

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO**

RITA DE CASSIA RIBEIRO COSTA

**VALIDAÇÃO DE METODO VOLTAMÉTRICO E CROMATOGRÁFICO
PARA DETERMINAÇÃO DO BENZENO EM SOLO**

**SÃO LUÍS
2018**

RITA DE CASSIA RIBEIRO COSTA

**VALIDAÇÃO DE METODO VOLTAMÉTRICO E CROMATOGRÁFICO
PARA DETERMINAÇÃO DO BENZENO EM SOLO**

**Monografia apresentada ao Curso de
Química Bacharelado da UFMA, como
requisito parcial para obtenção do grau
de Bacharel em Química.**

**Orientador: Prof^a. Dr^a. Cristina Alves
Lacerda**

SÃO LUÍS

2018

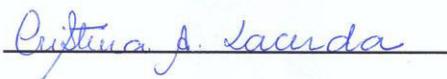
RITA DE CÁSSIA RIBEIRO COSTA

**VALIDAÇÃO DE METODO VOLTAMÉTRICO E CROMATOGRÁFICO
PARA DETERMINAÇÃO DO BENZENO EM SOLO**

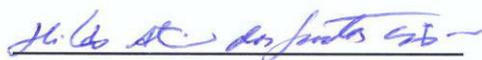
Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química da UFMA, como
requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química

Aprovado em 19 de Dezembro de 2018.

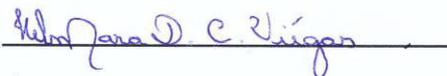
BANCA EXAMINADORA



**Profª. Drª. CRISTINA ALVES LACERDA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
ORIENTADORA**



**Prof. Dr. HILDO ANTONIO DOS SANTOS SIVA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**



**Profª. Drª. HELMARA DINIZ COSTA VIEGAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**

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

Costa, Rita de Cássia Ribeiro.

Validação de Método Voltamétrico e Cromatográfico para
Determinação de Benzeno em Solo / Rita de Cássia Ribeiro
Costa. - 2018.
38 f.

Orientador(a): Cristina Alves Lacerda.

Monografia (Graduação) - Curso de Química, Universidade
Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

1. Benzeno. 2. Cromatografia Gasosa. 3. Solos. 4.
Voltametria de Pulso Diferencial. I. Lacerda, Cristina
Alves. II. Título.

À minha mãe, razão de minha existência.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela vida.

Aos meus guias espirituais que tem muito me ajudado colocando pessoas incríveis na minha vida.

A minha orientadora Cristina Lacerda que aceitou esse desafio.

A minha querida amiga Helilma por tudo que tem feito por mim e ter me tirado do sufoco.

A minha amiga Antônia Carvalho que vinha sempre me incentivando e ajudando.

Aos amigos do LPQA pela amizade e confiança e em especial aos queridos, Ana Paula, Érico, Pâmela, Raquel, Ribamar e Ricardo pelo acolhimento.

Aos colegas do trabalho pela compreensão.

A minha irmã e ao meu sobrinho Ariel pela compreensão por estar ausente em algumas vezes.

“Até aqui nos ajudou o Senhor.”

(1 Samuel 7:12)

RESUMO

O Benzeno é um composto presente na gasolina que pode trazer malefícios à quem fique exposto à ele. Por este motivo, este trabalho teve por finalidade avaliar a utilização de um sensor eletroquímico, com vistas à possível contaminação de benzeno ou seus derivados no solo de postos de combustíveis de São Luís – MA. Foram realizados experimentos de voltametria de pulso diferencial para diferentes concentrações de benzeno, com os parâmetros experimentais otimizados de acordo com a metodologia utilizada por Bandeira (2018) utilizando o eletrodo de nanotubo de carbono de parede múltipla funcionalizado com grupo carboxílico (COOH) modificado com nanopartículas de óxido de ferro GCE/MWCNT-COOH/Fe₂O₃. A curva analítica apresentou alta sensibilidade e linearidade relativamente consistente no intervalo de 0,39 – 2,34 mg/L ($r^2 = 0,996$). A concentração de benzeno determinada foi de 11,1 mg de benzeno/kg do solo e apresenta risco à que esteja exposto, conforme a Comissão Nacional Permanente do Benzeno (CNP-Bz). O método se destacou atingindo uma boa exatidão, boa precisão coeficiente de variação de 4% e limites de detecção e quantificação de 0,3124 mg/L e 1,039 mg/L, respectivamente, obtendo êxito para quantificação de benzeno, e isso foi confirmado usando a cromatografia gasosa por *headspace* estático que demonstrou bons resultados.

Palavras-chave: Benzeno; solo; voltametria de pulso diferencial; cromatografia gasosa.

ABSTRACT

Benzene is a compound present in gasoline that can bring harm to anyone exposed to it. For this reason, this work aimed to evaluate the use of an electrochemical sensor, with a view to the possible contamination of benzene or its derivatives in the soil of fuel stations of São Luís – MA. Differential pulse voltammetry experiments were performed for different benzene concentrations, with the experimental parameters optimized according to the methodology used by Bandeira (2018) using the nanotube carbon electrode of the multiple wall functionalized with carboxyl group (COOH) modified with nanoparticles of iron oxide GCE / MWCNT-COOH / Fe₂O₃. The analytical curve showed high sensitivity and relatively consistent linearity in the range of 0.39-2.34 mg / L ($r^2 = 0.996$). The benzene concentration determined was 11.1 mg of benzene / kg of the soil and presents a risk to the one exposed, according to the National Permanent Benzene Commission (CNP-Bz). The method showed good accuracy, good precision coefficient of variation of 4% and limits of detection and quantification of 0.3124 mg / L and 1.039 mg / L, respectively, obtaining success for quantification of benzene, and this was confirmed using static headspace gas chromatography which showed good results.

Key-words: Benzene; soil; differential pulse voltammetry; gas chromatography.

LISTA DE SIGLAS

ANP: Agência Nacional do Petróleo;

API: *American Petroleum Institute*;

BTEX: Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno;

CG: Cromatografia Gasosa;

CNP-Bz: Comissão Nacional Permanente do Benzeno;

DIC: Detector por Ionização de Chama;

VPD: Voltametria de Pulso Diferencial;

GCE: Eletrodo de Carbono Vítreo, do inglês *Glassy Carbon Electrode*;

IARC: Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer, do inglês, *International Agency for Research on Cancer*;

LD: Limite de Detecção;

LQ: Limite de Quantificação;

NTC: Nanotubos de Carbono;

MWCNT: Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas, do inglês, *MultiWalled Carbon Nanotubes*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural do benzeno.....	16
Figura 2:Imagem do Potenciostato/Galvanostato Autolab® (A); Célula eletroquímica convencional com sistema de três eletrodos (B).....	24
Figura 3: Voltamogramas de pulso diferencial para o CG/MWCNT-COOH/ Fe ₂ O ₃ em solução H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ (pH 1) como eletrólito contendo diferentes concentrações de benzeno numa faixa de 0,39 – 2,34 mg.L ⁻¹ , parâmetros otimizados; (A) e gráfico de corrente no potencia.(B).....	26
Figura 4:Cromatograma da fortificação de amostra de solo com padrão de benzeno na concentração de 1µg/L.....	29
Figura 5:Cromatograma da fortificação de amostra de solo com padrão de benzeno na concentração de 5µg/L.....	30
Figura 6:Cromatograma da amostra de solo real.....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:Condições para análise de headspace da amostra de benzeno	22
Tabela 2:Condições cromatográficas do GC/DIC para análise do benzeno	23
Tabela 3:Parâmetros de otimização para a voltametria de pulso diferencial	25
Tabela 4:Resultados referentes aos testes com a amostra de solo, para benzeno ..	27
Tabela 5:Médias (n = 3) dos valores da recuperação em diferentes concentrações	28

