

# **Análise do fenol por voltametria cíclica: elétrodos compósitos de resina epoxídica, grafite e óxidos de metal**

**Laís Gimenes Vernasqui**

*Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de  
Bragança para obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia  
Ambiental*

Orientado por

**Professor Dr. Luís Avelino Guimarães Dias**

**Professora Dra. Flávia Vieira da Silva**

**Bragança**

**2017**





# **Análise do fenol por voltametria cíclica: elétrodos compósitos de resina epoxídica, grafite e óxidos de metal**

**Laís Gimenes Vernasqui**

*Dissertação apresentada a à Escola Superior Agrária de Bragança para efeito da obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia Ambiental através do acordo de Dupla Diplomação com a Universidade Tecnológica Federal do Paraná.*

**Orientado por**  
**Professor Dr. Luís Avelino Guimarães Dias**  
**Professora Dra. Flávia Vieira da Silva**

**Bragança**  
**2017**



## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar, agradeço imensamente aos meus pais, Silvia e Marcos, e à minha irmã, Laila, por todo amor, apoio e confiança que sempre depositaram em mim.

Ao meu orientador de Portugal, Luís, agradeço por toda dedicação, paciência e conhecimento transmitido durante todas as etapas da realização deste trabalho. Agradeço também à Flávia, minha orientadora do Brasil e amiga do coração, por todo apoio, confiança e dedicação de sempre.

Agradeço aos meus amigos que estiveram comigo em Bragança que contribuíram para que eu me sentisse em casa, mesmo tão longe, e compartilharam comigo inúmeros momentos bons que nunca serão esquecidos. Em especial aos meus amigos de casa: João e Wellington, pela oportunidade de me tornar próxima de pessoas tão queridas; Gleici, por toda risada, carinho e drama compartilhado; e Pedro, por estar sempre do meu lado, me ajudando, apoiando e tornando todos os meus dias mais felizes e completos.

Agradeço ainda a todos os amigos queridos que fizeram parte da minha rotina em Campo Mourão, agregando felicidade aos meus dias. Também, a toda minha família e amigos de Maringá, que sempre estiveram na torcida para que eu alcançasse meus objetivos.

Finalmente, agradeço a todos que de alguma forma, contribuíram para minha formação, na UTFPR e no IPB, e às instituições, por todo apoio material e financeiro que foram imprescindíveis para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.



## Resumo

O fenol é um poluente orgânico, presente em águas residuais industriais, que pode causar inúmeros danos ambientais caso chegue aos corpos hídricos. Os métodos analíticos mais utilizados para a sua medição baseiam-se na cromatografia, que exige equipamentos de elevado custo e de manutenção constante. A eletroquímica é uma técnica alternativa de baixo custo a essas técnicas. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi construir elétrodos voltamétricos compósitos de base grafite e óxidos de metal com resina epoxídica, que permitam quantificação do fenol. Na verificação do desempenho de resposta eletroquímica, utilizando solução redox de comportamento reversível já conhecido, os elétrodos construídos demonstraram bom funcionamento. De seguida, verificou-se que o sinal da área do meio pico originou melhores resultados de calibração no intervalo dinâmico de concentrações entre 204 e 8251  $\mu\text{M}$  e, de acordo com as condições experimentais mais adequadas obtidas (pH 5,0, velocidade de varrimento de 0,25 V/s e análises de 1 ciclo), permitiu obter calibrações lineares com coeficiente de correlação superiores a 0,999. Mais, com este procedimento, os modelos lineares mostraram serem mais robustas pois, no estudo da exatidão e precisão com soluções de controlo de qualidade obtiveram-se erros aceitáveis,  $\text{sr}\% < 4,4$  e  $\text{er}\% < 10$ . No estudo do desempenho analítico dos elétrodos construídos numa água residual sintética, contendo ureia, formaldeído, cloreto de zinco, fosfato de potássico e fenol, percebeu-se que os elétrodos apresentaram capacidade de detecção do composto fenólico na matriz usada; mostrando que poderão ser usados em águas residuais de indústrias que usem o fenol. Por fim, com objetivo de mostrar que os elétrodos podem ser usados como ferramentas de monitorização, fizeram-se ensaios de adsorção com dois materiais: carvão ativado e Amberlite XAD-2. Como esperado, foi possível estabelecer a massa de carvão ativado necessária para extrair completamente (até níveis não detectados) o fenol em solução. Todos os ensaios efetuados indicaram que o elétrodo que permitiu resultados mais robustos na análise do fenol foi o C+15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Globalmente, os resultados mostram que os elétrodos construídos podem trazer vantagens analíticas quer laboratorialmente, quer *in situ*, devido à facilidade de construção e desempenho analítico

**Palavras-chave:** fenol; águas residuais; voltametria cíclica; quantificação; estudos de adsorção.

## Abstract

Phenol is an organic pollutant, present in industrial wastewater, responsible for environmental damages when reaches water bodies. The analytical methods most widely used for its measurement are based on chromatography, technique which requires expensive equipment and constant maintenance. Electrochemistry is an inexpensive alternative to these conventional techniques. Thus, this work aimed to construct composite voltammetric electrodes based on graphite, metal oxides and epoxy resin, which allow quantification of phenol. The constructed electrodes showed a good performance in the electrochemical response verification, using a known reversible redox solution. Then, it was verified the peak half area signal permitted better calibration results, that in the dynamic range of concentrations between 204 e 8251  $\mu\text{M}$  and, according to the most suitable experimental conditions obtained (pH 5.0, scan rate of 0.25 V / and 1-cycle analyzes), allowed to obtain linear calibration with correlation coefficient higher than 0.999. Furthermore, with this procedure, the linear models showed to be more robust because, in the study of the accuracy and precision with quality control solutions, acceptable errors ( $\text{sr}\% < 4.4$  and  $\text{er}\% < 10$  were obtained). In the study of the analytical performance of the constructed electrodes in a synthetic wastewater containing urea, formaldehyde, zinc chloride, potassium phosphate and phenol, it was shown that they were able to detect the phenolic compound in the matrix used; meaning that they could be used in analysis with industrial wastewater solution at phenol in its composition. Finally, in order to show that the electrodes can be used as monitoring tools, adsorption tests were carried out with two materials: activated carbon and Amberlite XAD-2. As expected, it was possible to establish the mass of activated carbon required to completely extract (to undetected levels) the phenol in solution. All the tests carried out indicated that the electrode that enabled the most robust results in the phenol analysis was C+15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Globally, the results showed that the electrodes constructed can bring analytical advantages in laboratorial analysis or *in situ*, due to its ease of construction and analytical performance.

**Key-words:** phenol; wastewater; cyclic voltammetry; quantification; adsorption studies.

## ÍNDICE

<b>Resumo .....</b>	<b>i</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>ii</b>
<b>PREÂMBULO .....</b>	<b>ix</b>
a) Enquadramento do Trabalho .....	ix
b) Objetivos .....	ix
c) Estrutura do trabalho .....	x
<b>1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>1</b>
1.1 ÁGUAS RESIDUAIS INDUSTRIAIS .....	1
1.2 FENOL .....	1
1.2.1 Propriedades Físicas e Químicas .....	2
1.2.2 Remoção do Fenol.....	3
1.2.2.1 Adsorção por Carvão Ativado.....	4
1.2.2.2 Adsorção com Polímeros .....	4
1.3 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	5
1.4 VOLTAMETRIA .....	8
1.4.1 Voltametria Cíclica .....	9
1.4.1.1 Voltametria Cíclica de uma Reação Reversível.....	10
1.4.1.2 Voltametria Cíclica do Fenol .....	11
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>13</b>
2.1 REAGENTES E PRODUTOS QUÍMICOS .....	13
2.2 CONSTRUÇÃO DE ELÉTODOS DE TRABALHO .....	13
2.3 EQUIPAMENTO E ELÉTODOS .....	14
2.4 PROCEDIMENTOS VOLTAMÉTRICOS.....	15
2.4.1 Estudo do Desempenho Voltamétrico dos Elérodos .....	15
2.4.2 Condições Experimentais para Análise do Fenol.....	16
2.4.3 Calibração.....	17
2.4.4 Estudos de Precisão e Exatidão .....	17
2.5 SOLUÇÃO SINTÉTICA .....	17
2.6 REMOÇÃO DO FENOL POR ADSORÇÃO .....	18
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>19</b>
3.1 PROCEDIMENTOS VOLTAMÉTRICOS.....	19
3.1.1 Estudo do Desempenho Voltamétrico dos Elérodos .....	19

3.1.2 Condições Experimentais para Análise do Fenol.....	20
3.1.3 Calibração.....	27
3.1.4 Estudo da Precisão e Exatidão .....	31
3.2 SOLUÇÃO SINTÉTICA .....	32
3.3 REMOÇÃO DO FENOL POR ADSORÇÃO .....	35
<b>4 CONCLUSÃO .....</b>	<b>41</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>43</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Concentrações de fenol usualmente encontradas em algumas indústrias e processos industriais .....	1
Tabela 2. Características para reações reversíveis usando a voltametria cíclica .....	11
Tabela 3. Reagentes e produtos químicos utilizados neste trabalho .....	13
Tabela 4. Composição dos elétrodos construídos .....	13
Tabela 5. Condições definidas no potenciostato para a análise da voltametria cíclica.....	15
Tabela 6. Compostos e concentrações utilizadas na preparação de água residual sintética.....	18
Tabela 7. Parâmetros para avaliação de uma reação reversível por voltametria cíclica .....	20
Tabela 8. Resultados associados às calibrações do fenol pelos elétrodos construídos usados	28
Tabela 9. Erros relativos percentuais e desvios padrão relativos percentuais das análises às soluções de controlo de qualidade.....	32



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular do fenol.....	2
Figura 2. Ressonância do anião fenolato.....	3
Figura 3. Representação esquemática de uma célula eletroquímica com 3 elétrodos.....	9
Figura 4. Voltamograma cíclico típico de um ciclo para reação reversível.....	10
Figura 5. Voltamogramas cíclicos de 2 ciclos típico do fenol.....	12
Figura 6. Mecanismo de reação electroquímica do fenol.....	12
Figura 7. Imagem dos elétrodos de trabalho construídos.....	14
Figura 8. Célula eletroquímica utilizada neste estudo.....	14
Figura 9. Voltamogramas obtidos para os 5 elétrodos em análise com o par redox ferrocianeto/ferricianeto.....	19
Figura 10. Variação dos sinais voltamétricos de intensidade de corrente (A) e área do meio pico (B) do fenol em função da variação do pH.....	21
Figura 11. Voltamogramas cíclicos do comportamento de cada elétrodo a diferentes valores de pH.....	23
Figura 12. Relação entre intensidade de corrente de pico e raiz quadrada da velocidade de varrimento.....	24
Figura 13. Voltamogramas cíclicos obtidos da análise voltamétrica com 3 ciclos.....	26
Figura 14. Voltamogramas cíclicos de solução com concentração a variar entre aproximadamente 41 e 1020 $\mu\text{M}$ obtidos pelo elétrodo C.....	27
Figura 15. Voltamogramas cíclicos da análise da concentração de fenol no intervalo entre aproximadamente 82508 e 2475 $\mu\text{M}$ com o elétrodo C: A) todas as soluções; B) as três soluções de concentrações mais baixas.....	28
Figura 16. Retas de calibração usando os sinais de intensidade de corrente ou área do meio pico de fenol, obtidos para os 5 elétrodos testados.....	29
Figura 17. Voltamogramas cíclicos da solução residual sintética e dos compostos individuais usados na sua preparação.....	34
Figura 18. Voltamogramas obtidos nos ensaios de adsorção do fenol com carvão ativado para os elétrodos compósitos.....	36
Figura 19. Voltamogramas obtidos nos ensaios de adsorção do fenol com Amberlite XAD-2 para os elétrodos compósitos.....	37
Figura 20. Resultados de remoção de fenol obtidos com os adsorventes utilizados para os elétrodos compósitos C, C+15% $\text{Al}_2\text{O}_3$ e C+7,5% $\text{Cu}_2\text{O}$ .....	38



## **PREÂMBULO**

### **a) Enquadramento do Trabalho**

Águas residuais industriais contém diversos poluentes orgânicos e inorgânicos que podem trazer severas consequências ambientais caso atinjam os corpos hídricos sem tratamento adequado. O fenol é um desses poluentes, que pode estar presente em grandes quantidades em águas residuais de indústrias como petrolíferas, petroquímicas e de processamento de carvão.

Mesmo em baixas concentrações, os compostos fenólicos apresentam alta toxicidade à maioria dos mamíferos e vida aquática, além de darem odor e sabor indesejáveis às águas para abastecimento. Dessa maneira, a remoção desses compostos é dada como prioridade para a saúde humana. Uma forma muito estudada e efetiva para remoção de compostos fenólicos de águas residuais é a adsorção, que ocorre a partir de interações entre um adsorvente (por exemplo, carvão ativado) e o analito. Para a determinação da concentração dos poluentes, antes e após esse tratamento, usualmente utiliza-se a espectrometria e cromatografia, que apesar de apresentarem alta precisão, necessitam de equipamentos de custos elevados e investimentos constantes para manutenção e operação. Uma alternativa que pode ser considerada de baixo custo, fácil e rápida é a eletroquímica, que permite a quantificação de substâncias tendo como base reações de óxido-redução.

Por isso, neste estudo construíram-se diferentes elétrodos de trabalho voltamétricos, com base em grafite-epóxi e óxidos de metal, com o objetivo de selecionar os mais adequados para análises eletroquímicas de quantificação de fenol que, posteriormente, foram aplicados em ensaios de remoção do fenol com dois diferentes adsorventes: carvão ativado e Amberlite XAD-2.

### **b) Objetivos**

O objetivo geral deste trabalho foi estudar o desempenho de elétrodos compósitos de trabalho voltamétricos, construídos com diferentes percentagens de grafite, óxidos de metal e resina epoxilica, na análise do fenol, bem como verificar o potencial de aplicação dos elétrodos no estudo extrativo de dois diferentes materiais adsorventes que são usualmente utilizados para remoção de fenol de águas residuais industriais.

Com a finalidade de atingir estes objetivos, o estudo envolveu os seguintes objetivos específicos:

- Construir elétrodos compósitos de trabalho voltamétricos constituídos por diferentes percentagens de grafite, óxidos de metal e resina epoxífica;
- Estudar o desempenho dos elétrodos voltamétricos com solução redox padrão;
- Estudar a resposta dos elétrodos com diferentes condições de pH e velocidade de varrimento;
- Verificar o desempenho dos elétrodos na análise quantitativa do fenol usando voltametria cíclica;
- Estudar a precisão e exatidão dos elétrodos;
- Avaliar a influência de outros compostos presentes numa água residual sintética no voltamograma cíclico para análise do fenol;
- Aplicar os elétrodos compósitos de trabalho no estudo de remoção de fenol em ensaios de adsorção com carvão ativado e Amberlite XAD-2.

### c) Estrutura do trabalho

Este trabalho está estruturado em quatro partes principais: revisão bibliográfica, material e métodos, resultados e discussão e conclusão.

A revisão bibliográfica tem início com a definição e indicação da composição geral de águas residuais industriais, enquadrando o fenol como composto muito encontrado em efluentes de diversas indústrias e apontando a importância ambiental ligada ao seu tratamento. Em seguida, apresenta-se algumas formas usuais para remoção desse composto orgânico, com enfoque no tratamento por adsorção utilizando o carvão ativado e polímeros. Ainda, os métodos analíticos que podem ser utilizados para mensurar compostos poluentes são expostos, bem como alguns exemplos de estudos na área ambiental e na remoção do fenol. Finalmente, alguns pontos importantes sobre voltametria são colocados, bem como conceitos ligados à voltametria cíclica de soluções redox e do fenol.

Na segunda parte, material e métodos, estão descritas as etapas importantes para o desenvolvimento da pesquisa, como reagentes e produtos químicos, construção dos elétrodos de trabalho, equipamentos e elétrodos utilizados e os procedimentos voltamétricos aplicados.

Os dados analíticos, obtidos a partir da metodologia aplicada, e sua discussão, enquadram-se na parte três, resultados e discussão. Na última parte, expõe-se as conclusões que puderam ser obtidas a partir da seção 3. Por fim, podem ser encontradas as referências utilizadas em todo trabalho.

## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 ÁGUAS RESIDUAIS INDUSTRIAIS

Qualquer indústria que utilize água em seus processos ou produtos pode adicionar poluentes a essa água e o resultado dessa contaminação pode ser definido como água residual industrial (Alley, 2007). Processos industriais geram uma grande variedade de águas residuais, que podem ser de tratamento difícil e custoso (Tsugita e Ellis, 1981). Além de temperaturas extremas, os componentes normalmente encontrados nas águas residuais industriais são: sólidos suspensos, óleos e graxas, alta acidez ou alcalinidade, substâncias orgânicas e inorgânicas, materiais explosivos ou inflamáveis, gases inflamáveis, corrosivos ou com odores (Tsugita e Ellis, 1981).

