NOVO MÉTODO VOLTAMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DE FENANTRENO EM ÁGUA SUBTERRÂNEA

NEW VOLTAMMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF PHENANTHRENE IN GROUNDWATER

FERREIRA, Ana Paula Mota^{1*}; TEIXEIRA, Erico June Neves²; OLIVEIRA, Iolanda Miranda de³; PINHEIRO, Helilma de Andréa⁴, MARQUES, Aldaléa Lopes Brandes^{5*}

³ Universidade Federal do Maranhão, São Luís - MA, Brasil. Av. dos Portugueses, 1966 - São Luís - MA.

^{1,4,5} Programa de PG em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal-Rede BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão, São Luís - MA, Brasil. Av. dos Portugueses, 1966 - São Luís - MA - CEP: 65080-805

² Programa de PG em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís- MA, Brasil. Av. dos Portugueses, 1966 - São Luís - MA - CEP: 65080-805

* *paula_ufma@hotmail.com; aldalea.ufma@hotmail.com*

Received 12 August 2019; received in revised form 21 September 2019; accepted 21 October 2019

RESUMO

Este trabalho propõe um novo método para a determinação de Fenantreno (FEN) em meio aquoso com um eletrodo de carbono vítreo modificado com ftalocianina de cobalto (ECV / CoPc), utilizando voltametria de pulso diferencial (VPD), cuja oxidação de FEN ocorre entre 1,3 e 1,4 V. O eletrodo foi modificado com uma solução metanólica de CoPc $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ contendo Nafion 10%. Para medições voltamétricas no modo Pulso Diferencial foram utilizadas uma amplitude de 0,7V e uma velocidade de varredura (v) de $0,04 \text{ V s}^{-1}$. Os parâmetros experimentais foram otimizados para fins de determinação de FEN em água subterrânea, cuja amostra foi coletada em um poço de água de um posto de combustível de São Luis-MA. Sob essas condições otimizadas, uma curva analítica foi obtida na faixa de concentração de 0,49; a $2,4 \mu\text{M}$, com um limite de detecção de $1,2 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. O método foi aplicado em uma amostra real de água subterrânea de um poço de água localizado em um posto de combustível e foi encontrada uma concentração média de $0,037 \mu\text{M}$ FEN ($n = 5$), apresentando um coeficiente de variação de 0,88, o que indica uma boa precisão. A exatidão foi avaliada pelo teste de recuperação, cujo valor médio foi de 99,9%. Esses resultados indicam que o procedimento proposto é uma boa alternativa para a análise de FEN em água natural.

Palavras-chave: *Fenantreno; águas subterrâneas; posto de combustível; Voltametria*

ABSTRACT

This work proposes a new method for the determination of phenanthrene (FEN) in aqueous medium with a cobalt phthalocyanine modified glassy carbon electrode (ECV / CoPc), using Differential Pulse Voltammetry (VPD), whose oxidation of FEN occurs between 1,3 and 1,4 V. The electrode was modified with a $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CoPc methanolic solution containing 10% Nafion. For voltammetric measurements in Differential Pulse mode, an amplitude of 0.7V and a scan rate of 0.04 V s^{-1} were used. Experimental parameters were optimized for the purpose of determination of FEN in groundwater collected in a water well of a São Luis-MA fuel station. Under these optimized conditions, an analytical curve was obtained in the 0.49 to $2,4 \mu\text{M}$ concentration range, with a detection limit of $1,2 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The method was applied to a real groundwater sample from a water well located at a fuel station, and an average concentration of $0.037 \mu\text{M}$ FEN was found ($n = 5$), presenting a variation coefficient of 0.88, indicating good precision. Accuracy was assessed by the recovery test, whose average value was 99.9%. These results indicate that the proposed procedure is a good alternative for the analysis of FEN in natural water.

Keywords: *Phenanthrene; groundwater; Fuel station; Voltammetry*

1. INTRODUÇÃO

A contaminação de águas subterrâneas por derivados de petróleo tem merecido cada vez mais atenção. Os postos distribuidores de combustíveis se constituem como alvo de maior preocupação, pois se encontram dispersos por todo o território nacional. A quantidade de combustível estocada nos postos de combustíveis, se derramada no solo, pode ser suficiente para inviabilizar o consumo de milhões de metros cúbicos de água subterrânea (GEBARA *et al*, 2013; REGO *et al*, 2007; OLIVEIRA, 2013).