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.2. OBJETIVOS	14
1.2.1. Objetivo Geral	14
1.2.2. Objetivos Específicos	14
2. REFERÊNCIAL TEÓRICO	14
2.1. SOLOS.....	14
2.2. O BENZENO	15
2.3. METÓDOS ANALÍTICOS	16
2.3.1. <i>Headspace</i> estático	16
2.3.2. Cromatografia Gasosa	17
2.3.3. Voltametria de Pulso Diferencial	19
3. METODOLOGIA	22
3.1. COLETA DE AMOSTRA DE SOLO	22
3.2. PREPARO DO SOLO PARA ANÁLISE DE CROMATOLOGRAFIA POR <i>HEADSPACE</i> ESTÁTICO	22
3.3. PREPARO DO SOLO PARA ANÁLISE DE VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1 ANÁLISE VOLTAMÉTRICA.....	25
4.2. UTILIZAÇÃO DA CROMATOLOGRAFIA GASOSA COMO MÉTODO DE COMPARAÇÃO	29
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	31
6. REFERÊNCIAS	33

1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento populacional e a migração das pessoas para as cidades, houve uma necessidade de maior infraestrutura e desenvolvimento industrial para suportar essa demanda populacional. Em contrapartida, há um aumento da contaminação do meio ambiente por meio do extrativismo mineral, um desafio para humanidade.

Dentro desse extrativismo mineral têm-se a extração e refino do petróleo, um dos compostos mais poluidores do meio ambiente. O petróleo é composto de hidrocarbonetos alifáticos (alcanos e alcenos) e cíclicos (cicloalcanos e compostos aromáticos) (API, 1999). Um dos muitos derivados do petróleo, os mais conhecidos são a gasolina e o diesel, sendo estes dois combustíveis de fácil acesso a população, devido ao seu uso em veículos automotivos na queima dos mesmos em motores. O uso destes combustíveis pode elevar os riscos de contaminação do ar, de solos e águas por compostos monoaromáticos de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xileno) presentes, seja pela queima de combustíveis ou por meio de vazamentos de tanques de gasolina (MELQUIADES et. al., 2006).

De acordo com a ANP (2017) existem no Brasil cerca de 41.697 revendedores varejistas de combustíveis líquidos, destes muitos estão trabalhando em condições insatisfatórias, no Maranhão são 1.400 postos de revenda de combustíveis. A venda de gasolina C pelas distribuidoras no Maranhão foram 328.000m³ no ano de 2016. Com crescente aumento de consumo de gasolina e outros combustíveis, há uma preocupação maior com derramamentos ou vazamentos de tanques de gasolina nos solos. A gasolina brasileira é composta de 24% de álcool facilitando a impregnação nos solos e o alcance em águas pluviais, devido ao álcool presente aumentar a solubilidade dos compostos monoaromáticos de BTEX em água (TIBURTIUS et al., 2005).

Além disso, é uma questão de saúde pública pois os compostos de BTEX são tóxicos e carcinógenos. O benzeno e o etilbenzeno é carcinogênico e o tolueno é considerado embriotóxico. Exposições a curto e médio prazo também causam efeitos colaterais como tonturas, dor de cabeça, vômitos, anestesia, inconsciência, depressão do SNC, parada respiratória, arritmia cardíaca, alterações hepáticas e

renais, edema pulmonar, leucocitose, aumento de plaquetas e eventualmente morte (RAFIEE et al., 2018).

Portanto, controlar a contaminação do meio ambiente por combustíveis, através da análise do benzeno em amostras de solos afim de mensurar os níveis de contaminação por benzeno aceitáveis pelos órgãos competentes, estabelecer segurança ambiental as comunidades vizinhas próximas a postos de revendedores de combustíveis melhorando a qualidade de vida e evitando a degradação do meio ambiente.

A partir dessa problemática houve a necessidade de validar um método de análise de para o benzeno, para quantificar e monitorar essa contaminação. Dentre os métodos para análise química destaca-se a cromatografia gasosa pela capacidade de separação, detecção e quantificação dos analitos (PICELI, 2005), e a voltametria de pulso diferencial onde as amostras não necessitam de tratamentos prévios comparados aos das técnicas cromatográficas. No entanto, alguns equipamentos e reagentes utilizados principalmente na cromatografia podem ser muito onerosos, tornando as análises inviáveis em muitos laboratórios de rotina e pesquisa. A busca de métodos alternativos de baixo custo, rapidez operacional e possibilidade de análises *in loco*, são de fundamental importância na área ambiental e os métodos eletroquímicos possuem esses requisitos. Esse trabalho validou um método voltamétrico alternativo para a determinação de benzeno em solos de postos de combustíveis utilizando a voltametria de pulso diferencial e o eletrodo de nanotubo de carbono de parede múltipla funcionalizado com grupo carboxílico COOH modificado com nanopartículas de óxido de ferro CV/MWCNT-COOH/Fe₂O₃.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo Geral

Validar método voltamétrico para determinação de benzeno em as amostras de solos.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Validar método voltamétrico utilizando o eletrodo de carbono vítreo para a detecção e quantificação de benzeno em solos;
- Otimizar as condições de análise do benzeno por *headspace* utilizando cromatografia gasosa;
- Validar o método voltamétrico alternativo utilizando a cromatografia gasosa;
- Analisar amostras de solos em áreas próximas de postos de combustíveis.

2. REFERÊNCIAL TEÓRICO

2.1. Solos

O município de São Luís capital do Maranhão, fica localizado ao norte do estado na ilha denominada Upaon Açu ou a Grande Ilha onde abrange outros municípios como Raposa, Paço do Lumiar e São José de Ribamar, formando a Região Metropolitana, com território total de 1455,1 Km² (IBGE, 2010).

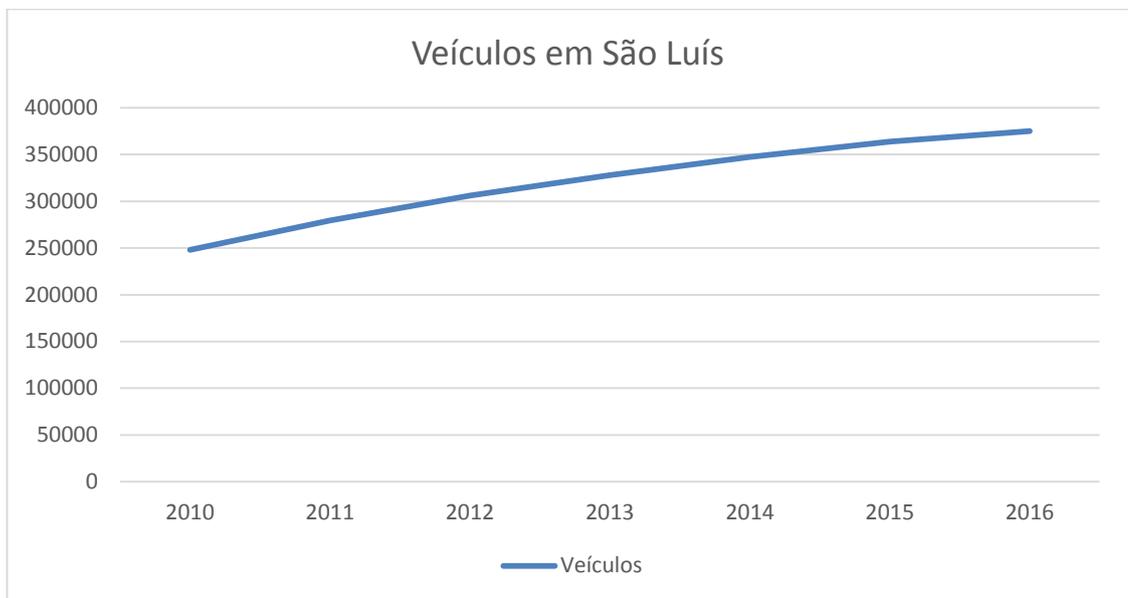
O clima no Maranhão atua diretamente sobre os solos profundos e superficiais devido a atividades pluviométricas no Estado. Com clima tropical chuvoso, com períodos secos no inverno, e quente e úmido no verão, com características equatoriais. Com esta certa regularidade de chuvas e altas temperaturas durante o ano, facilita a incorporação de resíduos tóxicos provenientes da ação humana pelos solos e águas subterrâneas e superficiais, principalmente em áreas urbanas desprovidas de vegetação (SILVA, 2012).