### 1.2 FENOL

O fenol é um composto orgânico que pode ser encontrado naturalmente em efluentes domésticos, oriundo da deterioração da vegetação. Todavia, a maior parcela desse composto encontrada em águas residuais é originada em indústrias, como: petrolíferas, petroquímicas, refinarias, processamento de carvão, papel e celulose, corantes, pesticidas, resinas, plásticos, farmacêuticas e têxteis (Zhang *et al.*, 2012; Lin e Juang, 2009; Al-Asheh *et al.*, 2003; González-Muñoz *et al.*, 2003). Na Tabela 1, apresentam-se concentrações de fenol usualmente encontradas em águas residuais de diferentes operações industriais.

**Tabela 1.** Concentrações de fenol usualmente encontradas em algumas indústrias e processos industriais

<b>Indústrias / Operações Industriais</b>	<b>Concentrações encontradas</b>
Refinarias	6 – 500 mg/L
Coqueamento	20 – 3900 mg/L
Processamento de carvão	9 – 6800 mg/L
Manufatura de petroquímicos	2.8–1220 mg/L

**Fonte:** González-Muñoz *et al.* (2003)

Os compostos fenólicos são muito nocivos aos organismos, mesmo em baixas concentrações, devido à sua toxicidade, odor e propriedades carcinogênicas, além de serem dificilmente biodegradáveis (Zhang *et al.*, 2012; Al-Asheh *et al.*, 2003). Ainda, tais compostos são responsáveis por atribuir sabor e cheiro às águas destinadas para consumo humano (Pan *et al.*, 2016). Alguns efeitos à saúde relacionados à exposição repetida de baixos níveis de fenol

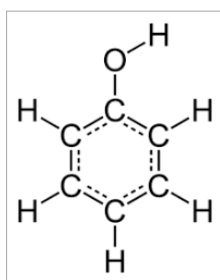
em água, são: danos no fígado, diarreia, úlceras na boca, urina escura e anemia hemolítica (Singh *et al.*, 2008).

Tais consequências ao ambiente e à saúde fazem com que a remoção dos compostos fenólicos das águas residuais seja considerada prioridade antes de seu lançamento aos corpos hídricos (Cheng *et al.*, 2016; Al-Asheh *et al.*, 2003).

No Brasil, a Resolução CONAMA 430 de 30/05/20011, estabelece como limite máximo de lançamento de fenóis nos corpos de água, o valor de 0,5 mg/L. Este valor também corresponde ao Valor Limite de Emissão (VLE) definido para águas residuais em Portugal, de acordo com o Decreto-Lei 236/98 de 1 de Agosto.

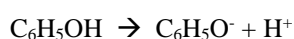
### 1.2.1 Propriedades Físicas e Químicas

O fenol (Figura 1) é um sólido cristalino incolor e com odor intenso que pode ser percebido no ar e na água em concentrações superiores a 40 ppb e 8 ppm, respectivamente. É um álcool orgânico de massa molecular 94,11 g/L e de fórmula química C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH, cuja a estrutura molecular está apresentada na Figura 1. Como pode ser visto, o grupo álcool está diretamente ligado ao anel aromático, sendo um hidrocarboneto aromático mono-substituído. No geral, os compostos fenólicos são definidos por terem um anel aromático e um ou mais grupos hidroxilo.



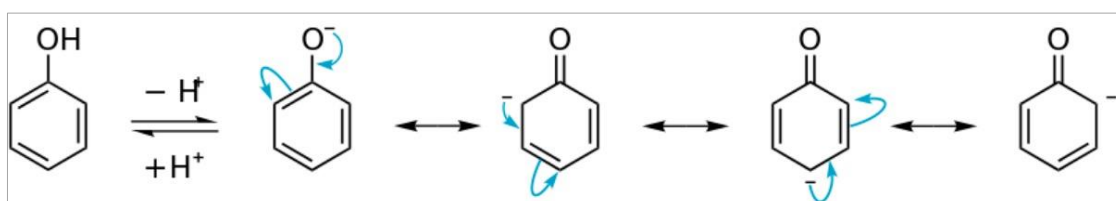
**Figura 1.** Estrutura molecular do fenol

O composto dissolve-se completamente em solventes orgânicos, como o etanol, éter dietílico e clorofórmio, mas apresenta solubilidade significativa em água (8,42g por 100 mL de água). É um ácido fraco com uma constante de acidez de  $10^{-10}$  e pH próximo de 6,0. Reage completamente com NaOH aquoso, pois em meios com pH alto, forma o anião fenolato através da seguinte equação química:



Equação 1

O fenol mostra maior acidez em relação aos álcoois alifáticos que é explicada pela estabilização do anião fenolato por ressonância do anel aromático, exemplificada na Figura 2. O composto ciclohexadienona formado é instável considerando que a perda de aromaticidade não é favorável e, por isso, o fenol existe essencialmente na forma enol (Norman e Coxon, 2001).



**Figura 2.** Ressonância do anião fenolato

Considerando isto, verifica-se também que o fenol é muito reativo a reações aromáticas de substituição com o oxigênio a doar elétrons  $\pi$  para o anel aromático. Por isso, é possível introduzir muitos grupos ao anel aromático por halogenação, acilação e sulfonação (Norman e Coxon, 2001).

### 1.2.2 Remoção do Fenol

Vários métodos de tratamento podem ser utilizados para remover compostos fenólicos, como: adsorção, troca iônica, osmose reversa, oxidação química, precipitação, destilação, extração com solventes, biorremediação, entre outros (Lin e Juang, 2009; Aghav *et al.*, 2007; Al-Asheh *et al.*, 2003).

Todavia, a adsorção é considerada o método mais eficaz e tem sido amplamente estudada no sentido de investigar novos materiais adsorventes de baixo custo que promovam ainda mais a redução dos custos envolvidos nesse tratamento (Aghav *et al.*, 2011). Os adsorventes mais estudados para remoção de compostos fenólicos de águas residuais industriais são o carvão ativado e polímeros, por exemplo, a Amberlite XAD-4 (Lin e Juang, 2009). Estes adsorventes baseiam-se nas interações intermoleculares entre o analíto e o material adsorvente (Singh e Balomajumder, 2016; Cunha e Aguiar, 2014). Esta eficiência é estudada pela determinação da concentração do composto de interesse antes e depois do tratamento através de algum método analítico para mensuração de compostos.

### 1.2.2.1 Adsorção por Carvão Ativado

Carvão ativado é um termo que inclui materiais amorfos, constituídos essencialmente por carbono, que possuem alta porosidade e extensa área superficial. Devido às suas características, podem ser considerados adsorventes únicos e versáteis, uma vez que são utilizados para remoção de cor, odor e sabor indesejáveis, além de promoverem a remoção de outros poluentes orgânicos e inorgânicos de águas residuais domésticas e industriais (Bansal e Goyal, 2005). Esse material pode ser obtido de várias matérias primas orgânicas a partir da sua combustão completa ou parcial ou decomposição termal (Bansal e Goyal, 2005). Considerando as suas aplicações, há interesse no sentido de desenvolver carvão ativado de baixo custo, uma vez que sua recuperação, apesar de possível, é custosa, devido à forte ligação que ocorre com o analito. A remoção de compostos fenólicos por adsorção com carvão ativado já foi amplamente estudada, sendo considerada extremamente versátil e eficiente (Ozkaya, 2006; Dabrowski *et al.*, 2005), o que acontece devido à influência da porosidade do carbono e a uma superfície com complexos de oxigênio resultantes da ativação do carbono (Moreno-Castilla *et al.*, 1995). Qaader e Rehan (2002) estudaram a adsorção por carvão ativado como tratamento para remover o fenol de soluções aquosas. A concentração de 0,01 g/L de fenol foi testada com massas de carvão variando de 0,02 a 0,14 g/10 mL e concluiu-se que a massa de 0,1 g de carvão ativado foi suficiente para remoção de 99% do fenol. Os autores ainda testaram a influência da concentração de fenol em ensaios com a concentração do composto variando até 0,7 g/L, e perceberam que a remoção em concentrações superiores a 0,3 g/L diminuía, sendo reduzida até 90% no tratamento com 0,7 g/L. Um estudo conduzido por Ozkaya (2006), também analisou o potencial de remoção de fenol a partir da adsorção por carvão ativado comercial. Com massas do adsorvente variando entre 0,05 a 0,9 g/100 mL, obteve-se uma remoção ótima de 94% com 0,5 g/100mL. Ainda, o autor observou que a partir dessa massa considerada ótima, o aumento da quantidade do adsorvente não resultou em um aumento da eficiência de remoção de fenol.

### 1.2.2.2 Adsorção com Polímeros

Apesar dos polímeros apresentarem uma maior área superficial se comparadas com o carvão ativado, algumas vantagens importantes como a estabilidade química em maior faixa de pH e forças mais fracas de interação com os compostos adsorvidos, tem aumentado sua aplicação e o interesse por esses materiais (Cunha e Aguiar, 2014). De acordo com Manahan (2016), a remoção de compostos orgânicos pode ser feita com a utilização de polímeros

sintéticos absorventes com a vantagem de que estes podem ser facilmente regenerados por solventes como isopropanol e acetona.

A série de resinas quelantes Amberlite XAD, tem apresentado inúmeras vantagens de aplicação, como as condições flexíveis de trabalho, e por isso tem sido muito estudada (Jain *et al.*, 2009). O polímero XAD-2, uma das resinas da série, é um copolímero de resina estireno-divinilbenzeno macro-reticular, absorve espécies iônicas a partir de interações hidrofóbicas e polares e é muito utilizado para tratamento de substâncias orgânicas. É apresentado na forma de pequenas esferas brancas e insolúveis. Alguns estudos já conduzidos mostraram eficiência da utilização de polímeros da linha Amberlite na remoção de fenol. Manahan (2016) cita resultados obtidos com Amberlite XAD-4, que em condições adequadas, pode reduzir uma concentração de fenol de 250 mg/L para menos de 0,1 mg/L. Crook (1975) avaliou a eficiência de dois polímeros na remoção do fenol, XAD-4 e XAD-7. Após o tratamento com os polímeros, as concentrações iniciais de fenol que eram de 3000 e 6700 ppm, foram reduzidas para valores inferiores a 1ppm e a maior eficiência obtida após testes com variações de pH e temperatura, foi com condições de 5°C e pH de 6,4.

Todavia, a maior parte dos estudos com o polímero XAD-2 envolve a extração de íons de metal. Por exemplo, a pesquisa desenvolvida por Jain *et al.* (2009) mostra a eficiência do polímero na remoção de cobre, zinco e cádmio e coloca como ponto positivo de sua utilização a capacidade da resina ser utilizada durante vários ciclos sem perder sua capacidade adsorptiva.

### 1.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

Em um laboratório de análise de águas encontram-se instrumentos de análise que se distribuem em três tipos de métodos de acordo com a propriedade medida pela substância: métodos de separação, métodos de espectrometria e métodos eletroquímicos.

Os métodos de separação são os mais usados para a análise do fenol em águas naturais e residuais, principalmente a cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) e cromatografia gasosa (GC). Estas técnicas de separação permitem a análise química de um composto presente na matriz complexa de uma amostra. A cromatografia permite a separação dos compostos de misturas complexas durante a análise realizada em fluxo permitindo a sua identificação e quantificação (Ham e Maham, 2015). A separação ocorre quando uma mistura de analitos passa através de uma coluna contendo adsorventes, a fase estacionária, com um fluxo constante de uma fase móvel, que pode ser líquida ou gasosa. A separação ocorre pelas múltiplas interações dos analitos com a fase estacionária, podendo também ocorrer com a fase

móvel se for cromatografia líquida. À medida que os compostos saem separados da coluna são identificados por detectores, sendo o mais utilizado o de espectrofotometria ultravioleta (UV) (Skoog *et al.*, 1990).

As técnicas analíticas utilizadas na determinação de compostos fenólicos são principalmente HPLC em combinação com detecção UV, fotodiodo (DAD), eletroquímica (EQ) ou Fluorescência (FL) (Bagheri *et al.*, 2004; Neng *et al.*, 2014; Jauregui e Galceran, 1997; Suliman *et al.*, 2006). Também, a GC com detector de ionização da chama (FID) e espectrometria de massa (MS) são ferramentas comuns para análise de fenóis, geralmente após extração (Bagheri *et al.*, 2003; Faraji, 2005). A extração é um passo de pré-concentração dos fenóis indispensável para alcançar os níveis de sensibilidade necessários. Os métodos de extração mais usados são a extração por fase sólida (Bagheri *et al.*, 2003; Bagheri *et al.*, 2004), extração por fase sólida em disco (Jauregui e Galceran, 1997) ou microextração adsortiva com barra (Neng *et al.*, 2014).

Alguns exemplos da utilização dessas metodologias em análises com fenol, são: modelagem estatística e otimização da adsorção do fenol utilizando na quantificação HPLC com detector DAD (El Salam *et al.*, 2017); investigação da adsorção de fenóis em nanodiamantes utilizando coluna de cromatografia líquida e HPLC (Lanin *et al.*, 2016); adsorção de fenol e azul de metileno de efluentes utilizando HPLC equipado com detector DAD (Makrigianni *et al.*, 2015); e, recuperação de fenóis de solução aquosa utilizando membrana de fibras ocas e usando para análises o HPLC com detector DAD (Gonzalez-Muñoz *et al.*, 2003).

Os métodos de espectrometria englobam as técnicas que permitem medir a radiação eletromagnética absorvida por moléculas ou átomos que está diretamente relacionada com a concentração desses compostos (Skoog *et al.*, 1990). Na análise de poluentes, as técnicas mais usadas são as de ultravioleta-visível (UV-Vis) e FL.

Em trabalhos de estudo com o fenol, a espectrofotometria UV permitiu: monitorização de processos de oxidação (fotodegradações) no tratamento de compostos orgânicos (como o fenol) nocivos em ETAR industrial (Walker *et al.*, 2003); determinação de fenóis baseada numa reação com monobrometo de iodo, seguido de uma extração dos produtos com ciclo-hexano (Bosch *et al.*, 1987); estudo do equilíbrio e cinética na remoção de fenol por zeólitos ativados (Cheng *et al.*, 2016); análise da remoção simultânea de fenol e cianeto de soluções aquosas por adsorção com carvão ativado preparado com casca de coco (Singh e Balomajumder, 2016); e, verificação da adsorção de fenóis utilizando carvão ativado preparado a partir de rejeitos de agricultura (Singh *et al.*, 2008).

Apesar das técnicas de cromatografia ou espectrofotometria serem de alta precisão e exatidão, exigem equipamento de custo elevado, bem como investimento constante para sua manutenção e operação. Esses fatores explicam o fato de muitas ETARs não possuírem tais equipamentos para medição *in situ*.

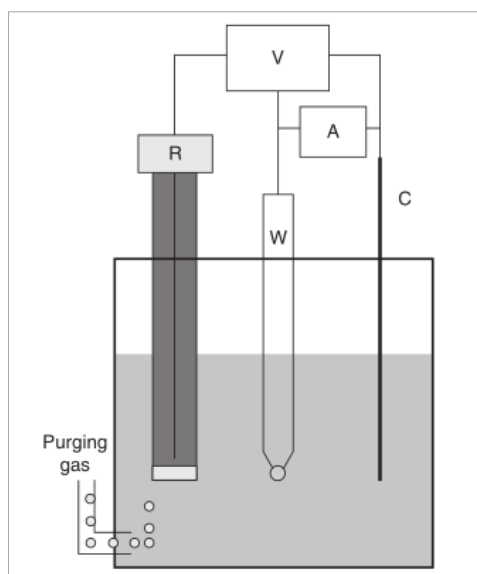
A eletroquímica, por vez, permite a quantificação de substâncias utilizando como base as reações de oxidação-redução. Os métodos mais utilizados pela eletroquímica são os da potenciometria e a voltametria (Skoog *et al.*, 1990). De realçar que alguns métodos eletroquímicos já são utilizados nas ETARs, no controlo diário do tratamento das águas, como: a potenciometria para determinação do pH e a condutivimetria para medição da condutividade da água, que é dependente da quantidade total de iões. Mas, neste trabalho pretendeu-se desenvolver elétrodos de trabalho para a quantificação de fenol, usando o método da voltametria. Estas técnicas têm se apresentado como uma solução para a monitorização *in situ e on-line* em ETARs, uma vez que podem ser realizadas com equipamentos simples, portáteis e de baixo custo, permitindo fazer análises rápidas e automatizadas.

Existem vários exemplos do uso da voltametria na análise de em função do material do elétrodo, como por exemplo, a aplicação de: microelétrodos de carbono e voltametria de onda quadrada na análise direta de fungicida dimetomorfe em águas naturais (Oliveira *et al.*, 2013); elétrodo de mercúrio gotejante usando voltametria de redissolução catódica por impulso diferencial e voltametria cíclica para a análise de resíduos de espirolactona em águas residuais industriais e em formulações de fármacos (El-Shahawi *et al.*, 2013); elétrodo de diamante dopado com boro e voltametria de onda quadrada para a determinação de atrazina em águas de rio (Švorc *et al.*, 2013). Também na análise do fenol, vários estudos mostram a aplicação de diferentes elétrodos de trabalho com base de carbono, por exemplo: por voltametria cíclica estudaram-se as condições de aplicação elétrodo de carbono vítreo na análise do fenol e por voltametria de pulso diferencial a sua quantificação (Mathiyarasu *et al.*, 2004); um elétrodo de carbono *screen-printed* modificado com nanotubos de carbono de parede única e poli(3,4-etilenodioxitiofeno) foi usado para a determinação de fenol e clorofenóis, usando voltametria cíclica (Negash *et al.*, 2015); um elétrodo de carbono “screen-printed” eletroquimicamente ativado foi utilizado para a detecção de fenol com voltametria cíclica e de pulso diferencial (Sakthinathan *et al.*, 2015); por voltametria cíclica, com elétrodo de carbono vítreo modificado eletroquimicamente numa solução de KOH com acetona (Uskova *et al.*, 2014).