O lançamento accidental de quantidades significativas de combustível no solo, em um posto distribuidor, pode ocorrer de diversas maneiras, tais como: corrosão dos tanques ou das tubulações fabricados em aço, transbordamentos ou derramamentos que acontecem durante as operações de descarga de combustível, dentre outras (OLIVEIRA e OLIVEIRA, 1998).

Os vazamentos em postos de combustíveis provocam vários problemas ao meio ambiente, causados por diversos compostos, como é o caso dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).

Os HPAs são de especial relevância ambiental porque exibem características mutagênicas e carcinogênicas mesmo em concentrações muito baixas. A introdução de HPAs no ambiente é originada de atividades antrópicas, que ocorre através de uma grande variedade de rotas. As principais rotas são as indústrias químicas e as refinarias, a produção de petróleo e gás natural, processos de combustão estacionária, transporte e postos de gasolina (MONTEIRO, DE OLIVA & TAVARES, 2016). A sua presença na água representa um risco iminente à saúde humana. Apesar da hidrofobicidade destes compostos, diversos estudos evidenciaram a presença de HPAs na água tais como antraceno, fluoreno, pireno, naftaleno, fluoranteno, fenantreno e etc. (VIDAL E BECKER, 2006; TROVÃO, 2006; MONTEIRO, DE OLIVA e TAVARES, 2016)

Para esta pesquisa foi selecionado o Fenantreno ($C_{14}H_{10}$), um HPA representativo, pois é um composto orgânico neutro que contém 3 anéis aromáticos e apresenta propriedades ambientais como solubilidade em água, coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e pressão de vapor similares as dos outros HPAs. A estrutura do Fenantreno é similar à de HPAs de pesos moleculares maiores e mais carcinogênicos, como benzo (a) pireno, e por isso ele é considerado um composto representativo,

que pode dar uma indicação geral do comportamento dos HPAs (KHODADOUST *et al*. 2004).

No Brasil a Portaria de Consolidação nº 05 do MS de 28 de outubro de 2017, no anexo 7, que define o padrão de potabilidade de água para consumo humano, preconiza somente o benzo (a) pireno, com valor máximo permitido de $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ como uma substância de análise semestral obrigatória.

Não há um mapeamento de todas as áreas contaminadas do Brasil, bem como o conhecimento de outros contaminantes.

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver um método alternativo para a determinação do Fenantreno (FEN) em água subterrânea, usando técnica eletroanalítica. Amostras reais de águas subterrâneas de postos de combustíveis foram coletadas em postos de revenda de combustíveis em São Luís - MA, nas quais o HPA (FEN) foi analisado, empregando o método eletroanalítico proposto neste trabalho.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Instrumentação

Os experimentos eletroquímicos foram realizados no potenciostato modelo autolab-2 da Metrohm acoplado a um computador dotado de um software GPES (General Purpose Electrochemical System) (FERREIRA, 2014) e utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial.

As medidas voltamétricas foram realizadas em uma célula eletroquímica confeccionada em vidro com capacidade de 20 mL, contendo os seguintes eletrodos: eletrodo de referência Ag/AgCl (eletrodo de prata com cloreto de prata) contendo $KCl \text{ } 3,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, eletrodo auxiliar de platina (Pt) e o eletrodo de trabalho de Carbono Vítreo (ECV). Um sistema de banho ultrassom foi utilizado para possíveis partículas de alumina proveniente do processo de polimento (realizado com lixamento em Feltro) que ficam impregnadas na superfície do eletrodo.

A resposta eletroquímica do Fenantreno foi realizada utilizando um ECV não modificado e modificado com CoPc em solução tampão BR $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ como eletrólito suporte, usando as técnicas CV e VPD.

2.4. Procedimento de Análise Voltamétrica

A análise Voltamétrica de Fenantreno em água foi realizada em uma célula eletroquímica

contendo 10 mL de tampão BR 0,1 mol·L⁻¹ (pH 2,0) utilizando-se eletrodo de carbono vítreo previamente modificado com CoPc.