Segundo Souza (2000) os solos arenosos de São Luís correm risco eminente de contaminação pela alta exposição de contaminantes da zona urbana e zona industrial, fato que é atribuído a alta permeabilidade dos terrenos da Ilha. Nessas

áreas que foram classificadas como de alto potencial de contaminação por Pereira (2006) como foi detectada na área em torno da rodovia MA – 205, onde encontra-se águas da bacia do Rio Bacanga e Rio Tibiri, sendo uma das via de acesso rodoviário de entrada para a cidade de São Luís, que com o aumento de deslocamento dos veículos, aumenta também a ocorrência de acidentes como derramamento de óleo e gasolina.

No último censo do IBGE de 2010 mostrou a crescente aquisição de veículos no município a cada ano como mostra o Gráfico 1, que tem a ver com o crescimento populacional que se estima neste ano de 2018 de 1.094.667 pessoas.

Gráfico 1: Estimativa do número de veículos em São Luís até o ano de 2016

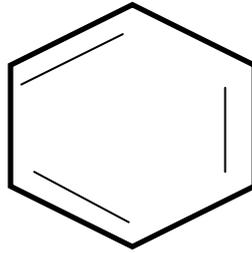


Fonte: IBGE, 2010.

2.2. O Benzeno

O benzeno é um hidrocarboneto aromático formado apenas por átomos de carbono e hidrogênio, possui um anel aromático que dá estabilidade ao composto por sua ressonância, como mostra a Figura 1. Líquido, incolor, volátil, explosivo, inflamável e odor pungente. Fórmula molecular C_6H_6 e massa molar 78,11 g/mol. Seu ponto de ebulição acima $80^\circ C$. O benzeno é obtido através do craqueamento da nafta e a partir dele são formados outros compostos (ANTUNES, 2007).

Figura 1: Formula estrutural do benzeno



Fonte: O autor, 2018.

De acordo com a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) (2012), o benzeno é classificado no Grupo 1 como carcinógeno para humanos, evidenciado pelos estudos em animais de laboratório e humanos em que alta exposição do benzeno tem relação significativa com casos de leucemia mielóide aguda, esse risco de exposição é causado pelo benzeno ser lipossolúvel, ou seja, entra em contato facilmente com a pele.

No Brasil, a Comissão Nacional Permanente do Benzeno CNP-Bz verifica e fiscaliza a exposição de trabalhadores da indústria petroquímica e pessoas em geral em relação ao benzeno.

O benzeno pode ser encontrado em diversos campos de atuação não só na refinaria de petróleo e carvão natural, mas também em efluentes, laboratórios, gasolinas e solventes de tintas e vernizes

2.3. METÓDOS ANALÍTICOS

2.3.1. *Headspace* estático

Headspace estático é uma técnica que analisa os compostos gasosos de sólido ou líquido. *Headspace* é a área do espaço confinado no frasco entre o sólido ou líquido e a tampa (HARRIES, 2018). O frasco possui um septo para entrada da seringa e é hermeticamente fechado evitando a passagem dos compostos voláteis produzidos na amostra (XIE et al., 2018). Técnica muito utilizada na cromatografia gasosa pois permite a volatilização dos analitos presente nas amostras.

Andrade et al. (2009) desenvolveu um protocolo analítico por *headspace* estático e cromatografia gasosa (DIC) para análise de compostos de BTEX em

águas do mar. As melhores condições do módulo de amostragem do *headspace* direto foi: 70°C (temperatura de aquecimento); 10 min. (tempo incubação) e 10 mL (volume de amostra), o procedimento demonstrou aplicabilidade em amostras de águas de rio, estuário e marinha.

Melquiades et al. (2006) analisou compostos do BTEX em solos por cromatografia gasosa (DIC) usando *headspace* estático com resultados satisfatórios com boa resolução, rápida reposta e baixo custo. Os limite de quantificação (0,05 mg/Kg solo) para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos encontram-se abaixo dos valores orientadores, que variam de 0,15 a 95 mg/Kg solo.

2.3.2. Cromatografia Gasosa

A palavra cromatografia vem do grego *kroma*, cor e *grafia*, escrever. No início da cromatografia em 1903, Ms. Tswett coloriu uma coluna de CaCO_3 com uma mistura de pigmentos vegetais que foi separado por diferentes interações do adsorvente e solvente, onde se percebeu que existia uma fase estacionária e uma fase móvel. A fase móvel carrega a amostra sobre a fase estacionária que separa os componentes devido as diferentes interações (SKOOG, 2017).

O principal objetivo da cromatografia gasosa é analisar gases e substâncias voláteis com ponto de ebulição até 450°C. Consiste separar componentes da substância pela injeção da amostra pelo gás de arraste na fase estacionária. O sinal analítico (reposta do detector) é medido em função do tempo formando cromatograma. Se a amostra possuir diferentes compostos irá sair na coluna em tempos de retenção diferentes (SKOOG, 2017).

Neste modo, o cromatograma (ou curva de eluição) consiste em um grupo de picos. No caso ideal, cada pico corresponde a um único componente da amostra. No modo de deslocamento, uma substância, que absorve mais fortemente do que qualquer componente da mistura separada, é introduzida na coluna (com ou sem o gás transportador). É possível obter frações puras dos componentes. Neste modo, em contraste com o modo de eluição, adsorventes com alta capacidade podem ser usados para fins preparativos. O terceiro modo é uma chamada análise frontal. Uma mistura a ser analisada é continuamente introduzida na coluna, e o componente

mais fortemente retido desloca os outros. No entanto, neste caso, apenas o componente menos retido pode ser obtido em uma forma pura. A segunda zona consiste em dois componentes, o terceiro - de três e assim por diante (KOLOMNIKOV et al., 2018).

Os componentes básicos de um cromatógrafo gasoso são: reservatório de gás, injetor, coluna, forno e o detector-registrador.

Reservatório de gás – onde está localizado o gás de arraste, possui um filtro de sílica para a garantia da pureza do gás de arraste e um controlador de vazão para manter a vazão constante. Hélio, hidrogênio, argônio e nitrogênio são tipos de gás de arraste utilizados por não interagirem com as amostras, sendo os mais usados o hélio e o nitrogênio por serem gases inertes e compatíveis com os detectores (SKOOG, 2017; PEDROSA, 2018).

Injetor – as amostras são injetadas por meio de seringas especiais dependendo do estado físico das amostras. A injeção de gases são feitas diretamente sem tratamento prévio, já para as amostras sólidas é necessário o uso da extração e para amostras líquidas podem ser utilizadas técnicas de extração com a microextração e *headspace*, ou a injeção direta da amostra dependendo do analito. As seringas são de vidro, geralmente com capacidade de microlitros. A temperatura dos injetores em geral deve ser 50°C acima do ponto de ebulição do componente menos volátil (SKOOG, 2017; PEDROSA, 2018).