## 1.4 VOLTAMETRIA

A voltametria é um método eletroquímico extremamente versátil que permite a obtenção de informações fundamentais sobre propriedades das substâncias de uma amostra a partir do sinal de intensidade de corrente gerado com um varrimento de diferença de potencial entre os elétrodos (de Souza *et al.*, 2003; Otles, 2016). A voltametria apresenta grandes vantagens, permitindo, por exemplo: relação direta entre a concentração da amostra em análise e a intensidade de corrente; análise direta da amostra sem necessidade de passos de purificação; medição em amostras coloridas ou contendo partículas sólidas dispersas; menor custo de instrumentação e dos materiais utilizados quando comparadas às técnicas cromatográficas e espectroscópicas; alta sensibilidade também se comparadas com as técnicas espectrométricas e cromatográficas; eficiência na detecção de baixas concentrações; rapidez na realização das análises (de Souza *et al.*, 2003; Wang, 2006; Otles, 2016). Estas vantagens mostram o porquê do interesse na aplicação da voltametria, principalmente devido ao seu desempenho que é comparável ao das técnicas tradicionais utilizadas na análise ambiental (de Souza *et al.*, 2003).

O sistema eletroanalítico usualmente é composto por três módulos: um potenciostato, que permite fazer um varrimento do potencial em um intervalo definido e efetuar medições da intensidade de corrente; um computador pessoal, para armazenamento e processamento de dados da leitura do potenciostato; e uma célula eletroquímica, onde ocorrem as medições analíticas (Otles, 2016). A célula eletroquímica é normalmente constituída pelos elétrodos de trabalho, auxiliar e referência (Figura 3). Os fenômenos oxidação-redução ocorrem na interface entre a solução a analisar e a superfície do eletrodo de trabalho. O eletrodo de referência contribui com um potencial constante, enquanto no eletrodo auxiliar ocorrem reações contrárias às que acontecem no eletrodo de trabalho, permitindo o equilíbrio do sistema (Wang, 2006; Otles, 2016).



**Figura 3.** Representação esquemática de uma célula eletroquímica com 3 eletrodos  
R- Elétrodo de referência; W- Elétrodo de trabalho; C- Contra-elétrodo; V- Controle de potencial; A- Fluxo de corrente.

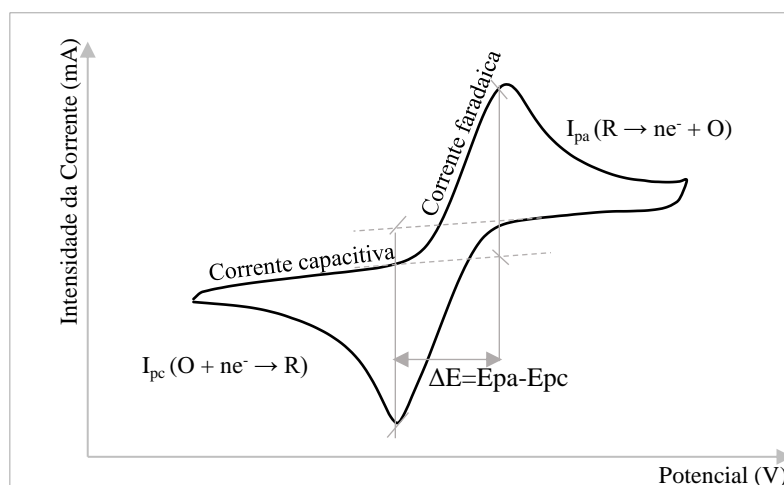
Fonte: Otles, 2016

#### 1.4.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é a primeira técnica utilizada em estudos eletroquímicos e a mais usada para obtenção de informação qualitativa sobre reações eletroquímicas, como por exemplo, sobre a termodinâmica de processos redox, a cinética das reações de transferência de eletrodos e as reações químicas envolvidas ou processos de adsorção (Wang, 2006). Esta técnica consiste no varrimento linear de potencial entre um eletrodo de trabalho e um de referência, inseridos na solução a analisar, no sentido positivo entre valores de potencial definidos como inicial e final ou de retorno. Quando se atinge este, inverte-se a direção do varrimento potencial até o valor definido como inicial. Este varrimento pode ser efetuado uma vez (1 ciclo) ou repetido em ciclos múltiplos (Silva, 1998; Wang, 2006; Otles, 2016; Brett, 1993).

Com o varrimento linear um composto da solução é eletrolisado, sofrendo oxidação ou redução, através da alteração do potencial na superfície do eletrodo de trabalho, o que torna a superfície suficientemente positiva ou negativa para receber ou transferir elétrons na análise da solução (Brett, 1993). Durante o varrimento de potencial, o potenciostato mede a intensidade de corrente resultante em função do potencial aplicado, que é proporcional ao gradiente formado pela diferença de concentração na superfície do eletrodo e a solução, permitindo a quantificação de um composto eletroativo. A representação gráfica da análise corresponde ao voltamograma cíclico (Silva, 1998). Numa reação reversível, os parâmetros de interesse que se

obtêm do voltamograma cíclico são os valores das intensidades de corrente e os potenciais dos picos catódico e anódico (Figura 4).

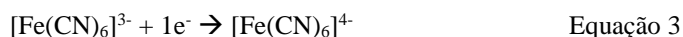
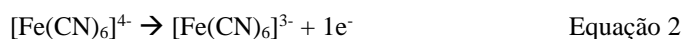


**Figura 4.** Voltamograma cíclico típico de um ciclo para reação reversível  
Epc – Potencial de pico catódico; Epa – Potencial de pico anódico; Ipc – Corrente de pico catódica; Ipa – Corrente de pico anódica.

#### 1.4.1.1 Voltametria Cíclica de uma Reação Reversível

A cinética ( $k_s$ ) com que ocorre a transferência de eletrões define se determinado par conjugado redutor/oxidante (par redox) possui reversibilidade eletroquímica. Se a transferência ocorrer de forma rápida ( $k_s > 0,020$  cm/s), sem barreiras termodinâmicas significativas, considera-se que o par redox possui reversibilidade eletroquímica. Em comparação, se a cinética de transferência é intermédia ( $0,020 > k_s > 5 \times 10^{-5}$ ), a reação (par redox) que ocorre é quase reversível; e se forem lentas ( $k_s < 5 \times 10^{-5}$ ), é considerado eletroquimicamente irreversível (Brett, 1993).

O par redox ferrocianeto/ferricianeto é eletroquimicamente reversível e, por isso, é usado para avaliar o desempenho eletroquímico dos eléctrodos de trabalho construídos. As equações 1 e 2 demonstram o comportamento do par redox com a aplicação da voltametria cíclica. Quando um potencial positivo é aplicado numa solução de ferrocianeto/ferricianeto, uma corrente anódica é originada a partir da oxidação de ferrocianeto,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (Equação 2). Dessa forma, o eléctrodo é o agente oxidante e a corrente de oxidação formada origina um pico crescente. Em contrapartida, quando um potencial negativo é aplicado, a corrente anódica mantém-se até que o eléctrodo se torne um forte redutor e forme uma corrente catódica, consumindo o ferricianeto,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , formado na superfície adjacente ao eléctrodo originando um pico decrescente (Equação 3).



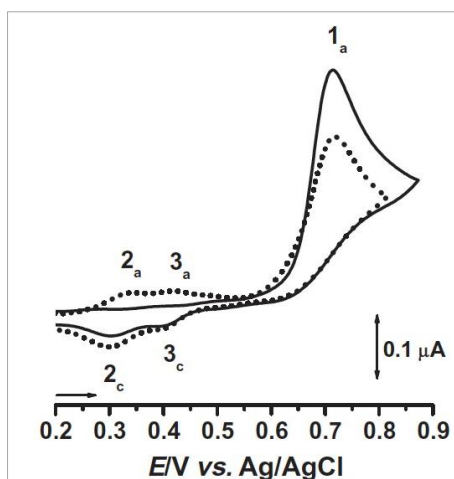
Os processos reversíveis permitem estabelecer critérios de diagnósticos (Silva, 1998), ou seja, podem ser utilizados para verificar se determinado eletrodo de trabalho possui desempenho eletroquímico desejável. A Tabela 2 expõe as características de soluções redox com reversibilidade eletroquímica medidas por voltametria cíclica (Silva, 1998; Brett, 1993).

**Tabela 2.** Características para reações reversíveis usando a voltametria cíclica

Característica	Equação correspondente
Potencial redox ( $E^0$ ) centrado entre o potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ) e o anódico ( $E_{pa}$ )	$E^0 = (E_{pc} + E_{pa})/2$
Número dos elétrons ( $n$ ) pode ser determinada pela diferença entre os potenciais de pico. Para processos mono-electrónicos, essa diferença deve ser de, aproximadamente, 0,059 V.	$E = E_{pa} - E_{pc} \equiv 0,059/n$
Razão entre intensidade de corrente de pico catódica ( $I_{pc}$ ) e a do pico anódica ( $I_{pa}$ ) é unitária	$I_{pc}/I_{pa} = 1$
A intensidade de corrente de pico catódico ( $i_{pc}$ ) em sistemas reversíveis é dada a partir da equação de Randles-Sevcik, onde: $n$ = número de elétrons envolvidos, $A$ = área do eletrodo ( $m^2$ ); $D$ = coeficiente de difusão ( $m^2/s$ ); $C$ = concentração ( $mol/L$ ); $v$ =velocidade de varrimento ( $V/s$ )	$i_{pc} = 2,69 \times 10^8 n^{3/2} AD^{1/2} v^{1/2} C$

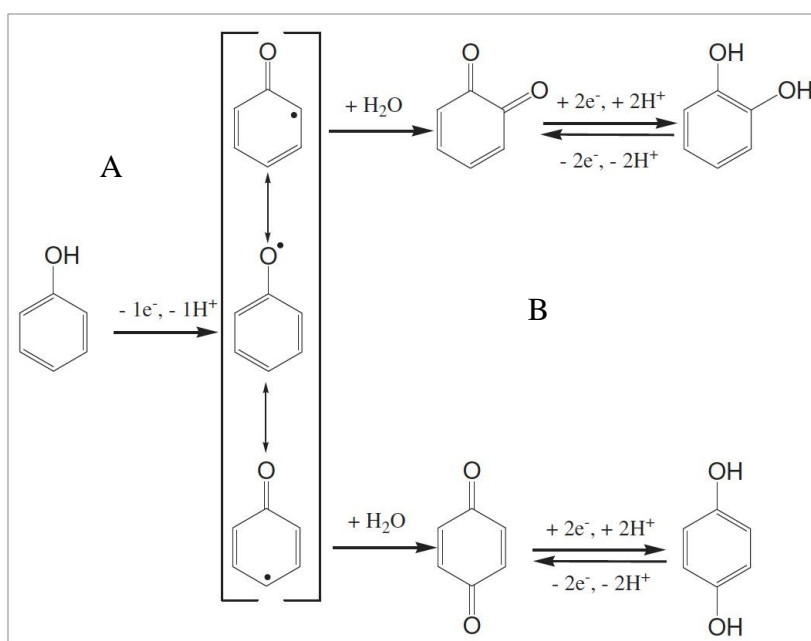
#### 1.4.1.2 Voltametria Cíclica do Fenol

O trabalho de Enache e Oliveira-Brette (2011) mostra o comportamento voltamétrico cíclico do fenol (Figura 5) utilizando um eletrodo de trabalho de carbono vítreo, um eletrodo auxiliar de fio de platina e um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3 M). Usando uma solução de fenol 30  $\mu\text{M}$  de pH 7,0 e solução tampão fosfato 0,1 M, saturada com nitrogénio molecular, obtiveram: no primeiro ciclo, um pico de oxidação (pico anódico) do fenol ao potencial +0,71 V (pico 1a) e dois picos de redução (picos catódicos) ao potencial de +0,40 V (pico 3c) e +0,29 V (pico 2c); e, no segundo ciclo, além dos picos que aparecem no primeiro ciclo, mais dois picos de oxidação (picos anódicos) ao potencial aproximado de +0,33 V (pico 2a) e +0,43 V (pico 3a)



**Figura 5.** Voltamogramas cíclicos de 2 ciclos típico do fenol  
**Fonte:** Enache e Oliveira Brette (2011)

Os picos catódicos correspondem à redução dos dois produtos de oxidação de fenol, o-quinona a o-dihidroxibenzeno (A) (catecol, pico 3c) e p-quinona a p-dihidroxibenzeno (B) (hidroquinona, pico 2c). Na Figura 6 mostra-se o mecanismo de reação representativo das transformações ocorridas pelo fenol (Enache e Oliveira-Brette, 2011).



**Figura 6.** Mecanismo de reação electroquímica do fenol  
**Fonte:** Enache e Oliveira-Brette (2011).

Neste trabalho, a análise do fenol foi feita com a informação do pico de oxidação, estudando-se qual o sinal mais adequado para a análise de fenol: intensidade de corrente do pico ou a área do meio pico.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 REAGENTES E PRODUTOS QUÍMICOS

Todos os reagentes e produtos químicos que foram utilizados neste trabalho tinham qualidade adequada para análise e apresentam-se na Tabela 3. Todas as soluções preparadas neste trabalho usaram água deionizada (tipo II).

**Tabela 3.** Reagentes e produtos químicos utilizados neste trabalho

Composto	Fórmula Molecular	Marca
Hidrogenofosfato de Potássio	$K_2HPO_4$	Panreac
Dihidrogenofosfato de Potássio	$KH_2PO_4$	Fluka
Hexacianoferrato (III) de potássio	$K_3[Fe(CN)_6]$	Acrös Organics
Hexacianoferrato (IV) de potássio	$K_4[Fe(CN)_6]$	Acrös Organics
Fenol	$C_6H_5OH$	Fluka
Ácido Acético	$CH_3OOH$	Panreac
Acetato de Sódio	$C_2H_3NaOH$	Merck
Ureia	$CH_4N_2O$	Sigma-Aldrich
Formaldeído	$H_2CO$	Chem- Lab NV
Cloreto de Zinco	$ZnCl_2$	Panreac

### 2.2 CONSTRUÇÃO DE ELÉTODOS DE TRABALHO

Os elétrodos de trabalho (Figura 7) foram construídos utilizando como material de suporte um cilindro de acrílico. Na extremidade inferior, colocou-se uma pasta preparada com diferentes percentagens de grafite, óxidos de metal e resina epoxilica (marca Araldite). Um fio de cobre foi colocado no centro do eletrodo, em contato com a pasta, e com um comprimento que ultrapassava a extremidade superior, que foi vedada com resina Araldite. Na Tabela 4 se encontram as percentagens de resina epoxilica, carbono e óxido de metal de cada eletrodo composto usado para análise do fenol.

**Tabela 4.** Composição dos elétrodos construídos

Elétrodo (Identificação)	Resina (%)	Carbono (%)	Óxido de Metal (%)	Óxido de Metal
C	50.0	50.0	0.0	--
C+15% $Al_2O_3$	44.6	40.4	15.0	$Al_2O_3$
C+7,5% $Cu_2O$	48.6	43.9	7.5	$Cu_2O$
C+ 7,5% $PbO_2$	48.5	44.0	7.5	$PbO_2$
C+7,5% $TiO_2$	48.5	43.9	7.5	$TiO_2$

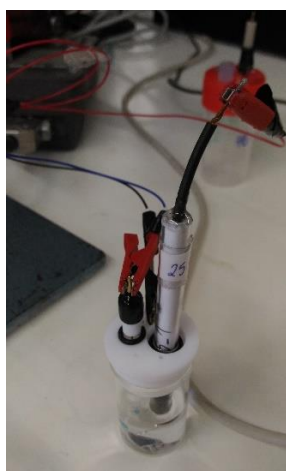


**Figura 7.** Imagem dos elétrodos de trabalho construídos

Os óxidos de metal utilizados apresentam insolubilidade em água no intervalo de valores de pH entre 5,0 e 8,0, com exceção do  $\text{Cu}_2\text{O}$ , que é parcialmente solúvel em pH 5,0. Ainda, o  $\text{PbO}_2$  apresenta solubilidade em ácido acético (Lewis e Lewis, 2016; Windholz *et al.*, 1975).

### 2.3 EQUIPAMENTO E ELÉTODOS

A célula eletroquímica (Figura 8) que foi utilizada neste trabalho tem três tipos de elétrodos: como elétrodo de trabalho foram utilizados os elétrodos compósitos; um elétrodo de filamento de prata foi o elétrodo auxiliar ou contra-elétrodo (Biologic Science Instruments, A – 002233); e, como elétrodo de referência foi utilizado elétrodo  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  de junção simples (Biologic Science Instruments, RE – 1B).



