

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química – Mestrado

**Determinação de 2-naftilamina em amostras de perfume utilizando eletrodo de
diamante dopado com boro**

GUILHERME NUNES RODRIGUES

Dissertação de Mestrado

UBERLÂNDIA

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química – Mestrado

Determinação de 2-naftilamina utilizando eletrodo de diamante dopado com boro em amostras de perfume

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito à obtenção do título de Mestre em Química.

Aluno: Guilherme Nunes Rodrigues
Orientador: Prof. Dr. Alex Domingues Batista
Área de concentração: Química Analítica

Fevereiro
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

R696d Rodrigues, Guilherme Nunes, 1992-
2019 Determinação de 2-naftilamina em amostras de perfume utilizando
eletrodo de diamante dopado com boro [recurso eletrônico] / Guilherme
Nunes Rodrigues. - 2019.

Orientador: Alex Domingues Batista.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.31>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Química. 2. Aminas. 3. Corantes. 4. Voltametria. 5. Naftilamina.
6. Boro. I. Batista, Alex Domingues, 1986-, (Orient.). II. Universidade
Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III.
Título.

CDU: 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 291/PPQUI.

DATA: 15/02/2019

DISCENTE: Guilherme Nunes Rodrigues

MATRÍCULA: 11712QMI003

TÍTULO DO TRABALHO: Determinação de 2-naftilamina utilizando eletrodo de diamante dopado com boro.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Espectroanalítica Aplicada

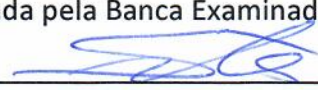
PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Desenvolvimento de procedimentos de microextração em fluxo aplicado a amostras ambientais, biológicas e alimentícias.

Às oito horas e trinta minutos do dia quinze de fevereiro do ano de dois mil e dezenove, no(a) Auditório Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones, piso superior do Bloco 5I no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelo Prof. Dr. João Flávio da Silveira Petrucci, Universidade Federal de Uberlândia, Prof. Dr. Wallans Torres Pio dos Santos, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri e Prof. Dr. Alex Domingues Batista, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas no Regulamento do Programa PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será

DETERMINAÇÃO DE 2-NAFTILAMINA EM PERFUME UTILIZANDO ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de ____ dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 11 horas e 20 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Prof. Dr. João Flávio da Silveira Petrucci


Prof. Dr. Wallans Torres Pio dos Santos


Prof. Dr. Alex Domingues Batista

AGRADECIMENTOS

✚ À minha noiva Verônica, por estar presente em todas as decisões desta jornada, por sua compreensão, carinho e incansável apoio.

✚ Aos meus pais que, com muito amor e dedicação, proporcionaram as melhores condições para o meu desenvolvimento.

✚ Aos meus irmãos e minha avó, que sempre me incentivaram no caminho acadêmico.

✚ Às minhas duas sogras queridas, pelas orações, conselhos e encorajamento.

✚ Ao meu orientador Prof. Dr. Alex Domingues Batista por me ajudar, acolher e incentivar durante este período. Obrigado pelos ensinamentos, conselhos e sugestões que colaboraram para o meu crescimento pessoal e profissional.

✚ Ao Prof. Dr. Rodrigo Muñoz, por todas as suas contribuições e auxílio.

✚ Ao Weberson e o Diego, pelos ensinamentos, ajuda e paciência.

✚ A todos do Grupo de Instrumentação e Separação Analítica (GrISA) e do Núcleo de Pesquisa em Eletroanalítica (NuPE), pelo ambiente amistoso e enriquecedor e os momentos de descontração, que tornaram todo este processo mais leve e prazeroso.

✚ À Universidade Federal de Uberlândia e ao Instituto de Química pela estrutura fornecida.

✚ À CAPES, pelo aporte financeiro e incentivo à pesquisa

✚ Aos membros da banca, por seu tempo e dedicação à leitura deste trabalho.

RESUMO

Aminas aromáticas são compostos com atividades comprovadamente maléficas aos seres humanos. Dentre elas, 2-naftilamina (2NAF) é uma das 120 espécies com ação carcinogênica comprovada, sendo responsável por casos de câncer de bexiga. Ela pode ser empregada como precursora na síntese de diversos azo-corantes e teve uso proibido em diversas partes do mundo. Os métodos cromatográficos acoplados com espectrometria de massa são os mais utilizados no monitoramento destas aminas, apresentando limites de detecção (LOD) na ordem de picogramas. As técnicas eletroquímicas são uma alternativa a estes métodos e possuem como vantagem a instrumentação de menor custo e alta frequência analítica, apesar do maior LD. Este trabalho apresenta um método eletroquímico simples para determinação de 2NAF em perfume por voltametria de pulso diferencial (DPV) empregando um eletrodo de diamante dopado com boro (BDD) tratado catodicamente. A simples diluição da amostra no eletrólito de suporte foi realizada antes da análise eletroquímica. Uma solução de tampão borato de pH 10,0 contendo 20% (v/v) de etanol forneceu respostas estáveis de 2NAF sem a passivação do eletrodo. O tempo de modulação, incremento de potencial e a amplitude de modulação foram otimizados em 20 ms, 6 mV e 70 mV, respectivamente, atingindo um LD estimado em $4,6 \text{ nmol L}^{-1}$ com faixa linear entre $0,5$ e $90 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, e DPR < 2,9%. A amostra de perfume analisada apresentou concentração de 2NAF abaixo do valor de LD. Os valores de recuperação para a amostra enriquecida com 2NAF estavam entre 102 e 104%. O método proposto é viável para ser aplicado para detecção e quantificação de 2NAF em amostras de perfume com preparo de amostra simples.