Os voltamogramas foram registrados de acordo com os parâmetros da Tabela 1, na técnica de voltametria de pulso diferencial.

2.5. Coleta e preparo da amostra real

A amostra de água subterrânea foi coletada em um posto de combustível na região central de São Luís – MA, em um poço localizado no posto, utilizando o procedimento de coleta do Ministério da saúde (SABBAG, 2013.). Após a coleta, as amostras foram armazenadas no refrigerador na temperatura de aproximadamente 10 °C, por um prazo máximo de 20 dias, foram filtradas em filtro (0,45 µm) para posterior realização dos experimentos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A Figura 1 descreve o estudo realizado por VPD com o objetivo de caracterizar o comportamento eletroquímico (processos de redução e oxidação) do eletrodo quimicamente modificado por CoPc. O voltamograma em cor verde mostra a resposta do ECV na ausência do analito FEN. Enquanto o voltamograma vermelho e preto, mostram a resposta na presença do analito.

Quando o eletrodo modificado com CoPc é colocado na presença de FEN, observa-se uma redução significativa no potencial de oxidação do FEN, de 0,16V, bem como um aumento significativo na corrente de oxidação deste analito. Sendo assim, esse resultado sugere que a CoPc produz a catálise da reação de oxidação do FEN.

3.2. Estudos da Oxidação Eletroquímica do FEN sobre ECV/CoPc

O estudo de dependência do potencial de pico (E_p) velocidade de varredura do eletrodo ECV/CoPc, na presença e ausência de FEN ($5.0 \times 10^{-3} M$), foi realizado por Voltametria Cíclica (VC) e é apresentado na Figura 2. O voltamograma cíclico de FEN (figura não mostrada) mostra um processo redox irreversível na região anódica, em um potencial próximo de 1,35V, o que está de acordo com a Teoria de Laviron (LAVIRON, 1979). Este tipo de comportamento é característico desse tipo de composto.

Para sistemas irreversíveis, E_p varia

linearmente com v e com o $\log(v)$, como foi observado para o presente sistema e é apresentado na Figura 2, (A) e (B), respectivamente (ALEXIOU & LEVER, 2001; BRAININA, 1987).

Com o propósito de se obter maiores informações sobre reação de oxidação eletroquímica do FEN sobre ECV/CoPc, foi também realizado um estudo do efeito da velocidade de varredura sobre a corrente de pico (I_p), referente a oxidação do FEN sobre o eletrodo modificado, conforme mostra a Figura 3.

Para um pico de adsorção irreversível, de acordo com a teoria de Laviron (LAVIRON, 1979), uma relação linear entre I_p e a velocidade de varredura (v) é descrito conforme a Equação 1:

$$I_p = \frac{nFQ}{4RT}$$

(Eq. 1)

- I_p é expressa em amperes e Q (área do pico no voltamograma, em coulomb. A Equação 1 indica que n (número de elétrons) pode ser calculado, enquanto Q é obtida sob uma determinada velocidade de varredura. Com base nisto o número de elétrons calculado pela Equação 1, como sendo $n = 1$. O mecanismo da reação é descrito na Figura 4.

O mecanismo de oxidação do fenantreno consiste na formação de um cátion radical. Esse cátion radical formado inicialmente pode ser oxidado por reação com o Co^{3+} como mediador da reação.

Como o número de elétrons envolvidos na oxidação de fenantreno é de aproximadamente 1, sugere-se, que um grupo hidroxílico é introduzido ao anel aromático. A medida que o cátion radical é inicialmente formado, estes serão solvatados por moléculas de água, ou seja, o componente polar do solvente usado. A hidratação pode promover a perda de um próton, o que significa que eventualmente, um grupo hidroxílico é introduzido ao anel aromático, formando como produto final a 9,10-fenantraquinona (LOPES & ANDRADE, 1996)

3.3. Otimização das Condições Experimentais visando aplicação analítica do sensor eletroquímico

Para obter melhor resposta analítica, os estudos de otimização das condições experimentais foram realizados na presença de $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de FEN.

Inicialmente, foi realizado um estudo dos parâmetros operacionais do equipamento visando

a possível aplicação do sensor ECV/CoPc na determinação de FEN, cujas melhores respostas obtidas foram incluídas na Tabela 2.