**Figura 8.** Célula eletroquímica utilizada neste estudo

Os elétrodos eletroquímicos foram ligados a um equipamento potenciostato-galvanostato (PG580, Uniscan), controlado com o *Software* UiEChem versão 1.34 (Unisan Instruments Ltd), instalado em um computador, permitindo a análise e aquisição dos sinais de voltametria.

## 2.4 PROCEDIMENTOS VOLTAMÉTRICOS

### 2.4.1 Estudo do Desempenho Voltamétrico dos Elétrodos

Para avaliar o desempenho eletroquímico dos elétrodos de trabalho usou-se uma solução padrão de par redox ferrocianeto/ferricianeto. Os voltamogramas cíclicos obtidos nas análises desta solução foram avaliados com o objetivo de verificar se a informação eletroquímica era indicativa de se tratar de um sistema reversível. Neste estudo mediram-se os potenciais dos picos do fenol e os respectivos valores de intensidade de corrente, de voltamogramas cíclicos representativos de cada eletrodo.

Os conceitos teóricos aplicados estão descritos na secção 1.4.1.2. As condições definidas no potenciostato para a análise da voltametria cíclica, encontram-se descritas na Tabela 5.

A solução redox ferrocianeto/ferricianeto foi preparada a partir da diluição de 0,4224g de  $K_4Fe(CN)_6$  e 0,3292g de  $KFe(CN)_6$  em 100 mL de solução tampão de fosfato 0,1 mol/L. A solução tampão de fosfato foi preparada misturando, com agitação, as soluções de concentração 0,1 mol/L de  $K_2HPO_4$ , e  $KH_2PO_4$ , (preparadas, respectivamente, a partir da diluição de 17,418g e 13,609g das respectivas massas em 1 litro de água deionizada) até se obter o pH 7,00 (valor controlado com um eletrodo pH ligado a um pHmetro, Hanna Instruments pH 211 microprocessador pHMeter).

**Tabela 5.** Condições definidas no potenciostato para a análise da voltametria cíclica

Parâmetro	Condição adotada no teste
Potencial Inicial (volts)	1,1
Tempo de Potencial Inicial (segundos)	5
Potencial 1 (volts)	-1,1
Velocidade de varrimento (V/seg)	0,25
Volts por ponto	0,02
Número de ciclos	1
Intervalo de corrente (mA/V)	1

## 2.4.2 Condições Experimentais para Análise do Fenol

Para determinar as condições experimentais ideais para quantificação do fenol, foram realizados três estudos: variação de pH, velocidade de varrimento do potencial e a análise do efeito do número de ciclos no voltamograma.

Para definir o valor de pH que permitia obter o maior sinal de intensidade de corrente no pico de fenol, testaram-se todos os elétrodos compósitos numa solução de concentração aproximada de 2500  $\mu\text{M}$  de fenol, preparada com solução tampão de acetato com diferentes valores de pHs: 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 e, 8,0.

A velocidade de varrimento ideal foi determinada utilizando a solução de fenol que foi selecionada no estudo do efeito do pH. Foram realizados testes com todos os elétrodos compósitos com diferentes velocidades de varrimento (0,02; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; e, 0,30 V/s) com o objetivo de verificar a sua influência na intensidade de corrente no pico do fenol. A velocidade de varrimento que apresentou os maiores resultados de intensidade de corrente foi utilizada para a calibração e todos os posteriores ensaios voltamétricos.

Por fim, um ensaio com solução de fenol de mesma concentração que os testes anteriores e utilizando as condições de pH e velocidade determinadas, foi analisada em três ciclos, a fim de determinar qual seria o melhor ciclo para realizar a quantificação.

Todas as análises realizadas nesse tópico utilizaram as condições de potencial inicial, potencial final, volts por ponto e intervalo de corrente, fixas de acordo com a Tabela 2 da seção 2.4.1. Os ensaios de variação de pH e velocidade utilizaram apenas 1 ciclo.

A solução de tampão de acetato utilizada em todas as análises com o fenol foi preparada a partir da mistura, com agitação, da solução de ácido acético 0,5 mol/L (diluição de 7,25 mL do ácido em 250 mL de água deionizada) e da solução de acetato de sódio 0,5 mol/L (diluição de 136,09 g em 2 litros de água deionizada), até se atingir o valor do pH desejado. O controle do pH foi feito usando um eletrodo de pH combinado ligado a um pHmetro (Hanna Instruments pH 211 microprocessor pHmeter).

A solução utilizada para a determinação das condições experimentais para análise com fenol foi preparada a partir da adição de aproximadamente 2500  $\mu\text{M}$  de fenol e 5 mL de solução tampão de acetato 0,5 mol/L em balão volumétrico de 100 mL, ajustando o volume com água deionizada.

### 2.4.3 Calibração

Para a calibração voltamétrica usaram-se soluções com concentrações de Fenol a variar entre 20 e 80000  $\mu\text{M}$  preparadas com solução tampão de acetato de pH definido na etapa anterior. Todos os elétrodos compósitos de trabalho preparados foram usados na análise destas soluções. Os voltamogramas cíclicos obtidos foram analisados pelo *Software* do Potenciostato através da função *Peak analysis* e os parâmetros intensidade de corrente e área do meio pico do fenol foram medidos com o objetivo de estabelecer qual o melhor sinal para se obter calibrações robustas. Assim, para cada eletrodo analisado, duas diferentes retas de calibração foram obtidas.

### 2.4.4 Estudos de Precisão e Exatidão

Com objetivo de testar a precisão e a exatidão das análises voltamétricas de cada eletrodo preparado, 3 soluções de controlo de qualidade (SCQ) foram preparadas com os níveis 825, 2880 e 8250  $\mu\text{M}$  (com solução tampão de valor de pH selecionado na seção 2.4.2). Por voltametria cíclica retirou-se informação sobre os valores das intensidades de corrente e área do meio pico de fenol para cada eletrodo de trabalho compósito, permitindo quantificar as respectivas concentrações usando as calibrações obtidas na seção 2.4.3. A variabilidade dos resultados foi avaliada calculando o desvio padrão relativo das concentrações e a exatidão, pelo erro relativo percentual. Com estes dados pretende-se selecionar qual o parâmetro do pico de fenol mais adequado para estabelecer a calibração.

## 2.5 SOLUÇÃO SINTÉTICA

Para avaliar o comportamento dos elétrodos na análise de fenol em solução com outros compostos, uma água residual sintética foi preparada (Tabela 6), de acordo com a descrição apresentada no trabalho de Pérez-Silva *et al.* (2013) em análises com fenol, mas, sem uso de água residual na sua composição.

Para confirmar a influência de cada composto presente na solução de água residual sintética no voltamograma cíclico, analisou-se também cada composto preparado isoladamente.

**Tabela 6.** Compostos e concentrações utilizadas na preparação de água residual sintética

<b>Composto</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>
Ureia (CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O)	50,4
Dihidrogenofosfato de potássio (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	29,6
Formaldeído (H <sub>2</sub> CO)	460
Cloreto de zinco (ZnCl <sub>2</sub> )	472
Fenol (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O)	1072

## 2.6 REMOÇÃO DO FENOL POR ADSORÇÃO

Dois ensaios de adsorção foram feitos com objetivo de aplicar os elétrodos compósitos confeccionados na avaliação da remoção de fenol. Como adsorventes, foram utilizados o carvão ativado industrial (Merck, sem mais informação) e o polímero XAD-2 (Amberlite, 20-60 de malha, 90 Å de tamanho médio de poro,  $\approx 300 \text{ m}^2/\text{g}$  de área da superfície).

O ensaio consistiu na mistura de massas do adsorvente (0,025; 0,05; 0,1; 0,2; e, 0,3 g), com 45 mL de solução de fenol de concentração de 200 mg/L. A mistura sofreu agitação por 15 minutos e repouso por 20 horas. Após esse período, as amostras foram filtradas, para remoção das partículas do adsorvente, e a solução obtida foi imediatamente analisada após diluição de 10 mL de solução com 5 mL de solução tampão pH 5 e água deionizada até se obter o volume final de 25 mL.

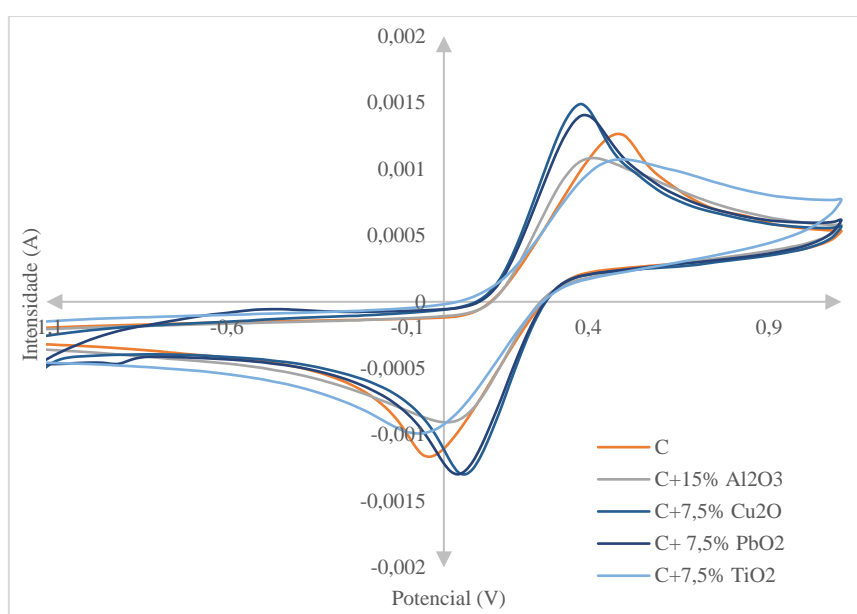
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 PROCEDIMENTOS VOLTAMÉTRICOS

##### 3.1.1 Estudo do Desempenho Voltamétrico dos Eléttodos

Os eléttodos compóttitos construídos para análise do fenol foram previamente testados na resposta eletroquímica com solução redox de ferrocianeto/ferricianeto. A partir dos voltamogramas cíclicos gerados os sinais potencial e intensidade de pico a partir da linha de base foram medidos para os picos anódicos ( $I_{pa}$ ) e catódicos ( $I_{pc}$ ), a fim de possibilitar o cálculo de: razão entre as intensidades de pico ( $I_{pc}/I_{pa}$ ), variação do potencial redox anódico e catódico ( $\Delta E$ ) e potencial redox ( $E^\circ$ ).

Todos os eléttodos apresentaram uma boa avaliação do processo redox no intervalo de potencial entre -1,1 e +1,1 V, originando voltamogramas cíclicos que podem ser vistos na Figura 9 e que se assemelham ao considerado típico para uma solução redox (Silva, 1998; Brett, 1993). Os parâmetros calculados para cada eléttodo a partir dos voltamogramas cíclicos obtidos apresentam-se na Tabela 7.



**Figura 9.** Voltamogramas obtidos para os 5 eléttodos em análise com o par redox ferrocianeto/ferricianeto

**Tabela 7.** Parâmetros para avaliação de uma reação reversível por voltametria cíclica

Eléttrodo	$I_{pc}/I_{pa}$	$\Delta E$ (mV)	$E^\circ$ (mV)
C	0,96±0,01	520±1	220±1
C+15% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,03±0,01	360±1	200±1
C+7,5% Cu <sub>2</sub> O	1,09±0,09	346,67±11,55	213,33±5,77
C+ 7,5% PbO <sub>2</sub>	0,98±0,01	353,33±23,09	210±1
C+7,5% TiO <sub>2</sub>	0,98±0,02	553,33±41,63	183±20,82

Todos os eléttrodos de trabalho apresentaram razão entre intensidades de pico anódica e catódica próxima de 1,0, mostrando um bom desempenho analítico para um sistema redox reversível. Como a reação de oxido-redução para o par redox escolhido é de transferência de um eletrão, uma medição perfeita da variação entre os potenciais anódico e catódico resultaria em um valor teórico de 59 mV. Assim, quanto mais afastado o valor obtido for do valor teórico, maior o afastamento da reversibilidade. Mas, poucos eléttrodos se aproximam deste valor, um exemplo de eléttrodo de carbono vítreo, encontrado na literatura, apresenta um valor de 102 mV para  $\Delta E$ . Concluiu-se então que os eléttrodos de trabalho construídos para este trabalho analisam a solução redox ferrocianeto/ferricianeto como um processo quase-reversível. É de salientar que os eléttrodos com valores mais baixos de  $\Delta E$ , contém na composição da superfície do eléttrodo os óxidos de metal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O e PbO<sub>2</sub>, enquanto os eléttrodos compostos somente por grafite (C) e com o óxido de metal TiO<sub>2</sub>, tiveram valores mais elevados.

Os valores de  $E^\circ$  (potencial redox da solução analisada em equilíbrio), obtidos pelos eléttrodos compósitos, variaram entre 183 e 220 mV, mostrando uma variação pequena como era esperado, considerando que as composições dos eléttrodos são semelhantes, pois são à base de grafite-epóxi. De realçar, que os eléttrodos de trabalho com adição de óxidos de metal apresentaram valores de  $E^\circ$  inferiores ao eléttrodo só com grafite, o que pode significar que a diferença encontrada possa ser devida a alguma influência do óxido de metal adicionado.

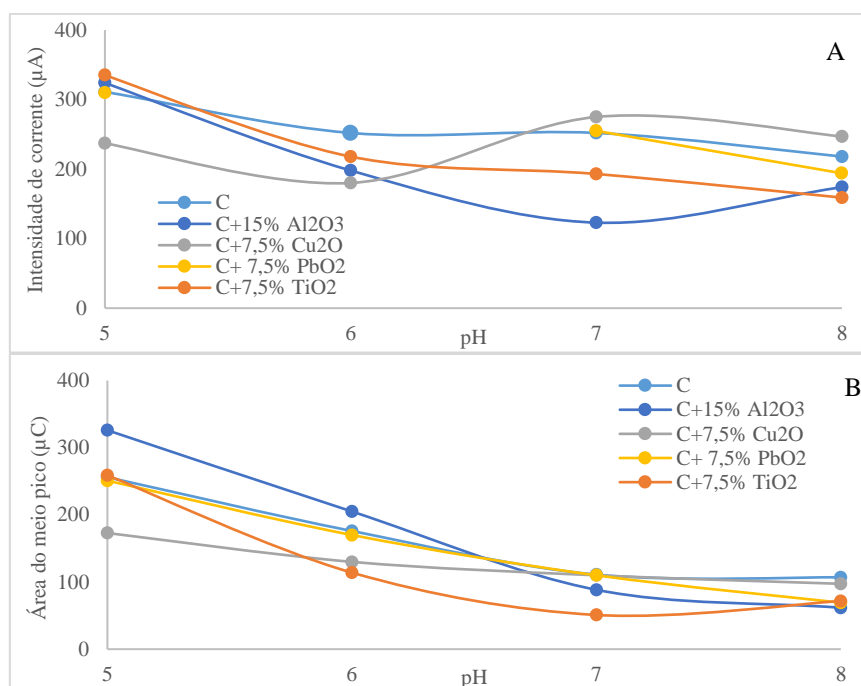
Globalmente os eléttrodos estudados mostram bom comportamento eletroquímico e, por isso, são considerados adequados para a possível análise do fenol.

### 3.1.2 Condições Experimentais para Análise do Fenol

Após verificada a resposta eletroquímica dos eléttrodos, foram feitos testes de variação de pH, velocidade de varrimento e número de ciclos de análise, com finalidade de determinar as melhores condições experimentais para realização da calibração do fenol.

Soluções com concentração aproximada de 2500  $\mu$ M de fenol foram preparadas com soluções tampão com valores de pH 3, 4, 5, 6, 7 e 8, e analisados com os eléttrodos para obter

os voltamogramas cíclicos, a partir dos quais se mediram a intensidade de corrente e área do meio pico do fenol. Na Figura 10 é possível verificar a variação dos resultados de intensidade de corrente (A) e área do meio pico (B) de fenol para os elétrodos analisados a partir dos sinais obtidos pelos voltamogramas para os diferentes valores de pH. As faixas de pH 3 e 4 não estão expressas na Figura 10 uma vez que os voltamogramas gerados como respostas não permitiram medição dos parâmetros em análise, conforme pode ser visto na Figura 11, onde se apresentam todos os voltamogramas obtidos.