Palavras-chave: Amina aromática; Tratamento eletroquímico; BDD; Corantes; Voltametria de pulso diferencial.

ABSTRACT

Aromatic amines are compounds with activities that are proven to be harmful to humans. Among them, 2-naphthylamine (2NAP) is one of the 120 species with proven carcinogenic action, being responsible for cases of bladder cancer. It may be used as a precursor in the synthesis of various azo dyes and has been banned in many parts of the world. The methods of chromatography coupled with mass spectrometry are the most often used in the monitoring of this amines, showing limit of detection at picogram levels. Electrochemical techniques are an alternative to these methods and have the advantage of lower cost instrumentation and high analytical frequency, despite the higher limit of detection. This work presents a simple electrochemical method for 2NAP determination in perfume by differential-pulse voltammetry (DPV) employing a boron-doped diamond (BDD) electrode cathodically treated. Simple dilution of sample in supporting electrolyte was performed before electrochemical analysis. A borate buffer solution of pH 10.0 containing 20% (v/v) ethanol provided stable responses of 2NAP without electrode passivation. Modulation time, potential step and modulation amplitude were optimized at 20 ms, 6 mV and 70 mV, respectively, which achieved a limit of detection (LOD) of estimated as 4.6 nmol L^{-1} with a linear range between 0.5 and $90 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$, and $\text{RSD} < 2.9\%$. The analyzed perfume sample presented 2NAP concentration below the LOD value. Recovery values for spiked sample with 2NAP were between 102 and 104%. The proposed method is feasible to be applied for 2NAP detection and quantification on perfume samples with simple sample preparation.

Keywords: Aromatic amine; Electrochemical treatment; BDD; Dyes; Differential-pulse voltammetry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Formula estrutural da 2NAF	15
Figura 2 – (A) potencial aplicado em relação ao tempo durante na voltametria cíclica; (B) exemplo de um voltamograma cíclico para uma reação reversível. E_{pc} e E_{pa} representam o potencial de pico catódico e anódico, respectivamente. i_{pc} e i_{pa} representam a corrente de pico catódica e anódica, respectivamente.....	22
Figura 3 – Representação esquemática da aplicação de potencial em função do tempo na voltametria de pulso diferencial. A corrente é amostrada em S_1 e S_2 e a diferença entre elas é registrada.	24
Figura 4 – Corrente faradaica e corrente capacitiva após a aplicação de um pulso em relação ao tempo.....	25
Figura 5 – (A) esquema de fixação da barra de metal, O-ring e BDD; (B) vista frontal da célula; (C) vista superior da célula com o eletrodo fixado no fundo.	30
Figura 6 – (A) voltamogramas cíclicos para 0,5 mmol.L ⁻¹ de 2NAF em pH 2 (—), pH 6 (—) e pH 10 (—); (B) aproximação dos voltamogramas na presença de 2NAF na região de pico do composto em estudo; (C) voltamogramas cíclicos do branco em pH 2 (—), pH 6 (—) e pH 10 (—); (D) aproximação dos voltamogramas do branco na região de pico do composto em estudo. Condições – velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹ ; incremento de potencial: 5 mV; janela de potencial: -0,5 a 1,8 V. Eletrólito suporte composto por tampão BR 0,12 mol.L ⁻¹ com 20% de metanol. Eletrodo de trabalho: diamante dopado com boro em ativação anódica.	35
Figura 7 – Mecanismo simplificado da oxidação da 2NAF.	36
Figura 8 – Relação do pH com o E_p e o I_p para os voltamogramas cíclicos de 0.5 mmol.L ⁻¹ de 2-naftilamina em diferentes pHs. Condições – velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹ ; incremento de potencial: 5 mV. Eletrólito suporte composto por tampão BR 0,12 mol.L ⁻¹ (pH 2,0 a 10,0) com 20% de metanol. Eletrodo de trabalho: diamante dopado com boro em ativação anódica.....	37
Figura 9 – (A) voltamogramas cíclicos para 0,5 mmol.L ⁻¹ de 2NAF em pH 2 (—), pH 6 (—) e pH 10 (—); (B) aproximação dos voltamogramas na presença de 2NAF na região de pico do composto em estudo; (C) voltamogramas cíclicos do branco em pH 2 (—), pH 6 (—) e pH 10 (—); (D) aproximação dos voltamogramas do branco na região de pico do composto em estudo. Condições – velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹ ; incremento de potencial: 5 mV; janela de potencial: -0,5 a 1,8 V. Eletrólito	

suporte composto por tampão BR 0,12 mol.L⁻¹ com 20% de metanol. Eletrodo de trabalho: diamante dopado com boro em ativação catódica.38

Figura 10 – Relação do pH com o E_p e o I_p para os voltamogramas cíclicos de 0.5 mmol.L⁻¹ de 2-naftilamina em diferentes pHs. Condições – velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹; incremento de potencial: 5 mV. Eletrólito suporte composto por tampão BR 0,12 mol.L⁻¹ (pH 2 a 10) com 20% de metanol. Eletrodo de trabalho: diamante dopado com boro em ativação catódica.39

Figura 11 – (A) voltamogramas de pulso diferencial obtidos para uma solução contendo 15 µmol.L⁻¹ de 2NAF em diferentes amplitudes e (B) relação da amplitude com a área do pico. Condições – amplitude: 10 a 100 mV; tempo de modulação: 25 ms; incremento de potencial: 2 mV. Eletrólito suporte composto por tampão borato 0,1 mol.L⁻¹ (pH 10).41