Posteriormente, foi realizado um estudo de otimização dos parâmetros experimentais da solução, onde variou-se um parâmetro de cada vez, enquanto os demais foram mantidos constantes. Diferentes eletrólitos foram avaliados: tampão Britton Robinson (BR), (mistura de 50 mL de uma solução H_3BO_3 $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com 50mL de CH_3COOH $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e 50mL de H_3PO_4 $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), ácido sulfúrico $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ácido clorídrico $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e tampão McIlvaine (mistura 50 mL de Na_2HPO_4 $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com 50mL de ácido cítrico $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). O pH de cada solução de eletrólito foi ajustado, quando necessário, pela adição, gota a gota, de NaOH $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Após a escolha do eletrólito, realizou-se um estudo com diferentes concentrações do eletrólito escolhido (Tampão BR). A concentração de CoPc foi variada na faixa de 10^{-5} a $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Os resultados coletados estão inseridos na Tabela 3, cujos valores escolhidos foram utilizados para os estudos posteriores, quais sejam, o estudo de interferentes, a curva analítica, estudo estatístico e aplicação em amostras reais.

3.4. Curva analítica para FEN

Depois de determinadas as melhores condições analíticas, para quantificação de FEN, uma curva analítica foi obtida a partir de alíquotas de uma solução padrão de FEN, adicionadas à solução do eletrólito suporte (Tampão BR) na célula eletroquímica, sendo as correntes medidas para cada nova concentração. Os voltamogramas e a curva analítica são apresentados na Figura 5.

A Figura 5 (B) mostra uma dependência linear (coeficiente de correlação igual a 0,99) entre a concentração de FEN e a corrente de pico, cuja relação linear apresentou um coeficiente angular de $14,43 \mu\text{A}\cdot\text{L}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$ e um coeficiente linear próximo de zero (-1,3), o qual poderia ser usado na correção do cálculo da concentração, caso este método fosse usado na determinação do analito. Entretanto, optou-se pelo método de adição padrão na aplicação do procedimento em amostra real.

A partir do cálculo do desvio padrão médio das medidas de corrente do branco, calculou-se o limite de detecção, como sendo $2,9 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. O baixo valor do limite de detecção é atribuído à boa sensibilidade analítica do método nas condições otimizadas.

3.6. Aplicação do Método na amostra real

O método proposto foi aplicado na determinação do FEN, em amostra real de água subterrânea de um poço localizado em um posto de combustível, coletada em um posto de revenda de combustível em São Luis-MA, como visto na Figura 6.

A concentração de FEN na amostra particular da Figura A foi calculada a partir da equação da reta: $I (\mu\text{A}) = 1,45 + 17,90 [\text{FEN}]$, sendo encontrado o valor de $0,040 \mu\text{M}$ de FEN.

Uma concentração média de $0,037 \mu\text{M}$ de FEN foi obtida da análise feita em replicata, obtendo-se um coeficiente de variação através do estudo da reprodutibilidade ($n=5$) de 0,88, indicando precisão adequada. A exatidão foi avaliada pelo teste de recuperação, cujo valor médio obtido foi de 99,9 %.

3.7. Comparação com outros métodos da literatura

Uma comparação da performance analítica do sensor estudado na determinação de HPAs, com outros da literatura é apresentada na Tabela 4.

Pode-se verificar que o sensor proposto, apresentou, nas condições aplicadas, uma sensibilidade, em termos de limite de detecção, melhor do que a maioria dos analitos apresentados nesta tabela. Por outro lado, apesar do analito ser o fenantreno, o único trabalho que apresentou maior sensibilidade (LD: $0,123 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), o eletrodo é diferente e a técnica usada foi a voltametria cíclica, que é pouco aplicada, analiticamente.