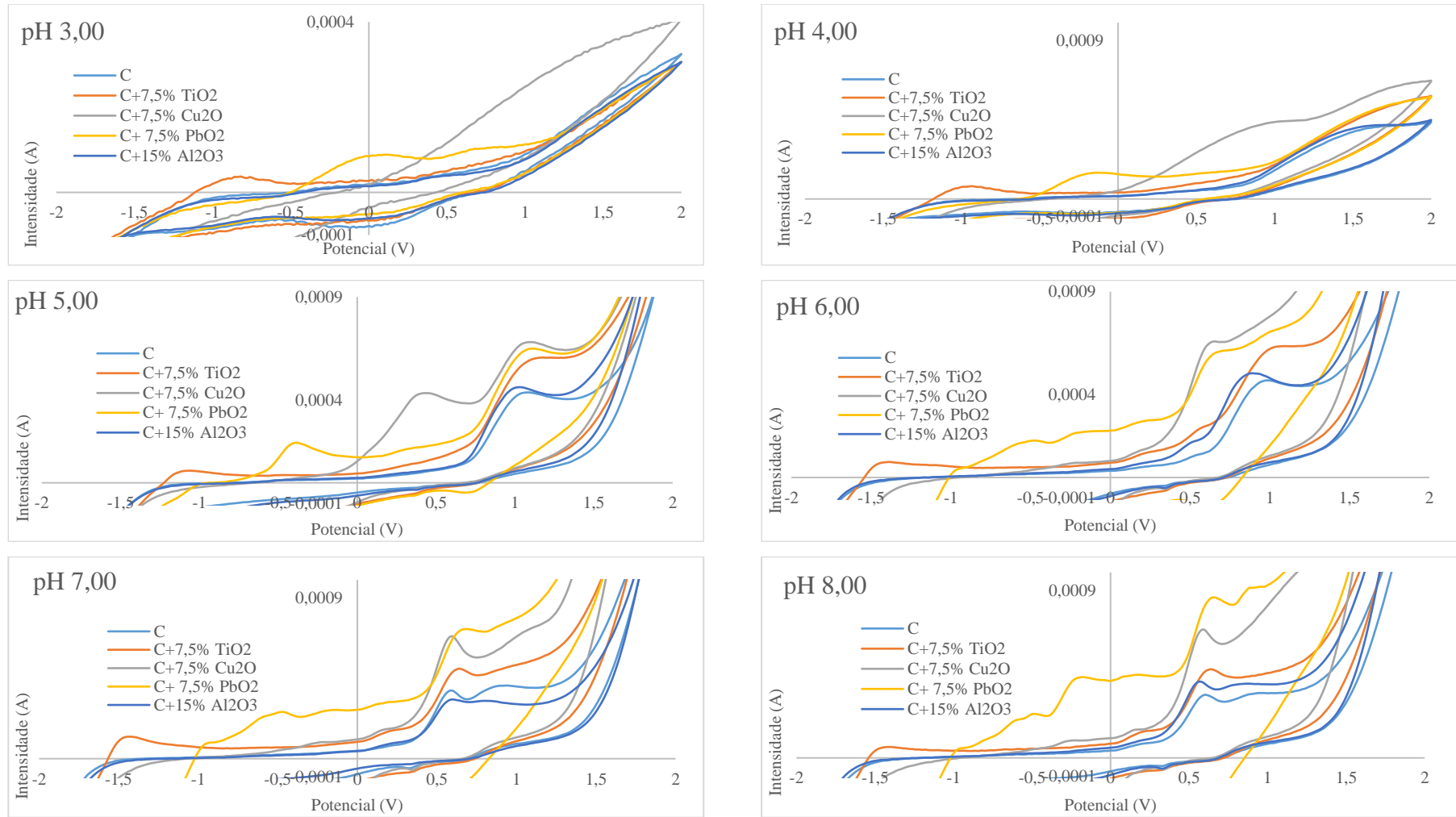


**Figura 10.** Variação dos sinais voltamétricos de intensidade de corrente (A) e área do meio pico (B) do fenol em função da variação do pH

Como pode ser observado, o pH 5 foi o que apresentou, em geral, maiores valores para os parâmetros em análise, e por isso, foi o valor escolhido para todos os estudos a seguir apresentando análises do no fenol

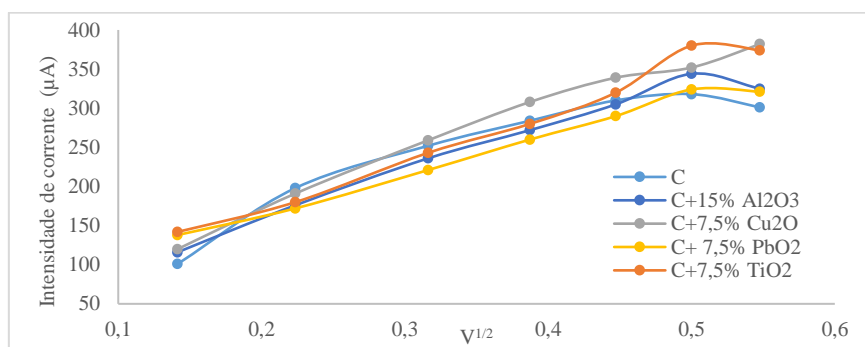
Quando se analisa separadamente os resultados obtidos com o sinal de intensidade de pico (Figura 10. A), percebe-se que apesar de os maiores valores serem encontradas para a faixa de pH 5 (variando de 310 a 335 µA), a redução desse parâmetro que acompanha o aumento do valor do pH é mais sutil, se comparado à redução da área do meio pico no gráfico da Figura 10. B. Ainda, verifica-se que o elétrodo C+7,5% Cu<sub>2</sub>O apresentou um comportamento destoante dos demais; alcançou uma intensidade de corrente do pico de aproximadamente 230 µA em pH 5, que é um valor relativamente menor que os demais elétrodos; sofreu uma pequena redução em pH 6 e teve um incremento grande em pH 7, atingindo o maior valor para este elétrodo e

assemelhando-se aos maiores valores encontrados para o restante dos elétrodos. Quando foi testado em pH 8, este sofreu uma pequena redução em comparação ao pH 7, mas o valor de intensidade obtido foi maior que os valores de pHs 5 e 6. Em comparação, quando o comportamento apresentado no gráfico é referente a área do meio pico do fenol, observa-se que todos os elétrodos apresentaram comportamento semelhante: maior valor de intensidade de corrente encontrado em pH 5 (variando de 176 a 326  $\mu\text{C}$ ), com redução do valor até pH 7. A pH 8, dois elétrodos geram resultados ainda menores (C+15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e C+7,5%  $\text{PbO}_2$ ); um apresenta um pequeno aumento (C+7,5%  $\text{TiO}_2$ ); e, dois apresentam valores semelhantes aos obtidos em pH (C e C+ 7,5% $\text{Cu}_2\text{O}$ ).



**Figura 11.** Voltamogramas cíclicos do comportamento de cada eletrodo a diferentes valores de pH

Escolhido o valor ideal de pH (5,00), estudou-se o efeito da velocidade de varrimento nos voltamogramas utilizando também a solução de concentração de fenol de 2500  $\mu\text{M}$ , preparada com solução tampão de pH 5. Assim, a partir dos voltamogramas obtidos nas análises com velocidades de varrimento de 0,02, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25 e 0,3 V/s, o sinal intensidade de corrente de pico do fenol foi obtido. A relação entre o valor de intensidade de corrente e a raiz quadrada da velocidade de varrimento, pode ser visto na Figura 12.



**Figura 12.** Relação entre intensidade de corrente de pico e raiz quadrada da velocidade de varrimento

A partir da Figura 12, pode ser observado que o aumento da velocidade de varrimento até 0,25 V/s ( $V^{1/2}=0,5$ ) significou um aumento também na intensidade de corrente do pico para todos os eletrodos. Para  $V=0,25$  V/s os valores de intensidade de corrente variaram entre 300 e 400  $\mu\text{A}$  para os eletrodos compósitos, fazendo com que se escolhesse essa velocidade como ideal. Para a velocidade de varrimento igual a 0,3 V/s apenas o eletrodo C+7,5% Cu<sub>2</sub>O apresentou resultados mais levados.

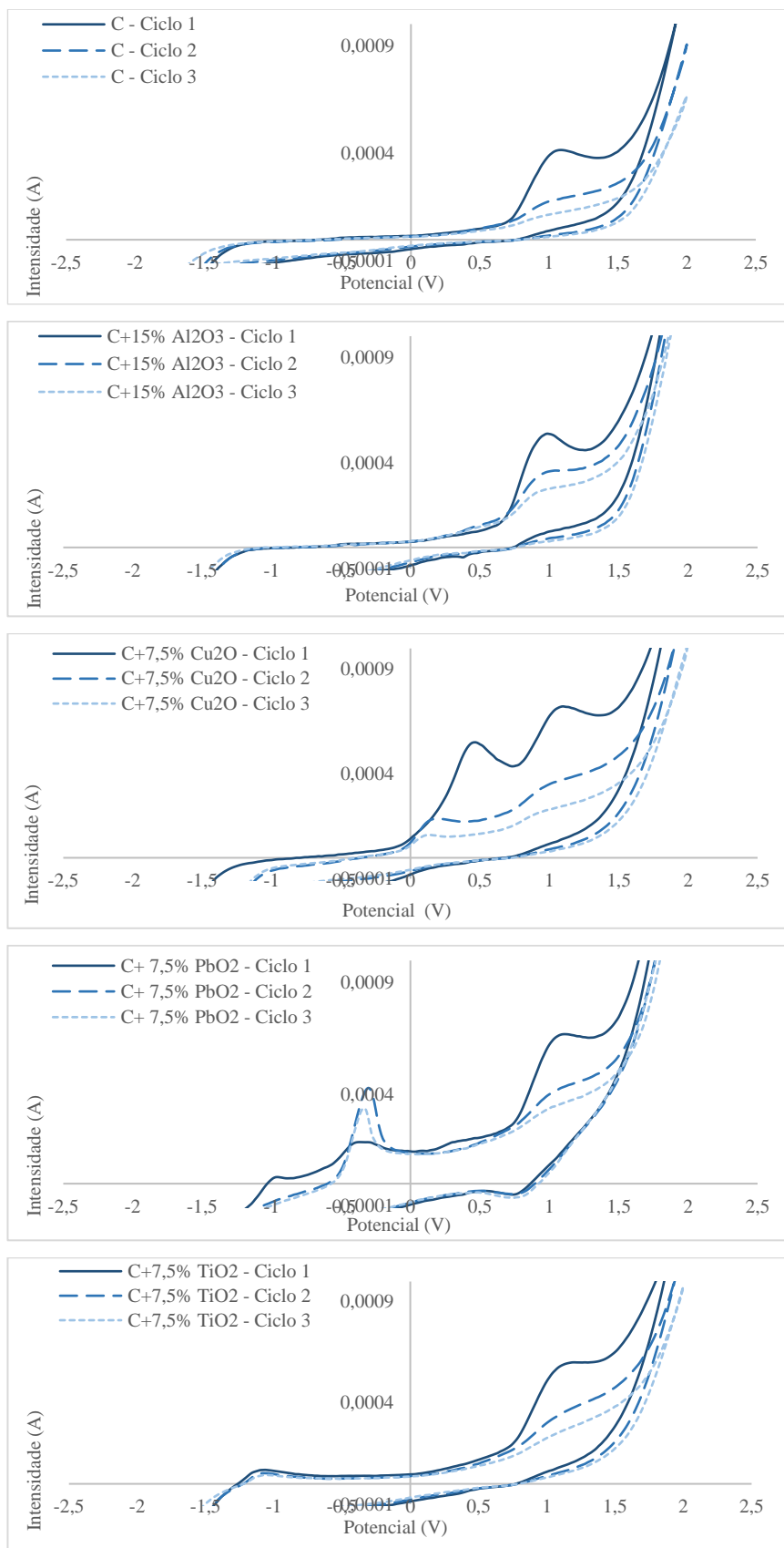
Utilizando os valores de pH 5,0 e velocidade de varrimento 0,25 V/s, e a mesma concentração de fenol, foi realizado um novo ensaio com a finalidade de estudar as alterações obtidas de uma análise voltamétrica de três ciclos no voltamograma cíclico de avaliação do pico do fenol.

Pode ser observado na Figura 13 a presença de um único pico de fenol (ao potencial aproximado de +1,0 V) que fica visível apenas no primeiro ciclo. Nos ciclos 2 e 3, há uma grande redução da definição do pico do fenol, comportamento esperado que se deve ao bloqueio da superfície do eletrodo com os produtos da oxidação fenólica (Mathiyarasu *et al.*, 2004), situação esperada considerando o que foi referido na seção 1.4.1.2. Dessa forma, ressalta-se como inviável a realização da análise com mais de um ciclo e é de referir a importância da limpeza dos eletrodos entre as análises, necessária para renovar novamente a superfície do eletrodo. Também se obtiveram 2 picos catódicos de pequena intensidade (aos potenciais

aproximados de +0,4 e +0,7 V), que estão associados à redução dos dois produtos formados no varrimento anódico, o-fenol e p-quinona.

A figura mostra que o pico de oxidação do fenol formado, em geral, se dá próximo ao potencial igual a +1,00 V. Este potencial se mostra diferente do encontrado em outros trabalhos utilizando elétrodos para medição do fenol a partir da voltametria cíclica: nas análises realizadas por Mathiyarasu *et al.* (2004), o pico aparece ao potencial de +0,55 V; no estudo de Enache e Oliveira-Brett (2011), este é visto no potencial igual a +0,71V; e, ao potencial +0.87 V, no trabalho de Sakthinathan *et al.* (2015). O trabalho de Mathiyarasu *et al.* (2004) referiu também que os picos de redução não foram observados em grande intensidade, assim como foi observado neste trabalho, fato atribuído à rápida reação de polimerização que consome o produto de oxidação formada na análise reversa.

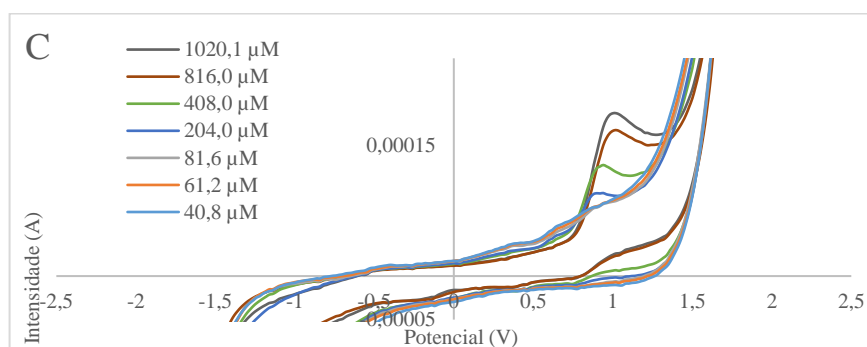
De referir que no elétrodo C+7,5% Cu<sub>2</sub>O apareceu um pico ao potencial de +0,5V, que vai diminuindo com o número de ciclos em linha e com a diminuição da concentração de fenol. Possivelmente, esse pico expressa a ocorrência de uma complexação entre o metal da superfície do elétrodo e o fenol. Outra situação foi encontrada nos voltamogramas do elétrodo C+7,5% PbO<sub>2</sub> que de forma aleatória apresentou um pico a -0,5 V. Supõe-se que se formou algum tipo de complexação, mas sem uma tendência justificável.



**Figura 13.** Voltamogramas cíclicos obtidos da análise voltamétrica com 3 ciclos

### 3.1.3 Calibração

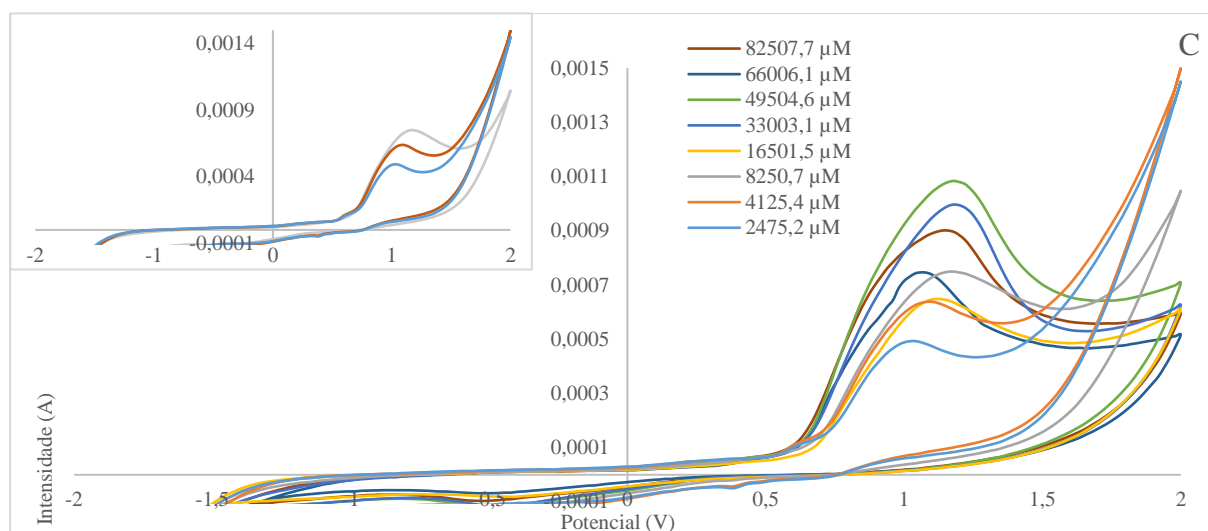
Soluções padrão com concentração variando entre 41 e 82500  $\mu\text{M}$  de fenol foram preparadas e analisadas pelos elétrodos em meio de solução tampão de acetato 0,1 M e pH 5,00. O comportamento voltamétrico dos elétrodos nas soluções de fenol com concentração variando entre aproximadamente 41 e 1020  $\mu\text{M}$ , é exemplificado pelos voltamogramas do eletrodo C (Figura 14), onde é possível observar que apenas nas concentrações a partir de 204  $\mu\text{M}$  o pico do fenol fica visível. No gráfico, as linhas referentes às três concentrações mais baixas (aproximadamente 82, 61 e 41  $\mu\text{M}$ ), encontram-se sobrepostas e não apresentam a formação do pico característico do fenol.



