food Research and Technology**, v. 238, n. 6, p. 1029–1036, 1 jun. 2014.

SAVIETTO, G. H.; LIMA, A. A. V.; DA SILVA, A. B. C.; SAKAKIBARA, I. M.; ROCHA, B. A.; KIM, U.-J.; KARTHIKRAJ, R.; DOMINGO, J. L.; BARBOSA, F.; SOUZA, M. C. O. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Brazilian food: a critical review of levels, human health risk assessment, and potential gaps in the recent literature. **Food Additives & Contaminants: Part A — Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment**, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.32388/9ua4uf.3>.

TOLEDO, R.P.; DIAS, C.E.; HUANCA, D.R.; SALCEDO, W.J. Physical and chemical characterization of PANI/SiO<sub>2</sub>/MPS heterostructure to be used as high sensitivity chemosensor for naphthalene. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 277, p. 445-455, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.09.043>.

TRNKOVA, L.; Li, X.; VOJS, M.; MICHNIAK, P.; MARTON, M.; MATVIEIEV, O.; ČECHAL, J.; STEPANOVA, V.; Surface electron transfer enhanced by molecular oxygen: Droplet and bulk mode experiments on boron-doped diamond electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 955, 2025. DOI:[10.1016/j.jelechem.2025.119329](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2025.119329).

#### UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA).

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) — EPA fact sheet. Washington, DC: National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, 2008.

WANG, J. **Analytical electrochemistry**. 3ª edição. New Jersey John Wiley and Sons Ltd., 2006.

WU, R.; LI, N.; SHU, R.; AN, N.; YI, F.; YANG, W.; LI, C. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in mosses by ultrasonic-assisted extraction and gas chromatography–tandem mass spectrometry. **Analytical letters**, [s. l.], v. 50, n. 1, p. 243–257, 2017. DOI 10.1080/00032719.2016.1166371. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/00032719.2016.1166371>.

XU, S.; ZHAO, Q.; HE, H.; YUAN, B.; FENG, Y.; YU, Q. Rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water based on magnetite nanoparticles/polypyrrole magnetic solid-phase extraction. **Analytical methods: advancing methods and applications**, [s. l.], v. 6, n. 17, p. 7046–7053, 2014. DOI 10.1039/c4ay01171f. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/c4ay01171f>.

YOST, E. E.; GALIZIA, A.; KAPRAUN, D. F.; PERSAD, A. S.; VULIMIRI, S. V.; ANGRISH, M.; LEE, J. S.; DRUWE, I. L. Health Effects of Naphthalene Exposure: A Systematic Evidence Map and Analysis of Potential Considerations for Dose–Response Evaluation. **Environmental Health Perspectives**, v. 129, n. 7, 2021.

ZHANG, Y.; ZHANG, L.; HUANG, Z.; LI, Y.; LI, J.; WU, N.; HE, J.; ZHANG, Z.; LIU, Y.; NIU, Z. Pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in drinking water of China: composition, distribution and influencing factors. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 177, p. 108–116, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.03.119>.

ZHU, X.; DENG, Y.; LI, P.; YUAN, D.; MA, J. *Automated syringe-pump-based flow-batch analysis for spectrophotometric determination of trace hexavalent chromium in water samples*. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 1135-1142, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.12.040>.

ZOVEIDAVIANPOOR, M. ((Ed.)). Recent insights in petroleum science and engineering. **Croácia, SPi Global**, 2018. p. 407.