4. CONCLUSÃO

Um sensor eletroquímico (ECV/CoPc) simples, de resposta rápida e sensível, foi desenvolvido para a determinação eletroanalítica de FEN em água. Os melhores resultados analíticos foram obtidos em tampão BR $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 2,0, com a técnica VPD. Com amplitude de 0,07 V e velocidade de varredura de 0,04 V, faixa linear adequada ($4,9 \times 10^{-7}$ a $2,4 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) foi obtida para FEN. Os resultados demonstraram que o analito apresentou somente um pico de oxidação, à 1,35 V. Boa performance analítica foi obtida em termos de limite de detecção, precisão e exatidão. Devido a simplicidade do método e os bons resultados analíticos obtidos na aplicação em amostra real de água subterrânea, o sensor ECV/CoPc apresenta-se como uma boa e confiável alternativa para a determinação do HPA FEN em amostras de água.

5. AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem a CNPq (PQ 2017, Process 310664/2017-9), FINEP (Research Project RECOL 05/Subproject NANOPET), ANP (Research Project PMQC/BIOPETRO, No. 1.029/2016-ANP-007.639), e CAPES (PROCAD-AM) pelo apoio financeiro e bolsas recebidas.

6. REFERÊNCIAS

1. ALEXIOU, C.; LEVER, A. P. L. Coordination Chemistry Reviews, 2001, v. 216-217, p. 45-54.
2. ALLINGER, N. L. (1983). *Química orgânica*. Reverté.
3. BRAININA, K. Z. Talanta, 1987, v 34, p. 41-50
4. CARUSO, F. S. M; ALABURDA, J. Revista do Instituto Adolfo Lutz, 67(1):1-27, 2008.
5. CORSEUIL, X. H. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997, v.2, n.2, p.50-54.
6. FERREIRA, A. P. M. ; PEREIRA, L. N. DOS S. ; DA SILVA, I. S. ; TANAKA, S. M. C. N. ; TANAKA, A. A. ; ANGNES, L. Electroanalysis, v. 26, n. 10, p. 2138-2144, 2014.
7. FOAN, L.; SIMON, V. Journal of Chromatography A, 2012, v. 1256, p. 22–31.
8. GEBARA, S. S.; RÉ-POPPI, N.; DO NASCIMENTO, A. L. C. S.; & JUNIOR, J. L. R. Química Nova, 2013, v.36, p.1030-1037.
9. GERMAN, Natalija; ARMALIS, Saulius. chemija, 2012, v. 23, n. 2.
10. KHODADOUST, Amid P.; REDDY, Krishna R.; MATURI, Kranti. Environmental Engineering Science, 2004, v. 21, n. 6, p. 691-704.
11. JUNIOR, G. G. Dissertação (mestrado em química) - Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba – MG, 2017.
12. LAVIRON, E. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1979, v. 101, n. 1, p. 19-28.
13. LOPES, Wilson A.; ANDRADE, JB de. Química Nova, 1996, v. 19, n. 5, p. 497-516.
14. MONTEIRO, D. D. S., DE OLIVA, S. T., & TAVARES, T. M. (2016). *Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais*, 4(2), 129-140.
15. MEIRE, R. O.; AZEREDO, A.; TORRES, J. P. M., 2007, v. 11, p. 188–201.
16. NETTO, A. MOREIRA, J. C., DIAS, A. E. X., ARBILLA, G., FERREIRA, L. F. V., OLIVEIRA, A. S., & BAREK, J. Química Nova, 2000, p.765-773.
17. NI, Y.; WANG, P.; SONG.; LIN, X.; KOKOT, S. Analytica Chimica Acta, 821 (2014) 34
18. OLIVEIRA, R. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2003.
19. OLIVEIRA, L. I.; LOUREIRO, C. O. São Paulo: Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, 1998.
20. QIAO, M., QI, W., LIU, H., & QU, J. Journal of Chromatography A, 2013, v. 1291, p. 129-136.
21. R.E. Sioda, B. Frankowska. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2008, V.612 , p.147–150.
22. SABBAG, S. K. Orientações técnicas para coleta, acondicionamento e transporte de amostras de solo. 2013
23. SEHATNIA, B.; SABZI, R.E.; KHEIRI, F.; NIKOO, A. Journal of Applied Electrochemistry. 44 (2014) 727–733.
24. SUZY, D. DE L.; ANDREA, F. DE O.; ROSSEAN, G.; DANILA, S. C.; ZORAIDY, M. DE L.; EDUARDO, B. DE M. Mato Grosso, Brasil. Rev. Ambient. Água, 2017, vol. 12, n. 2.
25. TOVIDE, O., JAHEED, N., MOHAMED, N., NXUSANI, E., SUNDAY, C. E., TSEGAYE, A., BAKER, P. G. (2014). *Electrochimica Acta*, 128, 138-148.
26. TROVÃO, Renata Silva. 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
27. VIDAL, Ruth Maria Bonfim; BECKER, Helena. Arquivos de Ciências do Mar, 2006, v. 39, n. 1-2, p. 34-43.
28. VYSKOCIL, Vlastimil; BAREK, Jiri. Current Organic Chemistry, 2011, v. 15, n. 17, p. 3059-3076.
29. YARDIM, Y.; KESKIN, E.; LEVENT, A.; ÖZSÖZ, M.; ŞENTÜRK. Z. Talanta, 80 (2010) 1347.
30. ZACHARA, A.; GAŁKOWSKA, D.; JUSZCZAK, L. Food Control, 2017, v. 80, p. 45–51, 1.