Figura 12 – (A) voltamogramas de pulso diferencial obtidos para uma solução contendo 15 µmol.L⁻¹ de 2NAF em diferentes tempos de modulação e (B) relação do tempo de modulação com a área do pico. Condições – amplitude: 50 mV; tempo de modulação: 10 a 50 ms; incremento de potencial: 2 mV. Eletrólito suporte composto por tampão borato 0,1 mol.L⁻¹ (pH 10).42

Figura 13 – (A) voltamogramas de pulso diferencial obtidos para uma solução contendo 15 µmol.L⁻¹ de 2NAF em diferentes incrementos de potenciais e (B) relação do incremento de potencial com a área do pico. Condições – amplitude: 50 mV; tempo de modulação: 25 ms; incremento de potencial: 1 a 10 mV. Eletrólito suporte composto por tampão borato 0,1 mol.L⁻¹ (pH 10).43

Figura 14 – (A) voltamogramas de DPV para concentrações crescentes de 2NAF (0,5 a 105 µmol.L⁻¹), e (B) relação da área do pico com a concentração. Condições – amplitude: 70 mV; tempo de modulação: 20 ms; incremento de potencial: 6 mV. Eletrólito suporte composto por tampão borato 0,1 mol.L⁻¹ (pH 10).45

Figura 15 – (A) voltamogramas de DPV das dez medidas para cada concentração e (B) relação da área de pico de cada medida nas concentrações de 0,5 a 5,0 µmol.L⁻¹. Condições – amplitude: 70 mV; tempo de modulação: 20 ms; incremento de potencial: 6 mV. Eletrólito suporte composto por tampão borato 0,1 mol.L⁻¹ (pH 10).46

Figura 16 – (A) voltamogramas de DPV para uma amostra de perfume diluída cinco vezes: (1) amostra de perfume; (2) amostra de perfume dopada; (3) amostra de perfume dopada + 2,0 µmol.L⁻¹; (4) amostra de perfume dopada + 4,0 µmol.L⁻¹; (5) amostra de perfume dopada + 6,0 µmol.L⁻¹. (B) relação da área de pico com a

concentração adicionada e a curva de adição de padrão. Condições – amplitude: 70 mV; tempo de modulação: 20 ms; incremento de potencial: 6 mV. Eletrólito suporte composto por tampão borato 0,1 mol.L⁻¹ (pH 10).....47

Figura 17 – (A) voltamogramas de DPV para uma amostra de perfume diluída vinte vezes: (1) amostra de perfume; (2) amostra de perfume dopada; (3) amostra de perfume dopada + 2,0 µmol.L⁻¹; (4) amostra de perfume dopada + 4,0 µmol.L⁻¹; (5) amostra de perfume dopada + 6,0 µmol.L⁻¹. **(B)** relação da área de pico com a concentração adicionada e a curva de adição de padrão. Condições – amplitude: 70 mV; tempo de modulação: 20 ms; incremento de potencial: 6 mV. Eletrólito suporte composto por tampão borato 0,1 mol.L⁻¹ (pH 10).....48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes e suas procedências	31
Tabela 2 – Faixa dos parâmetros avaliados e selecionados durante a otimização da técnica de voltametria de pulso diferencial.....	40
Tabela 3 – Métodos analíticos para determinação de 2NAF.....	50

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

2NAF – 2-naftilamina

BDD – do inglês, *Boron-doped Diamond* – diamante dopado com boro

BR – Britton-Robinson

CV – do inglês, *Cyclic Voltammetry* – voltametria cíclica

DAD – do inglês, *diode array detector* – detector de arranjo de diodo

DPR – desvio padrão relativo

DPV – do inglês, *Differential Pulse Voltammetry* – voltametria de pulso diferencial

E – potencial

E_p – potencial de pico

GC – do inglês, *Gas chromatography* – cromatografia gasosa

HPLC – do inglês, *High Performance Liquid Chromatography* – cromatografia líquida de alta eficiência

I – corrente

I_p – corrente de pico

LD – limite de detecção

LQ – limite de quantificação

PAA – do inglês, *Polycyclic Aromatic Amine* – amina policíclica aromática

r – coeficiente de correlação linear ou coeficiente de correlação de Pearson

UV – ultravioleta

Vis – visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1. Considerações iniciais.....	13
1.2. Corantes.....	14
1.2.1. Azo corantes.....	14
1.2.2. 2-Naftilamina.....	15
1.3. Técnicas de análise aplicadas à determinação de aminas aromáticas	17
1.4. Voltametria	20
1.4.1. Voltametria Cíclica	20
1.4.2. Voltametria de Pulso Diferencial.....	23
1.5. Diamante dopado com boro	25
2. OBJETIVO	28
3. PARTE EXPERIMENTAL	29
3.1. Instrumentação	29
3.1.1. Detecção eletroquímica	29
3.1.2. Eletrodo de trabalho, referência e auxiliar	29
3.1.3. Célula eletroquímica	30
3.2. Soluções, reagentes e preparo de amostras	31
3.3. Parâmetros analíticos empregados.....	32
3.3.1. Limite de detecção.....	32
3.3.2. Precisão.....	32
3.3.3. Limite de quantificação	33
3.3.4. Recuperação	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
4.1. Comportamento eletroquímico da 2NAF em eletrodo de BDD	34
4.1.1. Ativação anódica	34
4.1.2. Ativação catódica.....	37
4.2. Otimização dos parâmetros de voltametria de pulso diferencial	40

4.2.1. Amplitude do pulso	40
4.2.2. Tempo de modulação	41
4.2.3. Incremento de potencial.....	43
4.3. Parâmetros de desempenho	45
4.3.1. Faixa linear	45
4.3.2. Repetibilidade	46
4.5. Aplicação em amostras	47
4.5.1. Perfume	47
5. CONCLUSÕES.....	51
6. REFERÊNCIAS	52