Coluna – sua função é separar os constituintes da amostra por aquecimento. Encontra-se enrolada dentro do forno. É um tubo longo que contém a fase estacionária, pode ser feitas de vários materiais como cobre e aço inoxidável mas não interferir na amostra e nem na fase estacionária. Existem dois tipos de colunas as empacotadas e as capilares, sendo a última a mais utilizada por sua melhor resolução (SKOOG, 2017; PEDROSA, 2018).

Detector – detecção de componentes conforme saem da coluna em forma de um sinal elétrico, “pico”, cromatograma. Localizados após a coluna, podem ser universais, seletivos ou específicos. Os principais são Detector de condutividade térmica (DCT), Detector por ionização em chama (DIC), Detector de captura eletrônica (DCE) e Espectômetro de massas - EM (SKOOG, 2017; PEDROSA, 2018).

A cromatografia gasosa é uma técnica relativamente simples mas exige atenção especial ao escolher injetor, coluna e detector, exige também que o analito esteja na fase gasosa ou passível de ser volatilizado para assim o analito seja identificado e quantificado (SKOOG, 2017; PEDROSA, 2018).

2.3.3. Voltametria de Pulso Diferencial

Os métodos eletroquímicos compreendem um conjunto de técnicas baseadas nas propriedades elétricas de uma solução de analito quando o mesmo faz parte de uma célula eletroquímica. Aplicados à química analítica são chamados de técnicas eletroanalíticas e são capazes de fornecer: grande sensibilidade e baixos limites de detecção (LD); seletividade das determinações resultantes do processo redução e/ou oxidação das espécies analíticas de interesse em função do potencial aplicado e modos de aquisição de sinal que proporcionam um ambiente com baixo sinal defundo (SKOOG, 1998).

Voltametria é um método eletroanalítico interfacial dinâmico e de potencial controlado, que estuda a relação entre a voltagem, a corrente e o tempo, durante a eletrólise em uma célula eletroquímica. A voltametria utiliza uma célula com três eletrodos: um eletrodo de trabalho, no qual ocorre a eletrólise que se está investigando; um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar, que é mais adequada para uso de soluções de alta resistência como solventes orgânicos ou mistura de água mais solvente orgânico.

As técnicas eletroanalíticas oferecem algumas vantagens como seletividade, especificidade, sensibilidade e baixos limites de detecção. Dentre as técnicas eletroanalíticas que se aplica determinado potencial ao eletrodo e verifica a corrente faradaica neste processo, temos a voltametria ou polarografia de pulso diferencial.

Na voltametria de pulso diferencial as medidas de corrente e aplicações de potencial e pulsos de potencial são realizados em curtos intervalos de tempo (PACHECO et al., 2013).

O termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi introduzido por Murray et al. (1975), para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas, deliberadamente imobilizadas em suas superfícies, com o objetivo de pré-

estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução (MOSES et al., 1975; SOUZA, 1997).

No desenvolvimento de sensores, a sensibilidade, seletividade, estabilidade, precisão, resposta rápida, facilidade de uso, custo baixo e robustez constituem as características mais importantes. Na prática, eletrodos sólidos são os mais adequados para fins comerciais. A crescente demanda, das áreas da medicina, da indústria e do meio ambiente, tem impulsionado o desenvolvimento dos mais variados sensores (NASCIMENTO, 1998).

O eletrodo de carbono vítreo ou GCE, sigla derivada do inglês *glassycarbonatelectrode*, é um material comumente empregado nos estudos eletroquímicos e eletroanalíticos devido as suas propriedades mecânicas e elétricas favoráveis, ampla janela de potencial, inércia química (resistência a solventes) e desempenho relativamente reproduzível (USLU, 2007).

O GCE é preparado por meio de um programa de aquecimento cuidadosamente controlado por um corpo de resina polimérica pré-moldado em uma atmosfera inerte, conhecido como método de precursores poliméricos ou método de Pechini. Esse método é baseado na preparação de nanopartículas por meio de uma resina polimérica obtida através de um ácido policarboxílico e de um poliálcool. A metodologia consiste na dissolução de um cátion metálico em um béquer contendo água deionizada, em agitação constante, sob temperaturas em torno de 60°C a 70°C. Em seguida, é acrescentado o ácido policarboxílico, para a formação de um sal metálico e o poliálcool, sob proporções molares. A reação de esterificação ocorre com o aumento da temperatura da solução, para valores entre 85°C e 110°C. Após a solução resultante deve ser seca em estufa e depois calcinada, para total remoção da água e de materiais orgânicos. Na produção de nanopartículas, a espuma resultante da calcinação, conhecida como “puff”, formada devido ao aprisionamento de gases como CO e CO₂ é moída e novamente calcinada a temperaturas mais elevadas. O processo de carbonização é efetuado muito lentamente a uma temperatura de 300 a 1200 °C para assegurar a eliminação de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio (CASTRO et al., 2005).

A estrutura de GCE envolve finas fitas emaranhadas de folhas de grafite com ligações cruzadas com um comprimento que podem atingir centímetros, formada

predominantemente por átomos de carbono com hibridização sp^2 , ligados por arranjos hexagonais, formando cilindros fechados com diâmetros nanométricos.

Existem dois tipos de nanotubos: os de parede simples (SWCNT), formados por uma única folha de grafite enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico, e os de paredes múltiplas (MWCNT), formados por um conjunto de nanotubos concêntricos com diâmetros decrescentes arranjados de forma coaxial. Nanotubos de carbono apresentam alta resistência à oxidação e temperatura, baixa densidade, boa flexibilidade, condutividade térmica e elétrica, comportamento eletrônico condutor e semicondutor e facilidade de promover a transferência de elétrons. Devido às forças intermoleculares de Van der Waals presentes entre os nanotubos de carbono, estes são geralmente encontrados na forma de feixes (bundles) (MEHL,2011).

3.METODOLOGIA

A coleta das amostras de solo foram realizadas em São Luís no bairro da Alemanha na área de um posto de gasolina. As análises voltamétricas e cromatográficas foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Química Analítica (LPQA), na Universidade Federal do Maranhão – UFMA.

3.1. Coleta de Amostra de Solo

A amostra de solo foi coletada a 1,0 m de profundidade com o auxílio de um trado, próximas a área de um posto de gasolina. A amostra foi acondicionada em um frasco de vidro de boca larga com tampa de teflon, de modo que não houvesse espaços vazios em seu interior.

3.2. Preparo do Solo para Análise de Cromatografia por *Headspace* Estático

Cerca de 1,000 g de solo úmido foram pesados e transferidos a um frasco previamente tarado de 20 mL, foram misturados a 8 mL de metanol e a 2 mL de água destilada obtida a partir de um sistema de purificação Milli-Q, logo em seguida foram filtrados e o frasco imediatamente lacrado. A amostra foi aquecida em banho-maria num béquer de 250 mL em chapa quente a 90°C por 7,0 minutos. Após injetou-se a seringa direto no *headspace*, extraindo-se a quantidade aproximada de 50,0 µl do vapor formado da amostra. Introduce-se a seringa no injetor do cromatógrafo, para que a amostra seja vaporizada, carregada pelo gás de arraste e separada para a identificação. A Tabela 1 apresenta as condições de extração de benzeno em amostras de solo por *headspace* e a Tabela 2 apresenta as condições cromatográficas.

Tabela 1: Condições para análise por *headspace* da amostra de benzeno

Parâmetros	Condições
Temperatura do banho	90°C
Tempo no banho	7 minutos
Temperatura da seringa	90°C

Fonte: O autor, 2018.