**Figura 14.** Voltamogramas cíclicos de solução com concentração a variar entre aproximadamente 41 e 1020  $\mu\text{M}$  obtidos pelo eletrodo C

Também se verificou que para as soluções padrão de concentrações entre 16501 e 82508  $\mu\text{M}$  não houve um decaimento gradual do voltamograma obtido, o que mostra o eletrodo ultrapassou o limite de linearidade, considerando o sinal de intensidade de corrente área do meio pico do fenol. Isso pode ser exemplificado pelos voltamogramas do eletrodo C (Figura 15), onde as linhas dos voltamogramas cíclicos que representam as 5 concentrações mais elevadas apresentam-se distribuídas sem uma ordem de concentração, conforme esperado. Todavia, filtrando as linhas dessa figura, (gráfico menor), se percebe que as três últimas linhas, referentes às concentrações, e 2475, 4125 e 8251  $\mu\text{M}$  se comportam da maneira esperada, onde os picos do fenol decrescem conforme o nível de concentração.

Dessa forma, definiu-se o intervalo dinâmico da calibração como sendo entre 204 e 8251  $\mu\text{M}$  e os sinais intensidade de corrente a partir da linha de base e a respectiva área do meio pico do fenol, foram medidos e relacionados com as concentrações de fenol, originando duas retas de calibração para cada eletrodo.



**Figura 15.** Voltamogramas cíclicos da análise da concentração de fenol no intervalo entre aproximadamente 82508 e 2475  $\mu\text{M}$  com o elétrodo C: A) todas as soluções; B) as três soluções de concentrações mais baixas

Na Figura 16 mostram-se as duas retas de calibração obtidas para cada elétrodo, incluindo os valores de  $R^2$  e equações lineares respectivas. A Tabela 8 apresenta os resultados referentes às calibrações dos elétrodos usados, indicando: as concentrações mínimas e máximas do intervalo dinâmico, o coeficiente de correlação, os valores da equação da reta da calibração e os erros associados, bem como, os limites de detecção e quantificação calculados usando os parâmetros da regressão linear:

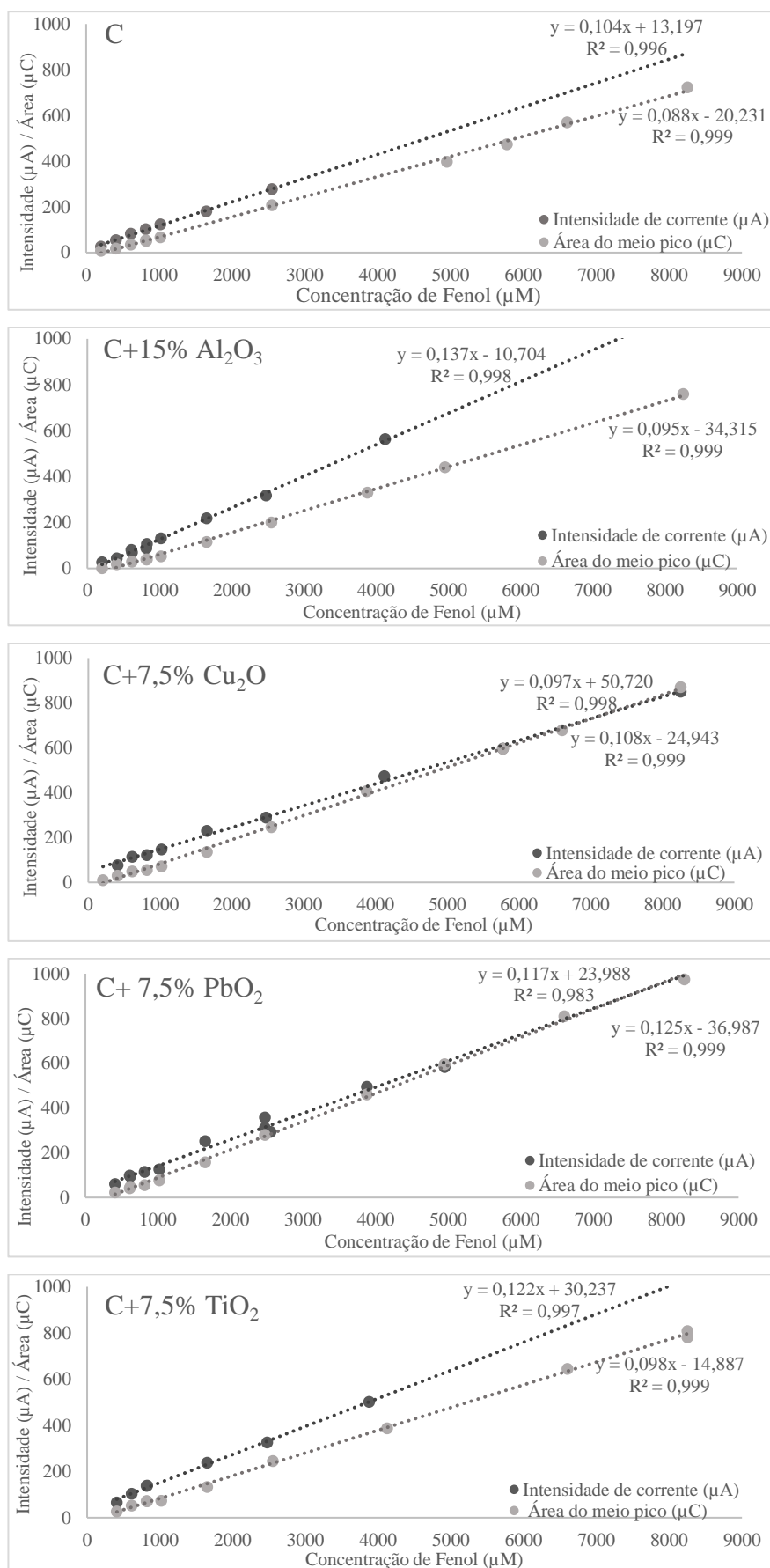
$$\text{LD} = 3,3 * \text{Sb}/a \quad \text{Equação 4}$$

$$\text{LQ} = 10 * \text{Sb}/a \quad \text{Equação 5}$$

**Tabela 8.** Resultados associados às calibrações do fenol pelos elétrodos construídos usados

Elétrodo	C <sub>min</sub> ( $\mu\text{M}$ )	C <sub>máx</sub> ( $\mu\text{M}$ )	R	Dec.(a) ( $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ )	Sa	O.Orig.(b) ( $\mu\text{A}$ )	Sb	LD ( $\mu\text{M}$ )	LQ ( $\mu\text{M}$ )
<b>Intensidade de corrente do pico do fenol</b>									
C	204	2550	0,998	0,104	0,003	13	4	116	352,06
C+15% $\text{Al}_2\text{O}_3$	204	4125	0,998	0,137	0,002	-11	4	94	285,19
C+7,5% $\text{Cu}_2\text{O}$	408	8251	0,998	0,097	0,002	50	7	235	712,17
C+7,5% $\text{PbO}_2$	408	4950	0,996	0,117	0,004	23	9	267	809,47
C+7,5% $\text{TiO}_2$	408	3878	0,998	0,121	0,003	30	6	157	477,01
Elétrodo	C <sub>min</sub> ( $\mu\text{M}$ )	C <sub>máx</sub> ( $\mu\text{M}$ )	R	Dec.(a) ( $\mu\text{C}/\mu\text{M}$ )	Sa	O.Orig.(b) ( $\mu\text{C}$ )	Sb	LD ( $\mu\text{M}$ )	LQ ( $\mu\text{M}$ )
<b>Área do meio pico do fenol</b>									
C	408	8251	0,9993	0,088	0,001	-20	4	172	520
C+15% $\text{Al}_2\text{O}_3$	619	8251	0,9998	0,097	0,001	-41	3	92	279
C+7,5% $\text{Cu}_2\text{O}$	204	8251	0,9993	0,108	0,001	-25	5	159	482
C+7,5% $\text{PbO}_2$	408	8251	0,9993	0,125	0,001	-37	6	164	496
C+7,5% $\text{TiO}_2$	408	8251	0,9994	0,098	0,001	-15	5	159	482

C<sub>min</sub> – Concentração mínima; C<sub>máx</sub> – Concentração máxima; R – Coeficiente de correlação; Dec – Declive; Sa – Desvio padrão do declive; O.Orig – Ordenada de origem; Sb – Desvio padrão da ordenada de origem; LD – Limite de detecção; LQ – Limite de Quantificação.



**Figura 16.** Retas de calibração usando os sinais de intensidade de corrente ou área do meio pico de fenol, obtidos para os 5 elétrodos testados

Globalmente, verificou-se que os modelos de calibração com o sinal de área do meio pico apresentam melhores correlações ( $R > 0,999$ ) e maior amplitude no intervalo de dinâmico, expressos pelas concentrações máximas e mínimas, em geral de 408 a 8500  $\mu\text{M}$ .

Em geral, os declives variaram entre os valores de  $0,097 \pm 0,002$  e  $0,137 \pm 0,002$  nas calibrações usando o sinal intensidade de corrente, e entre os valores de  $0,088 \pm 0,001$  e  $0,126 \pm 0,002$  nas calibrações usando como sinal, a área do meio pico. Usando um teste Z de comparação de médias, verificou-se que os dois declives apresentados por cada eléctrodo eram diferentes significativamente (valores de  $p < 0,001$ ). A mesma situação foi encontrada para os eléctrodos nos valores da ordenada na origem das duas calibrações (valores de  $p < 0,001$ ), ressaltando que as calibrações obtidas pelos sinais de intensidade de corrente e área do meio pico não são semelhantes. Ainda, verificou-se que, em geral, os declives obtidos com o sinal intensidade de corrente foram superiores aos da calibração com os sinais de área do meio pico, mas, globalmente, a sensibilidade é da mesma ordem de grandeza.

Quanto aos limites de detecção e quantificação obtidos, se verifica que os menores valores, respectivamente 92 e 278  $\mu\text{M}$ , foram obtidos utilizando os parâmetros da reta de calibração com sinais de área do meio pico obtidos para o eléctrodo C+15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nos outros não foi possível perceber uma tendência de valores mais baixos conforme o modelo de calibração usado.

Comparando os resultados obtidos para o limite de detecção e quantificação com os de outros trabalhos que utilizaram voltametria cíclica para quantificação de fenol, verificou-se que a metodologia desenvolvida neste trabalho apresentou limites mais altos. Por exemplo, no estudo conduzido por Mathiyarasu *et al.* (2004), utilizando carbono vítreo, o limite de detecção encontrado foi de 5  $\mu\text{M}$ , enquanto o trabalho de Negash *et al.* (2015) utilizando eléctrodo impresso de carbono modificado, apresentou limite de detecção de 0,38  $\mu\text{M}$  e faixa de quantificação entre 0,6 e 600  $\mu\text{M}$ . Todavia, considerando que o trabalho foi desenvolvido no laboratório sem controlo de temperatura e sem cuidados ao nível das soluções analisadas, como por exemplo degaseificação, espera-se que em trabalhos futuros, se consiga baixar os níveis. De referir também que os eléctrodos preparados são mais baratos e robustos no seu manuseio, principalmente quanto à limpeza da superfície do eléctrodo. Por exemplo, no trabalho de Mathiyarasu *et al.* (2004), os eléctrodos eram limpos com alumina em suspensão, lavados e ainda eram deixados em repouso em água por 5 minutos; ainda, no estudo desenvolvido por Enache e Oliveira-Brette (2011), onde foram realizadas análises do pico de fenol com concentração de 30  $\mu\text{M}$ , os eléctrodos eram limpos a cada análise com *spray* de diamante e enxaguados com água deionizada purificada por 30 segundos, e as análises eram repetidas várias vezes até que se

obtivesse um pico com a linha de base alinhada. Neste trabalho, comparativamente, os elétrodos eram enxaguados com água deionizada e limpos com lixa d'água 1200 e ainda, as análises eram feitas apenas uma vez. Tal facilidade no manuseio dos elétrodos entre análises fornece vantagens no estudo de fenol em matrizes complexas, além de ser importante característica em um contexto de monitorização *in situ*, por exemplo. Ainda, os elétrodos construídos permitem um intervalo dinâmico muito mais alargado (204-8250  $\mu\text{M}$ ) em comparação a outros trabalhos (0,6-600  $\mu\text{M}$ ; Negash *et al*, 2015), fato que possibilita sua utilização “quase direta” em amostras de água provenientes de indústrias que utilizem fenol, sem necessidade de diluições, por exemplo.

Com objetivo de verificar qual dos dois modelos de calibração apresenta melhores resultados de previsão, na seção seguinte apresenta-se os resultados da avaliação de precisão e exatidão obtidos na análise de soluções de controlo de qualidade.

#### 3.1.4 Estudo da Precisão e Exatidão

No estudo da precisão e exatidão da análise voltamétrica usando os elétrodos de trabalho, usaram-se soluções de controlo de qualidade (SCQ) de fenol com três níveis de concentração: 825, 2880 e 8250  $\mu\text{M}$ .

Os valores de concentração foram calculados utilizando as duas retas de calibração obtidas para cada eletrodo na seção anterior. Para avaliação da precisão e exatidão, apresentam-se na Tabela 9 os valores do desvio padrão percentual relativo e erros percentuais relativos obtidos pela análise dos elétrodos às três soluções voltamétricas de controlo de qualidade.

Comparando os Er% das duas calibrações obtidas para cada eletrodo, é evidente que o melhor sinal analítico é o da área do meio pico, uma vez que os resultados desse sinal para as SCQs tem Er% <10%, apresentando exatidões aceitáveis. Em comparação, quando o sinal da calibração é o de intensidade de corrente do pico, os valores de Er% variaram entre 3,6 e 74,1%, mostrando, em geral, más exatidões.

Globalmente, a precisão da análise de fenol nas soluções de controlo de qualidade foi boa para todos os elétrodos compósitos, mas destaca-se a maior precisão obtida para os elétrodos com óxidos de metal em sua composição pois, usando as calibrações com sinais de intensidade de corrente e área do meio pico, os valores de Sr% foram inferiores ou iguais a 0,9% e 0,7%, respetivamente. No caso do eletrodo composto apenas por grafite (C), esses

valores foram um pouco maiores, sendo 5,9% o valor máximo alcançado para análises usando a calibração com sinal de intensidade de corrente e 4,8% para o sinal da área do meio pico.

Considerando estes resultados globais, todo o tratamento de resultados seguinte será tendo em consideração que o sinal a obter nos voltamogramas cíclicos é o de área do meio pico.

**Tabela 9.** Erros relativos percentuais e desvios padrão relativos percentuais das análises às soluções de controlo de qualidade

Solução	C	C+15%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C+7,5%Cu <sub>2</sub> O	C+7,5%PbO <sub>2</sub>	C+7,5%TiO <sub>2</sub>
<b>Er%</b>					
Calibração com o sinal de intensidade de corrente do pico (μA)					
SCQ1	17	38	5	13	38
SCQ2	10	10	7	14,	3
SCQ3	74	11	5	4,	5
Calibração com o sinal de área do meio pico (μC)					
SCQ1	2	2	5	1	1
SCQ2	3	4	6	3	7
SCQ3	4	4	9	2	1
<b>Sr%</b>					
Calibração com o sinal de intensidade de corrente do pico (μA)					
SCQ1	5,9	0,1	0,1	0,5	0,3
SCQ2	2,0	0,4	0,1	0,5	0,7
SCQ3	3,9	0,7	0,5	0,8	0,9
Calibração com o sinal de área do meio pico (μC)					
SCQ1	0,6	0,1	0,1	0,3	0,6
SCQ2	4,8	0,2	0,4	0,6	0,3
SCQ3	4,4	0,6	0,1	0,5	0,7

SCQ – Solução de controlo de qualidade; Er% – Erro relativo percentual; Sr% – Desvio padrão relativo percentual.

### 3.2 SOLUÇÃO SINTÉTICA

Os resultados das análises voltamétricas com cada elétrodo para a solução sintética residual e para as soluções com os compostos individuais, podem ser vistos na Figura 17. O objetivo foi averiguar se numa solução sintética, usando um exemplo descrito na bibliografia (Pérez-Silva *et al.*, 2013), haveria sobreposição dos vários compostos da mistura no pico de fenol. A partir da figura se observa que, em geral, foram dois os picos observados nos voltamogramas obtidos: um referente ao ião metálico zinco e outro referente ao fenol.