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações iniciais

Os corantes estão presentes em nosso cotidiano e são utilizados em diversas áreas, como na indústria têxtil, farmacêutica, alimentícia, cosméticos, entre outras. Muitos destes corantes possuem aminas aromáticas policíclicas (PAA) como intermediário da sua produção. Um dos compostos mais conhecido desta classe é a 2-naftilamina (2NAF), um precursor de corante bastante utilizado na primeira metade do século XX (OLFERT; FELKNOR; DELCLOS, 2017; ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Estudos realizados com PAA evidenciam sua relação com o câncer de bexiga, sendo a única classe de compostos que esta associação foi claramente definida (BOYLAND; DUKES; GROVER, 1963; CARDOSO, 2011; GEORGE; LEE, 2010; IARC, 2012b). Atualmente, a 2NAF é um dos carcinogênicos melhor estabelecidos, classificado como Grupo 1 (cancerígeno a humanos) pela IARC – *International Agency for Research on Cancer*.

Por sua identificação ser de grande importância, diversas técnicas têm sido utilizadas no controle da 2NAF nas mais diversas matrizes, destacam-se: a espectrofotometria, a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) ou a cromatografia gasosa (GC) acopladas com espectrômetro de massa (MS), eletroforese capilar e outros (GRIMMER *et al.*, 2000; KLASSEN, 2012; NIOSH, 1994).

Apesar destas técnicas apresentarem bons resultados analíticos, elas normalmente requerem longas etapas de preparo de amostra e instrumentação com elevado custo de aquisição. Por outro lado, técnicas voltamétricas têm sido utilizadas na determinação de moléculas orgânicas por seu baixo custo, rápida análise e portabilidade – quando comparado às técnicas citadas anteriormente (PECKOVÁ; MUSILOVÁ; BAREK, 2009). Porém, poucos estudos se dedicaram a determinação voltamétrica ou potenciométrica da 2NAF (GEORGE; LEE, 2010; WANG *et al.*, 1996; ZAVÁZALOVÁ *et al.*, 2013; ZHU; YI; HAN; LIU; *et al.*, 2014; ZIMA; DEJMKOVA; BAREK, 2007).

1.2. Corantes

Substâncias com propriedade coloríferas são usadas desde a antiguidade. Estes corantes eram derivados de plantas, animais e minerais, e são chamados de corantes naturais. Desde 1856, os corantes naturais passaram a ser substituídos por corantes artificiais, quando William Perkin sintetizou, através da oxidação da anilina, o primeiro corante, chamado de malva ou malveína (CLARK, 2006; ZANONI; YAMANAKA, 2016).

A preferência pelos corantes sintéticos se deve ao seu menor custo de produção e ainda possuir propriedades físicas melhores como maior fixação, pureza e variedade de cor. Atualmente, a produção de corantes corresponde a milhões de toneladas por ano, movimentando um mercado de cerca de US\$ 7,7 bilhões, em que China e Índia são responsáveis por aproximadamente 80% dos corantes disponíveis comercialmente (LIZIER, THIAGO MESCOLOTO, 2009; ZANONI; YAMANAKA, 2016).

A cor é uma característica física da matéria, que absorve e reflete radiação visível. A coloração de cada corante depende da estrutura química e consequentemente da distribuição eletrônica deste composto. Considera-se que há três partes funcionais na molécula de corante: o cromóforo, que é estrutura responsável pela coloração e possui absorção na região do UV e do espectro visível, com um ou mais ligações insaturadas; o auxocromo, que doa elétrons à estrutura, deslocando as bandas de absorção; e os antiauxocromos, que são receptores de elétrons e também deslocam as bandas de absorção. O conjunto destas três partes é conhecido como cromogênio (CÂMARA, 2017; ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Há diversas formas de classificar um corante, porém a mais indicada é por sua estrutura. Corantes indigoides, corantes antraquinona e corantes azo, são exemplos deste tipo de classificação (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

1.2.1. Azo corantes

Os corantes azo são a classe mais importante dos corantes sintéticos, responsáveis por mais de 65% dos corantes disponíveis comercialmente. Eles são usados em tecidos, cosméticos, alimentos, entre outros. Atualmente eles somam mais de três mil tipos de corantes. Estes corantes são caracterizados pela presença do

grupo azo (-N=N-) e geralmente estão ligados a grupos aromáticos como benzeno ou naftaleno (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

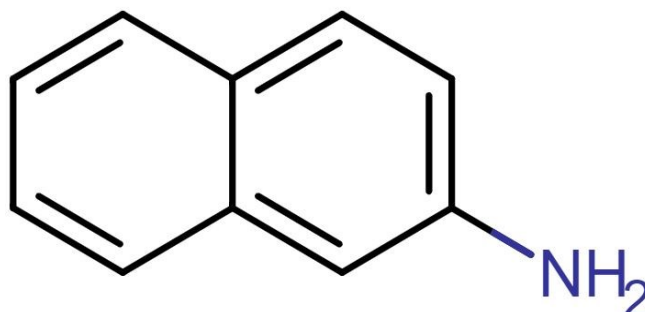
A grande vantagem deste grupo se encontra em sua fácil síntese via diazotização, acompanhado de uma ampla faixa de cores, que podem ser exploradas pelas indústrias, e uma boa resistência a à exposição luminosa. Porém, cada vez mais a literatura especializada tem mostrado que a degradação desta classe de corantes tende a formar diversas aminas aromáticas, como a benzidina, 4-aminobifenil, 2NAF, entre outras. Muitas destas aminas, com destaque para a 2NAF, são substâncias conhecidas pela sua ação carcinogênica (KLASSEN, 2012; ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Por estes compostos fazerem parte do processo produtivo de alguns destes corantes, eles também podem estar presentes na forma de impurezas, como resíduos do processo produtivo (KLASSEN, 2012). Por tanto, devido à sua toxicidade, há uma tendência mundial de evitar o seu uso (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

1.2.2. 2-Naftilamina

A 2-naftilamina é uma amina aromática policíclica e apresenta 2 anéis aromáticos, conforme a Figura 1, também conhecida como beta-naftilamina ou 2-aminonaftaleno. Este composto, segundo IARC, (2012b), já foi usado como “intermediário na produção de azo corantes, como antioxidante na produção de borracha e na produção de 2-cloronaftaleno”.