Tabela 2: Condições cromatográficas do GC/DIC para análise do benzeno

Parâmetros	Condições
Coluna	Rtx®-5MS 30mx0,25mID 0,25µm
Programação de temperatura no forno	Temp. inicial 55°C; 12°C/min até 220°C
Gás de arraste	Hélio
Fluxo do gás de arraste	50mL/min
Temperatura do injetor	250°C
Volume de injeção	50µL
Modo de injeção	Splitless
Temperatura do DIC	250°C
Tempo de corrida	20 min

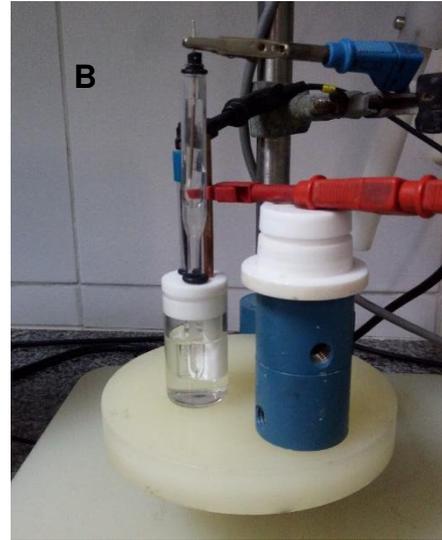
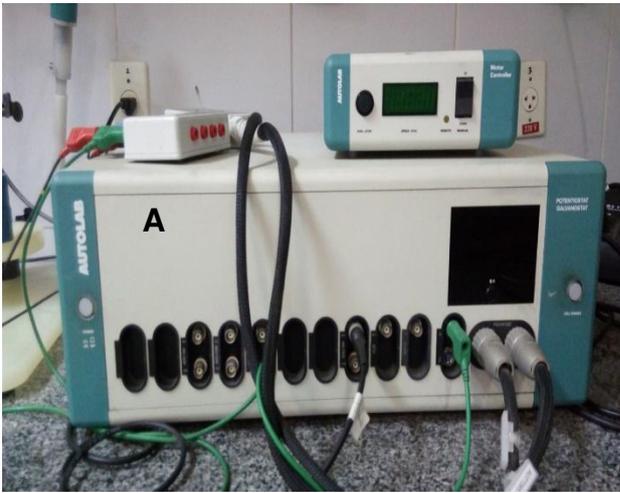
Fonte: O autor, 2018.

3.3. Preparo do Solo para Análise de Voltametria de Pulso Diferencial

Para a análise voltamétrica foi utilizado um Potenciostato/Galvanostato Autolab® acoplado a um computador equipado com o software Nova para aquisição de dados (Figura 2A) e este, conectado a uma célula eletroquímica convencional com sistema de três eletrodos: eletrodo de trabalho de carbono vítreo modificado filme de Fe₂O₃/MWCNT, eletrodo auxiliar composto por um fio de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl 3,0 mol L⁻¹, como mostra a Figura 2B.

Cerca de 1,000 g de solo úmido foram pesados e transferidos a um frasco previamente tarado de 20 mL, foram misturados a 8 mL de metanol e a 2 mL de água destilada obtida a partir de um sistema de purificação Milli-Q, logo em seguida foram filtrados e o frasco imediatamente lacrado. Foi coletado 4 mL do filtrado e misturados a 6 mL de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. As análises voltamétricas foram realizadas em uma célula de vidro com capacidade de 15,0 mL com uma tampa possuindo entrada para três eletrodos como mostra a Figura 2B.

Figura 2: Imagem do Potenciostato/Galvanostato Autolab® (A); Célula eletroquímica convencional com sistema de três eletrodos (B).



Fonte: O autor, 2018.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise Voltamétrica

A aplicação de técnicas eletroanalíticas na determinação dos mais diversos tipos de compostos vêm difundindo-se pela numerosa quantidade de vantagens que estas técnicas podem oferecer. O baixo custo, rapidez operacional, alta sensibilidade, e nos últimos anos, a miniaturização e portabilidade dos equipamentos são fatores que aumentaram ainda mais o interesse nesta área de pesquisa. Nesse sentido, foi utilizado de um eletrodo de nanotubo de carbono de parede múltipla funcionalizado com grupo carboxílico (COOH) modificado com nanopartículas de óxido de ferro GCE/MWCNT-COOH/Fe₂O₃ e voltametria de pulso diferencial para a determinação quantitativa do benzeno em amostras de solos. A otimização do preparo e a caracterização do eletrodo modificado, o comportamento eletroquímico do benzeno e a otimização dos parâmetros da voltametria de pulso diferencial foi realizado por um trabalho do Grupo de Pesquisa LPQA (BANDEIRA et al., 2018) e não serão apresentados nesse estudo, o enfoque desse estudo será principalmente a aplicação do eletrodo quimicamente modificado.

Para o desenvolvimento da metodologia, os parâmetros experimentais da voltametria de pulso diferencial otimizados utilizando o eletrodo de CGE/MWCNT-COOH/Fe₂O₃ foram: pH, amplitude de potencial de pulso e velocidade de varredura (Tabela 3).

Tabela 3: Parâmetros de otimização para a voltametria de pulso diferencial

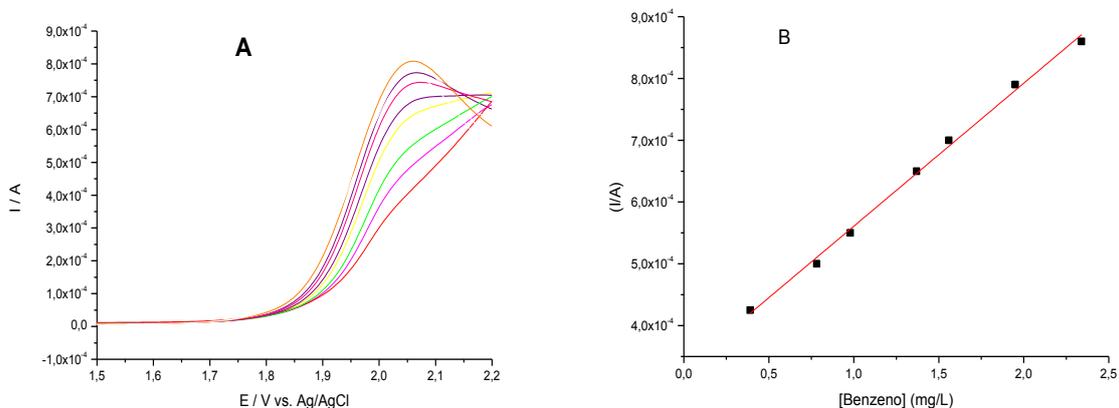
Parâmetros otimizados	
pH	1
Amplitude de pulso	50 mV
Velocidade de varredura	100 mV.s ⁻¹

Fonte: BANDEIRA et al., 2018.