Figura 1. Voltamogramas de PD (A) branco (B) ECV usando $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de FEN (C) ECV/CoPc usando $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de FEN. Tampão Britton Robinson ($0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 2); Amplitude: $0,07 \text{ V}$; velocidade: $0,05 \text{ V s}^{-1}$

Figura 2. Gráfico da dependência de (A) Potencial de pico com o a velocidade de varredura e (B) potencial de pico com o logaritmo da velocidade de varredura.

Figura 3. Gráfico da dependência da velocidade de varredura com a corrente.

Figura 4. Mecanismo de oxidação do FEN

Figura 5. (A) Voltamogramas de Pulso Diferencial empregando-se o ECV/CoPc em diferentes concentrações de FEN (0,49; 0,99; 1,5; 1,9 e 2,4 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) em Tampão BR 0,2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 2, $\nu = 0,04 \text{ V s}^{-1}$, amplitude de pulso de 0,07 V. (B) - Curva analítica de FEN.

Figura 6. (A) Voltamogramas de Pulso Diferencial do ECV/CoPc, aplicado em amostra real de água subterrânea na determinação de FEN, pelo método de adição padrão. $[\text{FEN}]$: 0,25 a 1,0 μM ; $[\text{Tampão BR}] = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH= 2, $\nu = 0,04 \text{ V s}^{-1}$, amplitude de pulso: 0,07 V. (B) Curva de adição padrão referente a (A).

Tabela 1 - Parâmetros utilizados para a obtenção das medidas voltamétrica da VPD

PARÂMETROS	VALORES
Amplitude (V)	0,02 a 0,1
ν (V s ⁻¹)	0,01 a 0,05
Tempo de pulso (s)	0,2 a 0,6

Tabela 2. Resumo das condições otimizadas para VPD.

PARÂMETROS OTIMIZADOS	VALORES OBTIDOS
Amplitude	0,7 V
Velocidade de varredura	0,04 V s ⁻¹

Tabela 3. Resumo dos parâmetros experimentais da solução

PARÂMETROS	VALORES OTIMIZADOS
Concentração da CoPc	10 ⁻³ mol·L ⁻¹
% Nafion	10 %
Eletrólito suporte	Tampão Britton Robinson
Concentração do eletrólito	0,2 mol·L ⁻¹
pH	2,0

Tabela 4: Determinações analíticas envolvendo HPAs por métodos voltamétricos.

Eletrodo	Analito	Téc-nica	LOD (mol·L ⁻¹)	Ref.
ECV / CoPc	Fenantreno	DPV	2,9 x 10 ⁻¹⁰	[Este trabalho]
PANI/WO ₃ /GR/GCE	Fenantreno	CV	0,12 x 10 ⁻¹²	[TOVIDE <i>et al</i> , 2014]
Eletrodo de pasta de carbono	Naftaleno	SWV	12 x 10 ⁻⁶	[GERMAN & ARMALIS, 2012]
Eletrodo de pasta de carbono	Fluoreno	SWV	6,4 x 10 ⁻⁶	[GERMAN & ARMALIS, 2012]
Eletrodo de pasta de carbono	Antraceno	SWV	1,2 x 10 ⁻⁶	[GERMAN & ARMALIS, 2012]