Figura 1 – Formula estrutural da 2NAF



FONTE: Retirado de Chemicalize.org

A 2NAF é um dos intermediários para a produção de azo corantes mais antigos, e foi empregada em larga escala durante o início do século XX. Neste período, a maior

exposição a 2NAF ocorria dentro das fábricas de corantes. Trabalhadores eram expostos não apenas aos corantes resultantes das reações de diazotização da 2NAF, mas também por contato direto com este composto (OLFERT; FELKNOR; DELCLOS, 2017). Logo se tornou evidente o aumento nos casos de câncer de bexiga nestes trabalhadores. Anos depois, diversos estudos indicaram a 2NAF como cancerígena (BOYLAND; DUKES; GROVER, 1963; IARC, 2012a). Atualmente classificada como Grupo 1 pela IARC. A fenil-beta-naftilamina tem sido usado como um substituto, porém, parte deste composto é metabolizado no corpo para 2NAF (IARC, 2012a).

Por vias não ocupacionais, a fumaça do cigarro é a principal forma de exposição (OLFERT; FELKNOR; DELCLOS, 2017). Estima-se que pessoas que fumam possuem um risco de duas a quatro vezes maior de desenvolver câncer de bexiga (GRIMMER *et al.*, 2000; OLFERT; FELKNOR; DELCLOS, 2017). Porém, outras fontes também são possíveis, como alimentos, tecidos, combustíveis fósseis, tinta de cabelo, entre outros (CÂMARA, 2017; KLASSEN, 2012; LIZIER, THIAGO MESCOLOTO, 2009; OLFERT; FELKNOR; DELCLOS, 2017).

A legislação trabalhista brasileira, por meio da Norma Regulamentadora 15 – NR 15 – anexo 13, estabelece uma série de limites de exposição a substâncias relacionadas a doenças ocupacionais como silicatos, asbesto, mercúrio entre outros. Porém, não há limites seguros para substâncias cancerígenas. A 2NAF é uma das quatro substâncias em que a exposição ou contato não é permitido por qualquer via (SSST, 1978).

A ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, pela RDC Nº 83 de 2016, dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre lista de substâncias que não podem ser utilizadas em produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes e proíbe a utilização de substâncias classificadas como categoria 1 pela IARC, entre elas a 2NAF.

Nos Estados Unidos, a 2NAF é regulamentada pela OSHA – do inglês, *Occupational Safety and Health Administration* – e sua exposição é rigorosamente controlada. Na União Europeia, a sua produção e uso é proibido desde 1998, na Itália desde 1960, no Reino Unido desde 1952 e na Suíça desde 1938 (IARC, 2012a; OLFERT; FELKNOR; DELCLOS, 2017). No Japão, a produção e uso de corantes contendo 2NAF é proibido desde 1972 e a incidência de câncer de bexiga têm caído desde então (OLFERT; FELKNOR; DELCLOS, 2017).

1.3. Técnicas de análise aplicadas à determinação de aminas aromáticas

Por se tratar de compostos conhecidos pelos seus efeitos carcinogênicos ao ser humano, diversos estudos se dedicaram à determinação da 2NAF e/ou outras PAA nos mais diversos meios. A exposição via aérea, através da fumaça do cigarro e da combustão do diesel, é motivo de grande preocupação (OLFERT; FELKNOR; DELCLOS, 2017).

O NIOSH – *National Institute for Occupational Safety* – disponibiliza um método para determinar 2-naftilamina e 1-naftilamina no ar. As amostras de ar passam por um filtro com sorvente sólido (fibra de vidro com sílica gel – 100 mg/50 mg). Em seguida, as amostras adsorvidas são levadas para um tubo de ensaio, onde receberão 0,5 mL do eluente. A amostra preparada será então submetida a análise por GC com detector de ionização em chama (FID) (NIOSH, 1994).

TOMKINS; HO (1982) propõem a determinação de 2NAF e outras PAA em amostras de combustíveis fósseis. As amostras são submetidas a um procedimento de extração ácida e purificação por cromatografia em gel. Em seguida, é realizada a derivatização das aminas com anidrido trifluoroacético e os produtos são determinados por GC-MS.

G. et al. (2000) realizaram a determinação de 2NAF e outras PAA em amostras de urina de 48 pessoas fumantes e não fumantes na Alemanha. d₇-2-NAF foi utilizado como padrão interno. As amostras de urina passaram por processos de extração, separando as aminas aromáticas, e então foram submetidas a acilação com pentafluoropropionil-imidazol (PFPI) e purificação por cromatografia em Florisil. As aminas aciladas e purificadas foram então analisadas por GC-MS.