Empregando as condições experimentais otimizadas, construiu-se a curva de calibração mediante adições de alíquotas de solução padrão de benzeno ao eletrólito suporte (solução H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹). A Figura 3A apresenta os voltamogramas de pulso diferencial para diferentes concentrações de benzeno. É

observado um pico definido em +2,05 V, cuja intensidade da corrente aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração de benzeno no intervalo de 0,39 a 2,34 mg L⁻¹ com coeficiente de determinação de 0,996. Este valor deve estar o mais próximo de 1,0 para mostrar que os resultados são realmente proporcionais à concentração do analito dentro de um dado intervalo (RIBEIRO et al., 2008). Para concentrações superiores a 2,34 mg L⁻¹ não foi observado um aumento significativo nas respostas de corrente, indicando a saturação da superfície do eletrodo acima desta concentração. Observamos que os resultados obtidos são satisfatórios para a determinação de benzeno, pela boa sensibilidade da curva analítica que possibilita quantificar concentrações muito baixas, como pela linearidade determinada (Figura 3B). A relação entre as correntes de pico e a concentração de benzeno produz uma curva analítica com resposta linear no intervalo de 0,39 a 2,34 mg L⁻¹, com um R² de 0,996 para n=7. A equação da reta da curva de calibração é $y=2,31 \cdot 10^{-4} x+3,3 \cdot 10^{-4}$ onde a sensibilidade igual a $2,31 \cdot 10^{-4}$ e $3,3 \cdot 10^{-4}$ é a interseção com o eixo y, quando a concentração do benzeno for igual a zero, x=0.

Figura 3: Voltamogramas de pulso diferencial para o GCE/MWCNT-COOH/Fe₂O₃ em solução H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ (pH 1) como eletrólito contendo diferentes concentrações de benzeno numa faixa de 0,39 – 2,34 mg.L⁻¹, parâmetros otimizados; (A) e gráfico de corrente no potencial (B).



Fonte: O autor, 2018.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) representam a mais baixa concentração em que a substância possa ser detectada e quantificada com certa confiabilidade, respectivamente. Os L.D e o L.Q foram determinados de acordo com recomendações da IUPAC utilizando-se $3,3s/b$ e $10s/b$, respectivamente, onde s é o desvio padrão para dez voltamogramas do branco e b , o coeficiente de regressão angular da curva analítica.

$$LD = \frac{3,3s}{b} \text{ e } LQ = \frac{10s}{b} \quad (1)$$

Para a oxidação do benzeno obteve-se um L.D de $0,346 \text{ mg L}^{-1}$ e um L.Q de $1,152 \text{ mg L}^{-1}$.

A determinação de benzeno em amostras de solo de posto de combustível da ilha de São Luís foi realizada para a avaliação do efeito matriz. Os experimentos de adição e recuperação foram realizados por voltametria de pulso.

Concentrações conhecidas de benzeno foram adicionadas na solução. Na Tabela 4 estão descritos os resultados para o desvio padrão, coeficiente de variação, LD, LQ e a concentração de benzeno no solo determinada pelo método.

Tabela 4: Resultados referentes aos testes com a amostra de solo, para benzeno

Dados	CV (%)	DP	LD (mgL^{-1})	LQ (mgL^{-1})
	4,0	0,6	0,3124	1,039

Fonte: O autor, 2018.

Para a análise da exatidão, foi realizado o teste de recuperação, uma vez que reflete a quantidade de analito recuperada no processo, em relação a quantidade real presente na amostra. Os resultados para a recuperação a seguir utilizou-se a equação:

$$\%Rec = \frac{\text{Conc. Encontrada}}{\text{Conc. Adicionada}} \times 100 \quad (2)$$

Com objetivo de testar a aplicabilidade do eletrodo modificado, foi realizado o teste de recuperação e a análise de uma amostra de solo coletada em um posto de combustível no município de São Luís. O tratamento destas amostras foi descrito no procedimento experimental (Seção 3.3). E para determinação eletroanalítica de benzeno foi utilizado o método de adição de padrão, comumente empregado por

minimizar o efeito de matriz. Os resultados da média das replicatas para a determinação de benzeno em amostra de solo são apresentados na Tabela 5.

A faixa de recuperação foi de 98,2% à 100,8%, o que indica que o CGE/MWCNT-COOH/Fe₂O₃ pode ser aplicado para a detecção deste analito em amostras reais e que o eletrodo modificado apresenta boa exatidão.

Tabela 5: Médias (n = 3) dos valores da recuperação em diferentes concentrações.

Composto	Concentração adicionada mg.L ⁻¹	Concentração encontrada mg.L ⁻¹	Recuperação
Benzeno			
1	0,3905	0,394	100,8%
2	1,172	1,1506	98,2%
[Benzeno] mg.L ⁻¹ do solo		1,1013	

Fonte: O autor, 2018.

Os resultados apresentados nos testes de recuperação mostraram que a metodologia adotada se mostrou eficiente, pois permitiu obter elevados valores de recuperação.

Apesar dos valores de LD e LQ, estarem acima dos limites permitidos de contaminação do solo por benzeno de acordo com a resolução CONAMA nº 420/2009, sendo para área residencial de 0,08 mg Kg⁻¹ e para área industrial 0,15 mg Kg⁻¹. O método proposto foi satisfatório para as amostras analisadas, nas condições analíticas utilizadas, o LD e o LQ foram de 0,3124 e 1,039 mg L⁻¹, respectivamente. A quantidade de benzeno determinada na amostra de solo coleta em um posto de combustível foi de 1,1013 mgL⁻¹ que é superior ao limite de quantificação do método. Novas otimizações devem ser propostas para diminuir o limite de quantificação do método de forma que possa ser aplicado no monitoramento ambiental de áreas contaminadas com concentrações menores de benzeno.

4.2. Utilização da Cromatografia Gasosa como Método de Comparação

A determinação de benzeno em amostras de solo é realizada por cromatografia a gás (CG) usando detecção por ionização em chama (DIC) ou espectrometria de massas que são considerados os métodos oficiais. Apesar da cromatografia para análise de benzeno ser muito precisa e sensível, é dispendiosa, pois exige preparação trabalhosa da amostra, o que pode levar a perdas do analito. Além do elevado custo do equipamento, também há a necessidade de técnicos altamente treinados. Assim, as técnicas eletroanalíticas surgem como uma excelente opção, pois combinam menor tempo de análise, elevada sensibilidade e seletividade, simplicidade de manuseio, baixo custo e potencialidade adequada para automação. Normalmente, os limites de detecção e a precisão das técnicas eletroanalíticas são muito próximos daqueles observados em experimentos cromatográficos.

Com a finalidade de comparação/validação do método proposto, foi realizado um estudo utilizando a cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama. Para isso, foi utilizado o método do *Headspace* estático para preparo das amostras. As mesmas foram aquecidas em banho-maria a 90°C com tempo de incubação de 7 min, após esse período a fase gasosa na parte superior do frasco foi coletada com uma seringa e injetado no GC-DIC, as condições cromatográficas de análise do benzeno estão descritas em materiais e métodos. Foram utilizados dois tipos de amostras, uma proveniente de área contaminada, coletada no pátio do posto de combustíveis que foi analisada pela voltametria de pulso diferencial com eletrodo de carbono vítreo modificado e detectado a presença de benzeno. E outra amostra coletada nas dependências da UFMA e isenta de benzeno.

A análise de cromatografia gasosa de solo foi realizada pela adição do padrão numa amostra isenta do contaminante, ou seja, fortificada com padrão de benzeno, como mostra as Figuras 4 e 5 referentes aos cromatogramas da fortificação de amostra de solo com padrão de benzeno nas concentrações 1 µg L⁻¹ e 5 µg L⁻¹.