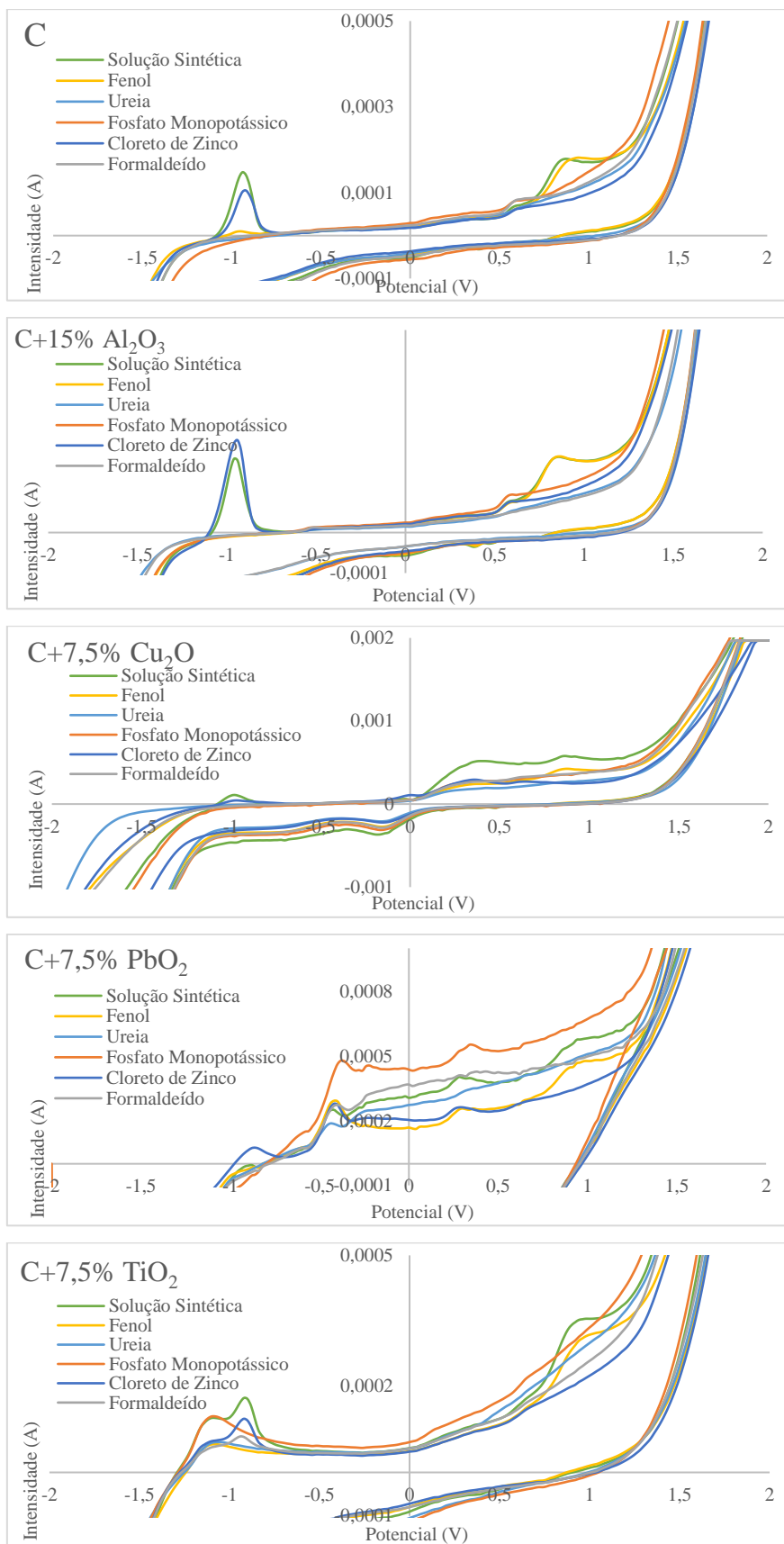
O pico do ião divalente zinco aparece entre o potencial -0,9 e -1,0 V nos voltamogramas dos elérodos de C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O e TiO<sub>2</sub>, enquanto na análise do elétrodo com o óxido de metal PbO<sub>2</sub>, este se mostra ao valor de potencial de -0,42 V. Verificou-se que este pico aparece não só na análise individual do composto, mas também na solução sintética, mostrando que naquela posição os picos se devem à presença de iões metálicos. De referir que o elétrodo C+7,5% PbO<sub>2</sub> mostra a presença do pico de ião metálico em várias soluções de compostos individuais, levando a concluir que há dissolução do metal da superfície do elétrodo. Esta situação é esperada

considerando que o  $\text{PbO}_2$  mostra solubilidade em presença de ácido acético (Lewis e Lewis, 2016). Esse fato também se verificou no eletrodo com  $\text{TiO}_2$  mas, se supõe que se deva a uma possível interação entre o composto da solução e a superfície do eletrodo.

O pico do fenol posiciona-se, em geral, no potencial aproximado de +0,9 V, tendo-se verificado que a composição da água residual sintética não afeta a sua quantificação. De salientar que os eletrodos C, C+15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e C+7,5%  $\text{TiO}_2$  originaram voltamogramas onde se destaca uma boa definição do pico de fenol. Os restantes dois eletrodos mostram a presença de mais um pico (aproximadamente a +0,3 V) que se supõe ser de alguma interação entre o fenol e o ião metálico da superfície do eletrodo, tal como referido anteriormente na seção 3.1.2, pois verificou-se ser um fenômeno constante em todos os voltamogramas obtidos por estes eletrodos. Esta hipótese está novamente de acordo com o fato de os compostos  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{PbO}_2$  mostrarem alguma solubilidade em soluções de pH 5,0 e de ácido acético, respectivamente (Lewis e Lewis, 2016).

Esta possibilidade da detecção do fenol quando este se encontra em solução com outros compostos é um fato muito importante, uma vez que se deseja utilizar os eletrodos construídos para análise de águas residuais industriais, que usualmente possuem uma composição muito diversa e variável (Tsugita e Ellis, 1981). Além disso, a possibilidade de, no mesmo voltamograma, serem mostradas informações de outro composto, como foi o caso do cloreto de zinco, mostra que os eletrodos construídos podem, realmente, ser um instrumento versátil de análise, uma vez que poderão permitir saber da presença de outros poluentes de interesse.

Neste sentido, os eletrodos C, C+15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e C+7,5%  $\text{TiO}_2$  tem vantagens devido ao pH 5,0 não provocar dissolução do respectivo óxido de metal mas, não se descarta a possibilidade de os outros eletrodos (C+7,5%  $\text{Cu}_2\text{O}$  e C+7,5%  $\text{PbO}_2$ ) terem vantagem analítica quando uma possível complexação entre o ião metálico dissolvido e o composto a analisar poder ser uma fonte de informação analítica.



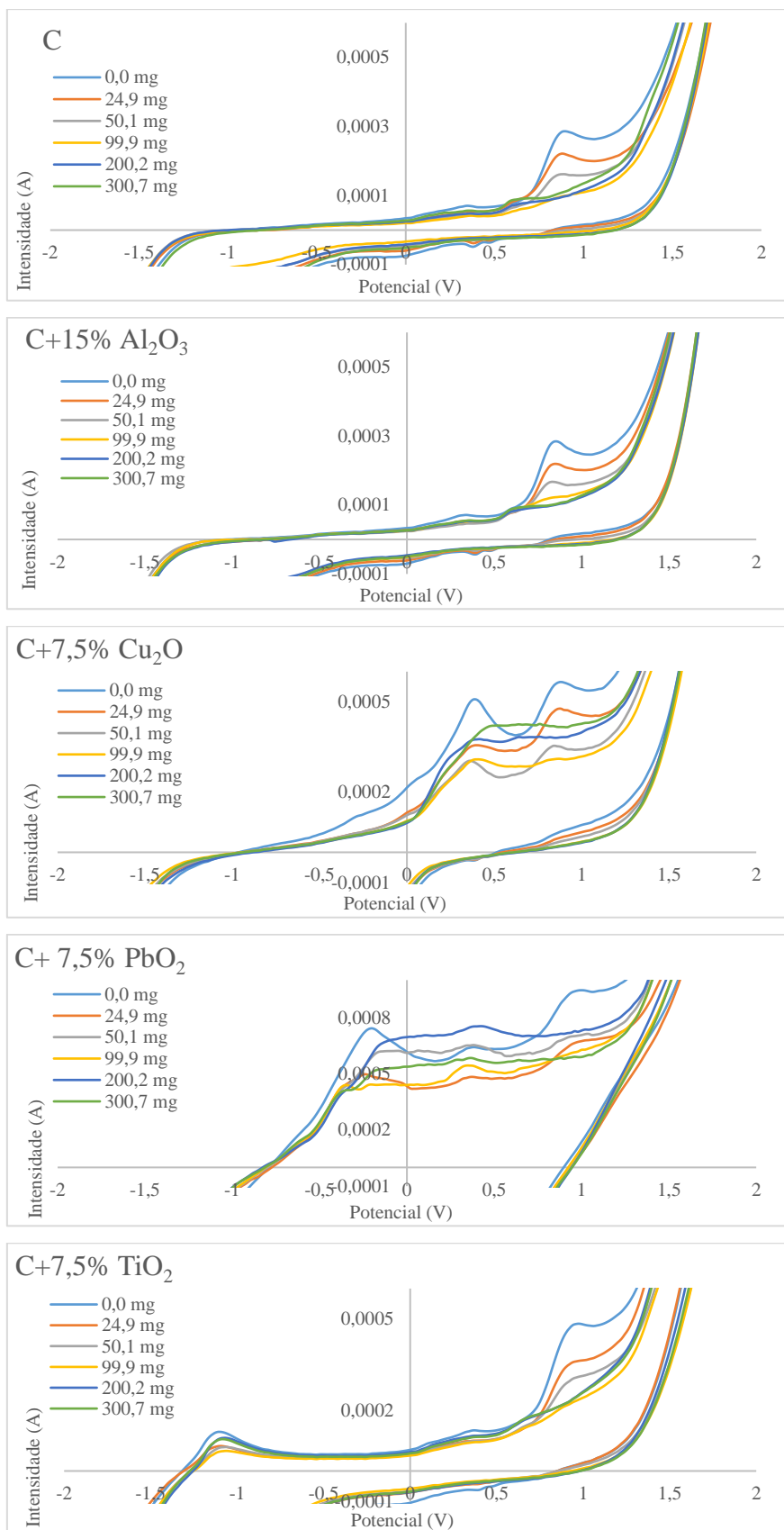
**Figura 17.** Voltamogramas cíclicos da solução residual sintética e dos compostos individuais usados na dua preparação

### 3.3 REMOÇÃO DO FENOL POR ADSORÇÃO

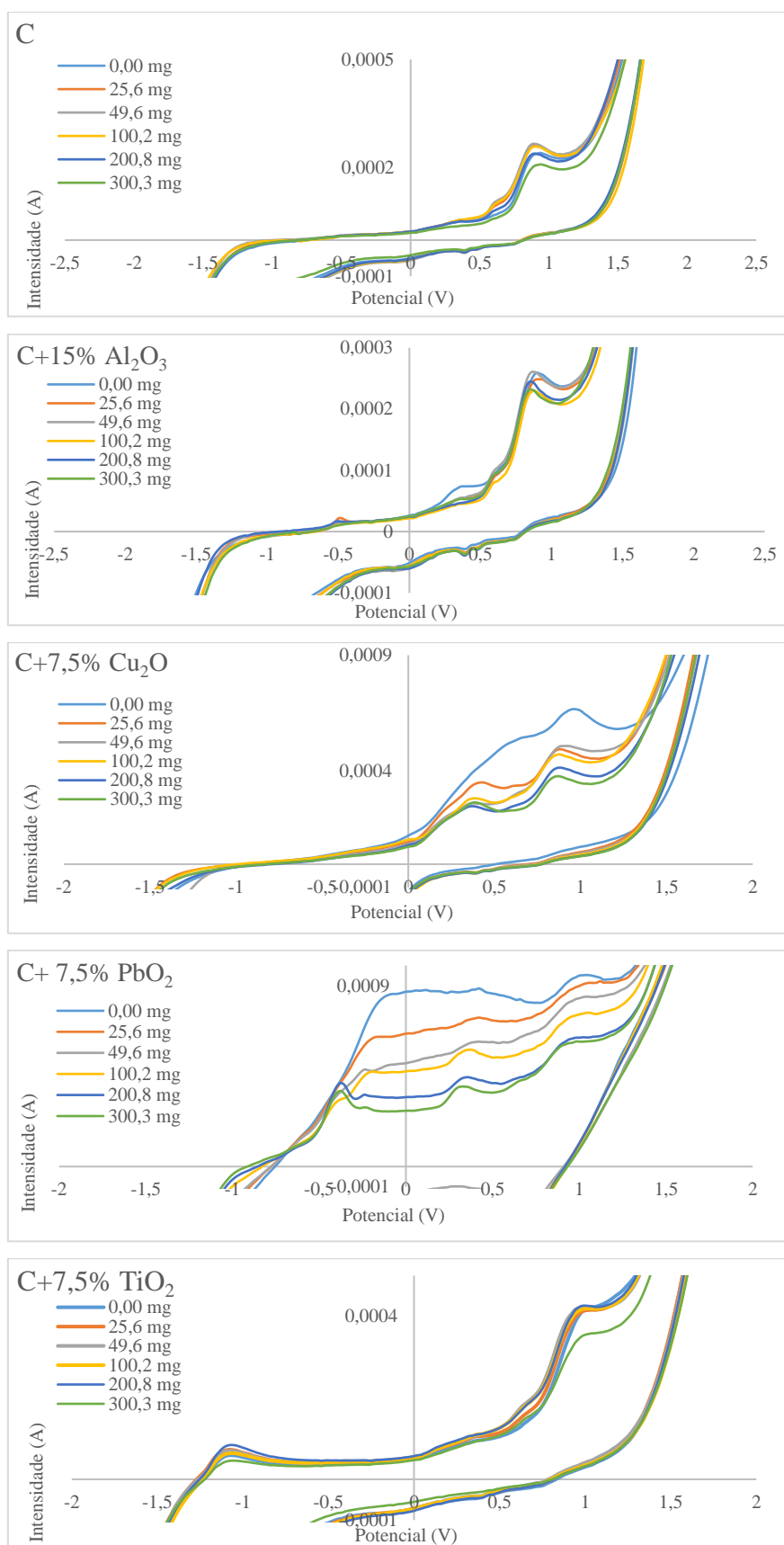
Para os estudos de adsorção usaram-se os materiais disponíveis no laboratório, carvão ativado e Amberlite XAD-2. Os ensaios foram efetuados usando 45 mL de uma solução fenol de concentração 200 mg/L e diferentes massas do material adsorvente: 25, 50, 100, 200 e 300 mg. Após equilíbrio, analisaram-se as soluções filtradas com os eletrodos compósitos de trabalho e os voltamogramas obtidos estão apresentados nas Figura 18 e Figura 19 para os ensaios com carvão ativado e Amberlite, respectivamente.

As figuras mostraram que os eletrodos C, C+15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e C+7,5% TiO<sub>2</sub>, apresentaram resultados típicos de estudos de adsorção. Já os voltamogramas dos eletrodos com os óxidos de metal Cu<sub>2</sub>O e PbO<sub>2</sub> mostram diferenças comparativamente ao branco (ensaio sem massa de adsorvente), o que leva a inferir que houve processos de interferência que não se compreendem.