NIU et al. (2018) analisou amostras de urina de três voluntários: dois fumantes e um não fumante. A d₇-2-NAF também foi usada como padrão interno e a extração das amostras foi realizada por fibra de microextração em fase sólida revestida com uma estrutura orgânica porosa bidimensional, não sendo necessário a etapa de derivatização. A 1 e 2-naftilamina foram determinadas por GC-MS/MS.

Os azo corantes têm recebido uma atenção especial nos últimos anos devido a possibilidade destes corantes formarem aminas aromáticas. O contato da suor da pele com produtos têxteis tingidos por azo corantes pode ocasionar a quebra reductiva da ligação azo, originando aminas cancerígenas que são absorvidas pelo corpo (BRÜSCHWEILER; MERLOT, 2017; TANG; LO; KAN, 2018).

A União Europeia classifica a 2NAF e outras 21 aminas aromáticas como potenciais carcinogênicos e por isto são banidos os azo corantes têxteis que, quando reduzidos, liberam estas aminas em concentrações maiores que 30 mg/kg (para cada amina aromática). O método definido pela diretiva de 2002/61/EC (EN 14362-1 e EN 14362-2) estabelecem que as amostras têxteis devem ser extraídas com um solvente apropriado em refluxo. O produto desta extração é tratado com metanol e tampão citrato em um banho ultrassônico. Em seguida, é realizada a clivagem redutiva dos azo corantes com a presença de ditionito de sódio e então levado à extração líquido-líquido utilizando colunas de terra diatomácea. O extrato obtido será então submetido a análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS) (PICCININI; SENALDI; BURIOVA, 2008).

Técnicas analíticas alternativas também são usadas, como cromatografia de alta eficiência com detecção por ultravioleta (HPLC-UV), espectrometria de massa em tandem (HPLC-MS/MS) ou detector de arranjo de diodo (HPLC-DAD) (AHLSTRÖM; BJÖRKLUND; MATHIASSEN, 2005; ANESE; GIOVANNI; GIUSEPPE, 2014; KÄMPFER *et al.*, 2019; SPARR ESKILSSON; DAVIDSSON; MATHIASSEN, 2002; SUTTHIVAIYAKIT *et al.*, 2005). Formas alternativas à extração líquido-líquido já foram adotadas com sucesso, como a microextração em fase sólida (SPME), extração assistida por micro-ondas (MAE) e a extração com fluido supercrítico (SFE) (AHLSTRÖM; BJÖRKLUND; MATHIASSEN, 2005; CIONI *et al.*, 1999; SPARR ESKILSSON; DAVIDSSON; MATHIASSEN, 2002).

KÄMPFER *et al.* (2019) determinou 58 aminas aromáticas, dentre elas a 2NAF e as outras 21 aminas regulamentadas pela legislação europeia, em roupas de tecido têxtil. O tempo de preparo de amostra foi reduzido, eliminando a etapa de extração com a coluna de terra diatomácea, através da diluição dos extratos após a clivagem redutiva e a análise por HPLC-MS/MS.

SÁNCHEZ *et al.* (2014) analisou três amostras de tecido de algodão e propôs duas diferentes formas de extração à diretiva europeia (EN 14362-1 e EN 14362-2): a microextração por sorvente empacotado (MEPS) e a extração líquido-líquido assistida por salting-out (SALLE). Ambas as extrações eliminaram a etapa de extração com a coluna de terra diatomácea, sendo que a extração por SALLE foi a mais rápida, levando apenas 7 minutos, contra os 22 minutos despendidos na MEPS. A análise foi realizada por GC-MS.

A exposição às aminas aromáticas também pode se dar pela contaminação da biota aquática através do despejo de resíduos industriais, ou pela contaminação dos diversos produtos comerciais que utilizam azo corantes em sua composição, como tinturas de cabelo, alimentos, tecidos têxteis, couro, entre outros (AHLSTRÖM; BJÖRKLUND; MATHIASSEN, 2005; CHEQUER *et al.*, 2011; KÄMPFER *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2010; LIZIER, T. MESCOLOTO; ZANONI, 2012).

Normalmente a determinação de aminas aromáticas em amostras ambientais é realizada por técnicas cromatográficas associadas à diversas técnicas de detecção como a espectrometria de massa e a detecção amperométrica (LI *et al.*, 2010; ÖZKAN *et al.*, 2019; ZAVÁZALOVÁ *et al.*, 2013; ZHU; YI; HAN; LIU; *et al.*, 2014; ZIMA; DEJMKOVA; BAREK, 2007). A GC têm sido reportado como a melhor técnica para determinação de níveis traços de aminas aromáticas em água. Porém, geralmente é necessário uma etapa de derivatização para melhorar as condições da cromatografia gasosa, devida a polaridade das aminas (LI *et al.*, 2010).

A eletroforese capilar e a microchip tem se apresentado como uma boa alternativa às técnicas cromatográficas na determinação de aminas aromáticas, sendo uma ferramenta rápida e eficiente, e diversos métodos analítico têm sido reportados (SHIN *et al.*, 2004; SUN *et al.*, 2009; YE; HUANG, 2007).

SHIN *et al.* (2004) utilizaram a técnica de eletroforese capilar em microchips (MCE) e detecção amperométrica por eletrodo de BDD na determinação de 2NAF e outras quatro aminas aromáticas. Os resultados foram comparados com eletrodos convencionais: o eletrodo de carbono vítreo e eletrodo impresso de carbono. Estes eletrodos apresentaram um alto grau de passivação e uma baixa sensibilidade para cada amina. O BDD obteve um baixo ruído, alta resolução de pico com alta sensibilidade e melhor resistência contra passivação.

Alguns métodos analíticos que utilizam a voltametria dispensam a utilização de técnicas de separação em amostras de água de rio (WANG *et al.*, 1996; ZAVAZALOVA *et al.*, 2015; ZHU; YI; HAN; WANG; *et al.*, 2014).