Figura 4: Cromatograma da fortificação de amostra de solo com padrão de benzeno na concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$

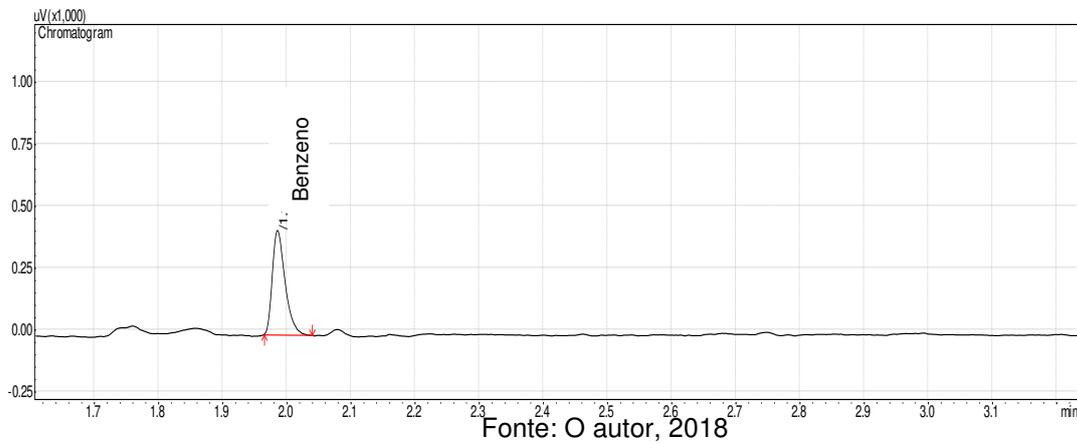
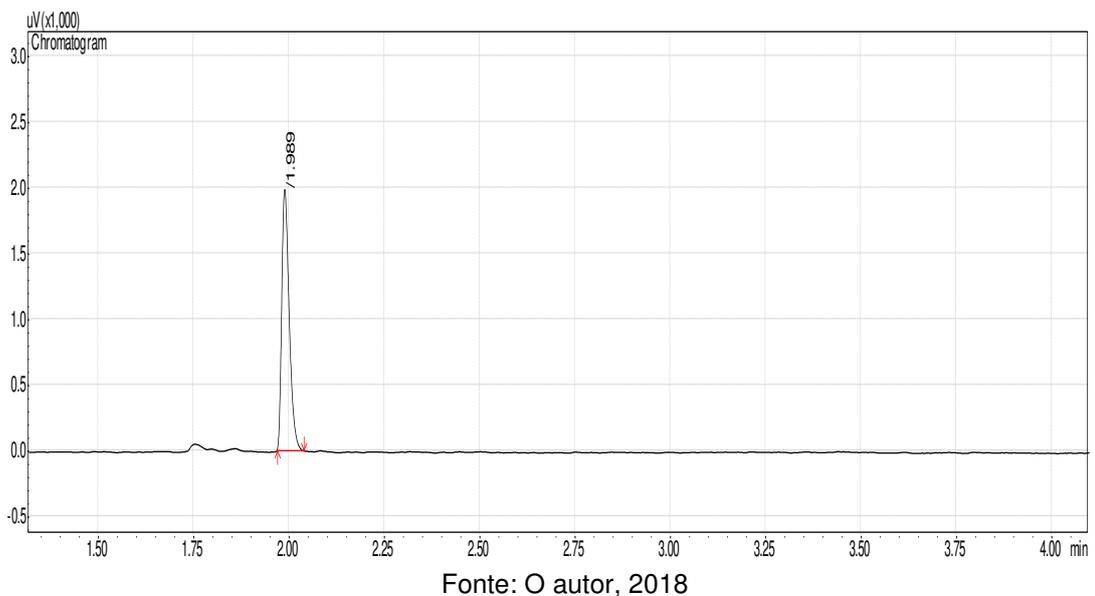
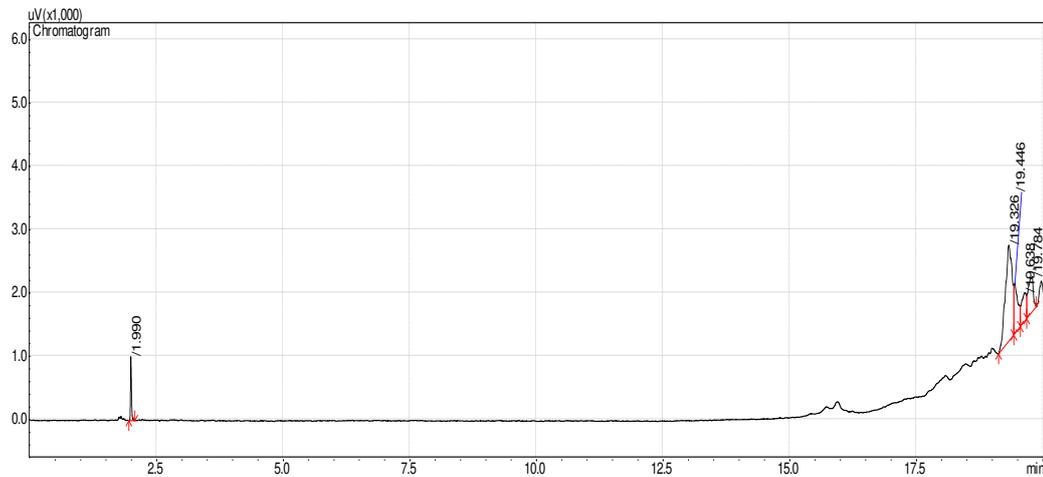


Figura 5: Cromatograma da fortificação de amostra de solo com padrão de benzeno na concentração de $5 \mu\text{g L}^{-1}$



A Figura 6 mostra um cromatograma referente a uma amostra de solo coletada próximo a um posto de combustível, no tempo de retenção de 2 minutos apresentou um pico pequeno correspondente ao benzeno que não pode ser quantificado. Devido à demora na análise por problemas no equipamento, houve volatilização do benzeno, enquanto que na análise voltamétrica a análise foi realizada logo após a coleta. Apesar de não ser possível a quantificação do benzeno por cromatografia e a validação do método cromatográfico, Na Figura 6 observamos qualitativamente a presença de benzeno, que confirma o resultado obtido pela voltametria.

Figura 6: Cromatograma da amostra de solo do posto



Fonte: O autor, 2018

Podemos observar nas Figuras 4 e 5 que o método cromatográfico atinge limites de quantificação menores do que método voltamétrico o que pode ser vantajoso para alguns tipos de amostras. Apesar de não atingir limites quantificação muito baixos a voltmetria tem algumas vantagens como, rapidez na análise, baixo custo e realizar análise *in loco*.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com finalidade de estabelecer uma ferramenta alternativa para a determinação do benzeno validou-seo método voltamétrico através de ferramentas estatísticas e usando a cromatografia gasosa como método de base. A voltmetria de pulso diferencial com o eletrodo de nanotubo de carbono de parede múltipla funcionalizado com grupo carboxílico (COOH) modificado com nanopartículas de óxido de ferro GCE/MWCNT-COOH/Fe₂O₃demonstrou um potencial analítico considerável, uma vez que este apresentou características desejáveis como baixo custo, rapidez e facilidade de execução, linearidade, reprodutibilidade e repetibilidade, além de possibilitar a eliminação do efeito de interferentes, o que culminou no aumento da seletividade e sensibilidade do método, o qual pode ainda ser aplicado em amostras de solos reais. Ademais, estes fatores nos permitem concluir que o método proposto pode ser aplicado com sucesso na quantificação do

benzeno em solos, contribuindo na avaliação e no controle da contaminação do ambiente.

Sendo demonstrado pelo resultado da proporção de massa de benzeno por massa do solo de $11,01 \text{ mg Kg}^{-1}$, onde indica contaminação do solo por benzeno de acordo com a resolução CONAMA nº 420/2009 com limites para área residencial de $0,08 \text{ mg Kg}^{-1}$ e para área industrial $0,15 \text{ mg Kg}^{-1}$. Como o clima do Maranhão é quente e úmido e tem longa estação de chuvas pode ocorrer a solubilização do benzeno para as águas subterrâneas e também a evaporação do benzeno no ar. De acordo com *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA), o limite de exposição ao ar é de apenas 1 ppm numa jornada de 8 horas de trabalho.