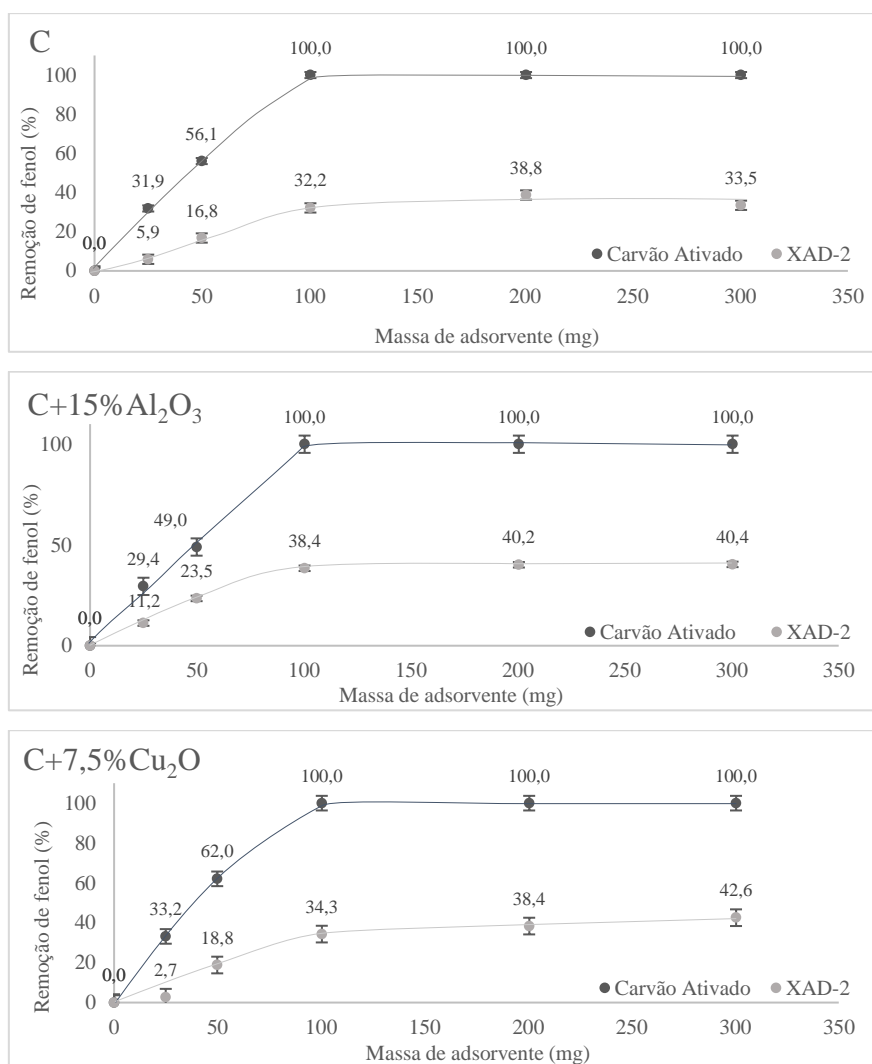
Os resultados de remoção de fenol obtidos nos dois tipos de ensaios de adsorção (carvão ativado e Amberlite XAD-2), estão apresentados na Figura 20. É de salientar que os eletrodos constituídos com os óxidos de metal TiO<sub>2</sub> e PbO<sub>2</sub> não forneceram resultados para os ensaios com os adsorventes. Essa situação foi confirmada uma vez que os ensaios ocorreram com duplicatas, não havendo explicação para a situação obtida, imagina-se que seja algum problema de leitura no *Software*, uma vez que o picos podem ser vistos nos voltamogramas e apenas não podem ser medidos. De forma geral, os resultados mostraram que para remoção completa de fenol em concentração de 200 mg/L em um volume de 45 mL, são necessários 100 mg de carvão ativado, indicativo de que o carvão ativado usado tem a capacidade adsortiva de 0,09 mg de fenol por mg de carvão ativado. Em comparação, no caso da Amberlite XAD-2, os resultados mostram que o material não tem grande afinidade de adsorção de fenol, pois verificou-se que mesmo com 300 mg, o polímero não possibilitou absorção maior do que 40% do fenol em solução. Ainda, apesar de os melhores resultados de remoção aplicando a resina, terem sido obtidos com 300 mg de adsorvente, é possível perceber, a partir da Figura 20, que não se verifica um aumento significativo de remoção com o aumento da massa do polímero. Considerando este fato e utilizando o melhor resultado de remoção para Amberlite XAD-2, a capacidade adsortiva do adsorvente foi calculada como sendo 0,0013 mg de fenol por mg da resina.



**Figura 18.** Voltamogramas obtidos nos ensaios de adsorção do fenol com carvão ativado para os eletrodos compósitos



**Figura 19.** Voltamogramas obtidos nos ensaios de adsorção do fenol com Amberlite XAD-2 para os elétrodos compósitos



**Figura 20.** Resultados de remoção de fenol obtidos com os adsorventes utilizados para os eléctrodos compósitos C, C+15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e C+7,5% Cu<sub>2</sub>O

No trabalho de Qaader e Rehan (2002), 100 mg de carvão ativado foi suficiente para remover 99% do fenol de uma solução de 10 mL com concentração de 100 mg/L, e com 20 mg já era possível atingir uma remoção de 94%. Já neste trabalho, uma remoção até os níveis detectáveis foi possível a partir da aplicação de 100 mg do adsorvente, mas a menor massa testada, 25 mg, mostrou uma remoção de apenas 33%.

Em comparação com o potencial adsorptivo do polímero XAD-4, também da linha Amberlite, a aplicação da resina XAD-2, mostrou resultados muito inferiores. Em estudos citados por Manahan (2016), o XAD-4 mostra possibilidade de reduzir a concentração de fenol presente em uma solução em concentração de 250 mg/L para menos de 0,1mg/L. No estudo de Cook (1975), a aplicação da resina permitiu redução de quase 100% na concentração de fenol. Em comparação, neste trabalho a remoção máxima de fenol foi de aproximadamente 40% com

350 mg de adsorvente, salientando que não houve qualquer evidência que uma maior quantidade de resina melhore o resultado.

A diferença adsortiva entre o carvão ativado e o polímero XAD-2 já havia sido observada anteriormente. Vázquez *et al.* (2005) realizou ensaios de adsorção de fenol contido em efluente destinado a tratamento biológico, com carvão ativado de diferentes granulometrias e três diferentes resinas, entre elas o XAD-2. Como conclusão, os autores perceberam que o carvão ativado pode ser utilizado com eficiência, removendo o composto orgânico e permitindo descarregamento do efluente para tratamento biológico. Todavia, as outras resinas utilizadas não apresentaram tal eficiência de remoção, principalmente o polímero XAD-2, que foi considerado pelos autores como o menos adequado para utilização.

Como conclusão, verificou-se que os eletrodos C, C+15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e C+7,5% TiO<sub>2</sub> permitiram a monitorização de processos de adsorção, de uma forma rápida e fácil mostrando que a voltametria é uma técnica analítica vantajosa para este tipo de ensaios.



## 4 CONCLUSÃO

Após a realização deste estudo, foi possível concluir que os cinco elétrodos compósitos de trabalho construídos apresentaram bom desempenho voltamétrico e permitiram análise quantitativa do fenol utilizando as retas de calibração obtidas a partir do sinal área do meio pico, e que três deles (C, C+7,5% Cu<sub>2</sub>O e C+15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), puderam ser aplicados em ensaios de adsorção utilizando carvão ativado e XAD-2 de forma fácil e rápida.

Dentre os elétrodos aplicados, destaca-se o C+15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, porque originou reta de calibração com maior coeficiente de relação (0,9998), e melhores limites de detecção e quantificação obtidos (respectivamente 92 e 278 µM), além de ter possibilitado a detecção do fenol em água residual sintética, tendo como resposta um voltamograma de acordo com o esperado, e também ter sido aplicado com sucesso nos ensaios de adsorção de fenol.

Os limites de detecção e quantificação obtidos através da metodologia aplicada neste trabalho, se mostraram acima de valores encontrados na literatura. Todavia, este fato não faz com que os resultados obtidos por este trabalho tenham menor significância, uma vez que a metodologia utilizada, por exemplo, não envolveu o controle da temperatura ou a desgaseificação das soluções analisadas. Dessa forma, acredita-se que caso os elétrodos construídos sejam aplicados em condições mais controladas, os limites podem ser melhorados.

Além disso, neste trabalho, verificou-se a possibilidade da identificação do fenol quando este se encontrava em uma água residual sintética, o que é de grande vantagem em um cenário industrial, por exemplo, onde os efluentes gerados apresentam diferentes composições. Ademais, o fato de um dos compostos presentes na solução sintética ter aparecido nos voltamogramas em conjunto com o fenol reflete que estes elétrodos, caso estudados mais profundamente, podem ser utilizados na detecção e até quantificação de outras substâncias.

Outro ponto positivo que pode ser vinculado à utilização dos elétrodos construídos, diz respeito a facilidade de seu manuseio, uma vez que não necessita de técnicas de limpeza morosas e que envolvam reagentes custosos, o que facilita sua aplicação em ambientes diversos, e não só em escala de laboratório. Neste sentido, o fato do intervalo dinâmico obtido pelos elétrodos de trabalho se mostrarem alargados, em comparação com outros trabalhos, é característica que pode ser de mais-valia em um contexto industrial, uma vez que diminui a necessidade de técnicas de diluições para as análises.

Dessa forma, percebe-se que há possibilidade de realizar mais testes com os elétrodos construídos para melhor caracterizar as vantagens analíticas laboratorialmente e também *in situ*, por exemplo na análise de fenol em águas residuais industriais.



**REFERÊNCIAS**

- Aghav, R. M., Kumar, S., e Mukherjee, S. N. (2011). Artificial neural network modeling in competitive adsorption of phenol and resorcinol from water environment using some carbonaceous adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 188(1), 67-77.
- Al-Asheh, S., Banat, F., e Abu-Aitah, L. (2003). Adsorption of phenol using different types of activated bentonites. *Separation and purification technology*, 33(1), 1-10.
- Alley, E. R. (2007). *Water quality control handbook* (pp. 2-3). New York: McGraw-Hill.
- Bagheri, H., e Mohammadi, A. (2003). Pyrrole-based conductive polymer as the solid-phase extraction medium for the preconcentration of environmental pollutants in water samples followed by gas chromatography with flame ionization and mass spectrometry detection. *Journal of Chromatography A*, 1015(1), 23-30.
- Bagheri, H., Mohammadi, A., e Salemi, A. (2004). On-line trace enrichment of phenolic compounds from water using a pyrrole-based polymer as the solid-phase extraction sorbent coupled with high-performance liquid chromatography. *Analytical chemical acta*, 513(2), 445-449.
- Bansal, R. C., e Goyal, M. (2005). *Activated carbon adsorption*. CRC press.
- Bosch, F., Font, G., e Mañes, J. (1987). Ultraviolet spectrophotometric determination of phenols in natural and waste waters with iodine monobromide. *Analyst*, 112(9), 1335-1337.
- Brett, A. (1993). *Eletroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*. Coimbra: Livraria Almeida, 444p.
- Cheng, W. P., Gao, W., Cui, X., Ma, J. H., e Li, R. F. (2016). Phenol adsorption equilibrium and kinetics on zeolite X/activated carbon composite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 62, 192-198.
- Cunha, F. S., e de Aguiar, A. P. (2014). Métodos para remoção de derivados fenólicos de efluentes aquosos. *Revista Virtual de Química*, 6(4), 844-865.
- Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., e Barczak, M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere*, 58(8), 1049-1070.
- de Souza, D., Machado, S. A., e Avaca, L. A. (2003). Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. *Química Nova*, 26(1), 81-89.
- El Salam, H. A., Younis, S. A., Ali, H. R., e Zaki, T. (2017). Statistical modeling and optimization of phenol adsorption from water by modified Cu 3 (BTC) 2: Kinetic, isotherm, and thermodynamic analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 241, 210-217.

- El-Shahawi, M. S., & Al-Saidi, H. M. (2013). Dispersive liquid-liquid microextraction for chemical speciation and determination of ultra-trace concentrations of metal ions. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 44, 12-24.
- Enache, T. A., e Oliveira-Brett, A. M. (2011). Phenol and para-substituted phenols electrochemical oxidation pathways. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 655(1), 9-16.
- Faraji, H. (2005).  $\beta$ -Cyclodextrin-bonded silica particles as the solid-phase extraction medium for the determination of phenol compounds in water samples followed by gas chromatography with flame ionization and mass spectrometry detection. *Journal of Chromatography A*, 1087(1), 283-288.
- González-Muñoz, M. J., Luque, S., Alvarez, J. R., e Coca, J. (2003). Recovery of phenol from aqueous solutions using hollow fibre contactors. *Journal of Membrane Science*, 213(1), 181-193.
- Ham, B. M. e Maham, A. (2015). *Analytical chemistry: a chemist and laboratory technician's toolkit*. John Wiley e Sons.
- Jain, V. K., Sait, S. S., Shrivastav, P., e Agrawal, Y. K. (1997). Application of chelate forming resin Amberlite XAD-2-o-vanillinthiosemicarbazone to the separation and preconcentration of copper (II), zinc (II) and lead (II). *Talanta*, 45(2), 397-404.
- Jauregui, O., e Galceran, M. T. (1997). Determination of phenols in water by on-line solid-phase disk extraction and liquid chromatography with electrochemical detection. *Analytica Chimica Acta*, 340(1-3), 191-199.
- Lanin, S. N., Rychkova, S. A., Vinogradov, A. E., Lanina, K. S., Obrezkov, O. N., e Nesterenko, P. N. (2016). Investigation of adsorption of phenols on detonation nanodiamonds using liquid column chromatography. *Diamond and Related Materials*, 64, 49-56.
- Lewis, R. J., e Lewis, R. A. (2016). *Hawley's condensed chemical dictionary*. John Wiley e Sons.
- Lin, S. H., e Juang, R. S. (2009). Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: a review. *Journal of environmental management*, 90(3), 1336-1349.
- Makrigianni, V., Giannakas, A., Deligiannakis, Y., e Konstantinou, I. (2015). Adsorption of phenol and methylene blue from aqueous solutions by pyrolytic tire char: equilibrium and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 574-582.
- Manahan, S. E. (2016). *Química ambiental*. Bookman Editora.
- Mathiyarasu, J., Joseph, J., Phani, K. L. N., e Yegnaraman, V. (2004). Electrochemical detection of phenol in aqueous solutions. *Indian Journal of Chemical Technology*, 11, 797-803.

- Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., e Lopez-Ramon, M. V. (1995). Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal. *Carbon*, 33(6), 845-851.
- Negash, N., Alemu, H., e Tessem, A. M. (2015). Electrochemical Characterization and Determination of Phenol and Chlorophenols by Voltammetry at Single Wall Carbon Nanotube/Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) Modified Screen Printed Carbon Electrode. *International scholarly research notices*.
- Neng, N. R., e Nogueira, J. M. (2014). Determination of phenol compounds in surface water matrices by bar adsorptive microextraction-high performance liquid chromatography-diode array detection. *Molecules*, 19(7), 9369-9379.
- Norman, R. O. C., e Coxon, J. M. (2001). Principles of Organic Synthesis. Nelson Thornse
- Oliveira, T. M., Becker, H., Longhinotti, E., De Souza, D., de Lima-Neto, P., e Correia, A. N. (2013). Carbon-fibre microelectrodes coupled with square-wave voltammetry for the direct analysis of dimethomorph fungicide in natural waters. *Microchemical Journal*, 109, 84-92.
- Otles, S. (Ed.). (2016). *Handbook of food analysis instruments*. CRC Press.
- Özkaya, B. (2006). Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. *Journal of hazardous materials*, 129(1), 158-163.
- Pan, Y., Li, Z., Zhang, Z., Tong, X. S., Li, H., Jia, C. Z. e Ma, D. Y. (2016). Adsorptive removal of phenol from aqueous solution with zeolitic imidazolate framework-67. *Journal of environmental management*, 169, 167-173.
- Qadeer, R., e Rehan, A. H. (2002). A study of the adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions. *Turkish journal of chemistry*, 26(3), 357-362.
- Sakthinathan, S., Palanisamy, S., Chen, S. M., Wu, P. S., Yao, L., e Lou, B. S. (2015). Electrochemical detection of phenol in industrial pollutant absorbed molecular sieves by electrochemically activated screen printed carbon electrode. *Int. J. Electrochem. Sci*, 10, 3319-3328.
- Silva, M. F. C. G. (1998). Voltametria Cíclica—Aplicações ao Estudo de Mecanismos de Reações Induzidas por Transferência Electronica. *Técnicas Experimentais*, 70, 20-6.
- Singh, K. P., Malik, A., Sinha, S., e Ojha, P. (2008). Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material. *Journal of hazardous materials*, 150(3), 626-641.
- Singh, N., e Balomajumder, C. (2016). Simultaneous removal of phenol and cyanide from aqueous solution by adsorption onto surface modified activated carbon prepared from coconut shell. *Journal of Water Process Engineering*, 9, 233-245.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., e Crouch, S. R. (1990). *Analytical Chemistry, an Introduction*. Saunders Golden Sunburst Series.

- Suliman, F. E. O., Al-Kindi, S. S., Al-Kindy, S. M., e Al-Lawati, H. A. (2006). Analysis of phenols in water by high-performance liquid chromatography using coumarin-6-sulfonyl chloride as a fluorogenic precolumn label. *Journal of Chromatography A*, 1101(1), 179-184.
- Švorc, L., Rievaj, M., & Bustin, D. (2013). Green electrochemical sensor for environmental monitoring of pesticides: Determination of atrazine in river waters using a boron-doped diamond electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 181, 294-300.
- Tsugita, R. A. e Ellis, R. H. (1981). *Pretreatment of industrial wastes manual of practice*. 3.
- Uskova, I., e Bulgakova, O. (2014). Cyclic voltammetry of phenol. *Journal of Analytical Chemistry*, 69(6).
- Vázquez, I., Rodriguez-Iglesias, J., Maranon, E., Castrillón, L., e Alvarez, M. (2007). Removal of residual phenols from coke wastewater by adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1), 395-400.
- Walker, D. J., Clemente, R., Roig, A., e Bernal, M. P. (2003). The effects of soil amendments on heavy metal bioavailability in two contaminated Mediterranean soils. *Environmental Pollution*, 122(2), 303-312.
- Wang, J. (2006). *Analytical electrochemistry*. John Wiley e Sons.
- Windholz, M., Budavari, S., Stroumtsos, L. Y., e Fertig, M. N. (1976). *The Merck index. An encyclopedia of chemicals and drugs* (No. 9th edition). Merck e Co..
- Zhang, W., Huang, G., Wei, J., Li, H., Zheng, R., e Zhou, Y. (2012). Removal of phenol from synthetic waste water using Gemini micellar-enhanced ultrafiltration (GMEUF). *Journal of hazardous materials*, 235, 128-137.