WANG *et al.* (1996) determinaram 2NAF e cinco aminas aromáticas utilizando redissolução potenciométrica e empregando eletrodo de pasta de carbono modificado com DNA. O método foi aplicado com sucesso em amostras de água de rio e águas subterrâneas.

ZAVAZALOVA *et al.* (2015) compararam a performance analítica do eletrodo de carbono vítreo e do eletrodo de BDD com a do eletrodo de carbono vítreo modificado

com Nafion na determinação da 2-naftilamina e 1-naftilamina. O eletrodo de carbono vítreo modificado com Nafion apresentou maior sensibilidade e o menor limite de detecção utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial. O método utilizando este eletrodo foi aplicado em amostras de água de rio para a determinação simultânea de 1 e 2-naftilamina, obtendo resultados analíticos satisfatórios.

1.4. Voltametria

A voltametria constitui um conjunto de técnicas eletroanalíticas, sendo uma ferramenta analítica poderosa que têm ganhado espaço nas mais diversas áreas do conhecimento, como a química ambiental, físico-química, bioquímica, medicina, entre outras (LU *et al.*, 2018; MATEO *et al.*, 2018; MCALLISTER *et al.*, 2019; TABRIZI *et al.*, 2019).

As técnicas eletroanalíticas se caracterizam por explorar as propriedades elétricas de um analito, estabelecendo relações entre as medidas elétricas de um sistema (resistência, corrente, potencial, entre outras) e alguns parâmetros químicos, fornecendo informações qualitativas, como a termodinâmica de processos redox, e quantitativas, como a relação destes sinais com a concentração do analito (WANG, 2006).

Na voltametria, a corrente elétrica é medida em função de um potencial que polariza um eletrodo de trabalho. O potencial no eletrodo de trabalho varia de forma sistemática com o tempo, obedecendo uma função pré-determinada, enquanto se realiza a medida da corrente. A forma que este potencial se comporta e a maneira que a corrente é medida determinará a técnica voltamétrica usada. (SKOOG; WEST; HOLLER, 2005).

Há, por tanto, um grande número de técnicas voltamétricas que exploram as mais diversas particularidades de um processo de oxidação e redução, a se destacar: a voltametria cíclica, polarografia, voltametria de onda quadrada e a voltametria de pulso diferencial.

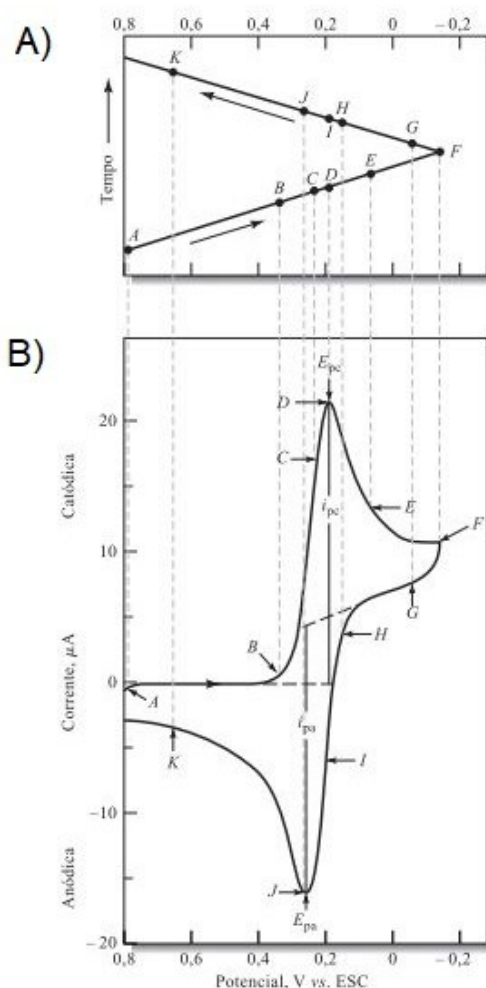
1.4.1. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (CV) se destaca por fornecer de forma rápida uma grande quantidade de informações sobre o sistema em estudo, como a termodinâmica de processos redox, o mecanismo de reações heterogêneas de transferência de elétrons

e análises de reações eletroquímicas acopladas ou processos de adsorção. Por esta razão a CV é a técnica voltamétrica mais usada para se obter informações qualitativas, sendo, geralmente, o primeiro experimento realizado em um estudo eletroanalítico (BROWNSON; BANKS, 2014; WANG, 2006).

Na CV o potencial é aplicado na forma de um triângulo, produzindo uma varredura em um sentido direto e depois em um sentido inverso, enquanto a corrente é medida, como é mostrado na Figura 2-A. Este processo constitui um ciclo da CV, ilustrado na Figura 2-B. Em um estudo, pode-se usar meio ciclo, um ciclo inteiro ou diversos ciclos (WANG, 2006).

Figura 2 – (A) potencial aplicado em relação ao tempo durante na voltametria cíclica; (B) exemplo de um voltamograma cíclico para uma reação reversível. E_{pc} e E_{pa} representam o potencial de pico catódico e anódico, respectivamente. i_{pc} e i_{pa} representam a corrente de pico catódica e anódica, respectivamente.