6. REFERÊNCIAS

AGENCIA NACIONAL DO PETROLEO (Brasil) (ANP). Abastecimento em números. **Boletim Gerencial: Superintendência de Abastecimento**. Ano 12, n. 55, junho, 2017.

AGENCIA NACIONAL DO PETROLEO (Brasil) (ANP). Anuário. **Boletim Gerencial: Superintendência de Abastecimento**. Ano 12, n. 55, junho, 2017.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (1999) FateofSpilledOil in Marine Waters: Where does it go? What does it do? How do DispersantsAffect it? In: API PublicationNumber 4691, USA.

ANDRADE, Márcia V. F.; OLIVEIRA, Lincoln D. M.; MARINS, R.V.; CAVALCANTE, R. M. Protocolo analítico utilizando headspace e cromatografia gasosa (HSGC-PID) para a determinação de BTEX em água do mar. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 32. 2009, Fortaleza. **Anais**. Fortaleza: SBQ, 2009.

ANJOS, R. B. **Avaliação de HPA e BTEX no solo e água subterrânea, em postos de revenda de combustíveis: estudo de caso na cidade de Natal-RN**. 2001. 106f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia do Petróleo) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2012.

ANTUNES, A. M. S. **Setores da indústria química orgânica**. Editora E-papers, 2007.

BANDEIRA, I. J. A.; SANTOS, H. R. L.; PINHEIRO, H. A.; SAWCZUK, R. B. S.; ALVES, I. C. B.; MARQUES, A. L. B. Determinação de benzeno empregando um sensor seletivo à base de nanopartículas de óxido metálico (Fe_2O_3) e nanotubo de carbono em solos de postos de combustíveis de São Luís-MA. In: Congresso Brasileiro de Química, 58., 2018, São Luís. **Anais**. São Luís: CBQ, 2018.

BELIN, T.; GUIGUE-MILLOT, N.; CAILLOT, T.; AYMES, D.; NIEPCE, J. C. Influenceofgrainsize, oxygenstoichiometry, andsynthesisconditionsonthe $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vacanciesorderingandlatticeparameters. **JournalofSolidStateChemistry**, v. 163, n. 2, p. 459-465, 2002.

CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Efeito do vapor d'água na síntese pelo método do precursor polimérico da alumina contendo aditivos (Effect of water vapor on the synthesis by the polymeric precursor method of alumina doped powders). **Cerâmica**, v. 51, n. 320, p. 408-412, 2005.

CORSEUIL, H.X.; FERNANDES, M. Efeito do etanol no aumento da solubilidade de compostos aromáticos presentes na gasolina brasileira. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.4, n.1 e 2, p.71-75, 1999.

DEGHANI, M.; FAZLZADEH, M.; SOROOSHIAN, A.; TABATABAEE, H. R.; MIRI, M.; BAGHANI, A. N.; DELIKHOON, M.; MAHVI, A. H.; RASHIDI, M. Characteristics and health effects of BTEX in a hot spot for urban pollution. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 155, p. 133-143, 2018.

DO PETRÓLEO, ANUÁRIO ESTATÍSTICO BRASILEIRO; BIOCOMBUSTÍVEIS, GÁS NATURAL E. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Brasília, Brasil. Disponível em: [http://www. anp. gov. br](http://www.anp.gov.br)**, 2017.

FORSTER, L.M.K.; TANNHAUSER, M.; TANNHAUSER S.L.. Toxicologia do tolueno: aspectos relacionados ao abuso. **Rev. Saúde pública**, 28 (2):167-72, 1994.

HARRIES, M. E.; BRUNO, T. J. Headspace Analysis: Static. **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**. Elsevier, 2018.

HELENO, F. F.; LIMA, D. D. C.; AFONSO, R. J. D. C. F.; COUTRIM, M. X. Otimização e validação de métodos analíticos para determinação de btex em água utilizando extração por headspace e microextração em fase sólida. **Química Nova**, v. 33, n.2, 329-333, 2010.

IBGE. **Censo Demográfico 2010**: resultados da amostra, Maranhão, Municípios. Rio de Janeiro: IBGE, 2010.

JARLBRING, M. GUNNERIUSSON, L.; HUSSMANN, B.; FORSLING, W. Surface complex characteristics of synthetic maghemite and hematite in aqueous suspensions. **Journal of colloid and interface science**, v. 285, n. 1, p. 212-217, 2005.

KOLOMNIKOV, I. G.; EFREMOV, A. M.; TIKHOMIROVA, T. I.; SOROKINA, N. M.; ZOLOTOV, Y. A. Early stages in the history of gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1537, p. 109-117, 2018.

MEHL, H. Nanocompósitos formados por nanotubos de carbono, nanopartículas de prata e polianilina: síntese e caracterização. **Universidade Federal do Paraná**, Curitiba, 2011.

MELQUIADES, R. A.; LOBO, I.; GUEDES, C. L. B.; PINTO, J. P. Análise de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em solos por headspace e cromatografia gasosa/detector de ionização de chama. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, Londrina, v. 27, n. 2, p. 113-120, jul./dez. 2006.

MOSES, P. R.; WIER, L.; MURRAY, R. W. Chemically modified tin oxide electrode. **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 12, p. 1882-1886, 1975.

NASCIMENTO, V. B.; ANGNES, L. Eletrodos fabricados por "silk-screen". **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 614-629, 1998.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; DE ALMEIDA, V. G.; RITTA, A. G. S.; AUCÉLIO, R. Q. Voltamétricas: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.

PEDROSA, F. C. Cromatografia gasosa aplicada em estudos de metabolômica. 2018.

PEREIRA, E. D. Avaliação da vulnerabilidade natural à contaminação do solo e aquífero do reservatório Batatã-São Luís (MA). 2006.

PICELI, P. C. **Quantificação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos no ar de ambientes ocupacionais**. Florianópolis: UFSC, 2005. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

RAFIEE, A.; DELGADO-SABORIT, J. M.; GORDI, E.; QUÉMERAS, B.; MOGHADAM, V. K.; LU, W.; HASHEMI, F.; HOSEINI, M. Use of urinary biomarkers to characterize occupational exposure to BTEX in healthcare waste autoclave operators. **Science of The Total Environment**, v. 631, p. 857-865, 2018.

SILVA, Q. D. Mapeamento geomorfológico da Ilha do Maranhão. 2012.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of instrumental analysis**. Cengagelearning, 2017.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Principles of Instrumental Analysis**. 5th ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1998.

SIQUEIRA, J. P. S.; PEREIRA, A. M.; DUTRA, A. M. M.; FIRMINO, P. I. M.; DOS SANTOS, A. B. Processbioengineeringappliedto BTEX degradation in microaerobictreatment systems. **Journalofenvironmental management**, v. 223, p. 426-432, 2018.

SOUZA, M. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química nova**, v. 20, n. 2, p. 191-195, 1997.

SOUZA, S. B. Sistema Aquífero da Ilha do Maranhão–MA. In: **JOINT CONGRESS ON GROUNDWATER**, 1st. 2000. p. 1-17.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A.; LEAL, E. S. Degradação de BTXs via processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 61-64, 2005.

USLU, B.; OZKAN, S. A. Electroanalytical application of carbon based electrodes to the pharmaceuticals. **Analytical Letters**, v. 40, n. 5, p. 817-853, 2007.

XIE, W.; YU, K.; GONG, Y. A doublesealingtechnique for increasingtheprecisionof headspace-gaschromatographicanalysis. **JournalofChromatography A**, v. 1533, p. 221-225, 2018.