Fonte: Retirado de SKOOG; WEST; HOLLER (2005)

Em reações reversíveis a 25 °C, o módulo da diferença do E_{pa} e do E_{pc} dado pela Equação 1 (SKOOG; WEST; HOLLER, 2005):

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = \frac{0,0592}{n} \quad (1)$$

Onde:

ΔE_p = diferença dos potenciais de pico

E_{pa} = potencial de pico anódico

E_{pc} = potencial de pico catódico

n = número de elétrons envolvidos na reação

Embora em velocidades de varredura menores uma reação possa parecer reversível, o aumento dessa velocidade pode levar ao acréscimo dos valores de ΔE_p . Neste caso a reação não pode ser considerada reversível (PLETCHER *et al.*, 2010; SKOOG; WEST; HOLLER, 2005).

A principal característica de um sistema irreversível é a completa falta de um pico reverso. No entanto, isto não necessariamente implica em um processo de transferência de elétrons irreversível, mas pode estar relacionado com um processo de reação rápida. Outros testes devem ser realizados. Enquanto nos casos reversíveis o potencial de pico independe da velocidade de varredura, para os casos irreversíveis, o potencial de pico varia de acordo com o logaritmo da velocidade de varredura (PLETCHER *et al.*, 2010; SKOOG; WEST; HOLLER, 2005).

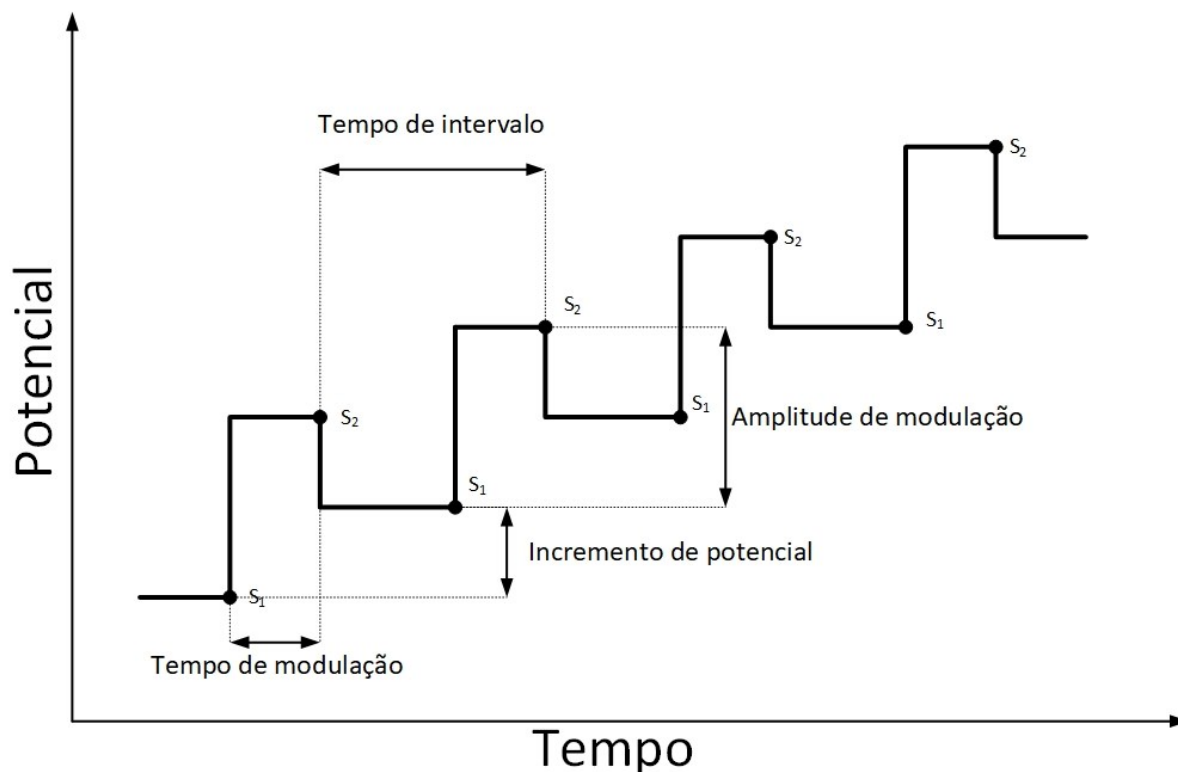
1.4.2. Voltametria de Pulso Diferencial

As técnicas de pulso foram responsáveis por uma incontestável melhoria nos métodos voltamétricos, superando os métodos clássicos em razão de sua maior sensibilidade, conveniência e seletividade (SKOOG; WEST; HOLLER, 2005). Nestas técnicas, pulsos de potenciais são aplicados, causando um aumento repentino do potencial no eletrodo de trabalho. Os pulsos de potencial permitem uma melhor discriminação da corrente faradaica da corrente capacitiva. A forma que estes pulsos são aplicados e a maneira que a corrente será medida irá identificar cada técnica (DE SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003; WANG, 2006).

A voltametria de pulso diferencial (DPV) é uma técnica de pulso bastante sensível e muito usada para análises quantitativas, sendo bastante útil na determinação de espécies orgânicas e inorgânicas. Nesta técnica, pulsos de igual amplitude são aplicados sobre uma rampa linear de potencial, sendo que a corrente é lida duas vezes: imediatamente antes da aplicação do pulso (S_1) e ao final do pulso (S_2), indicado na Figura 3. Estas correntes são então subtraídas, registrando-se a diferença entre elas (DE SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003; WANG, 2006).

Na Figura 3 é apresentando a forma que o potencial é aplicado no eletrodo de trabalho. O tempo de modulação corresponde à duração de um pulso. O tempo de intervalo equivale ao período de aplicação do potencial antes do pulso somado ao tempo de aplicação do pulso.

Figura 3 – Representação esquemática da aplicação de potencial em função do tempo na voltametria de pulso diferencial. A corrente é amostrada em S_1 e S_2 e a diferença entre elas é registrada.

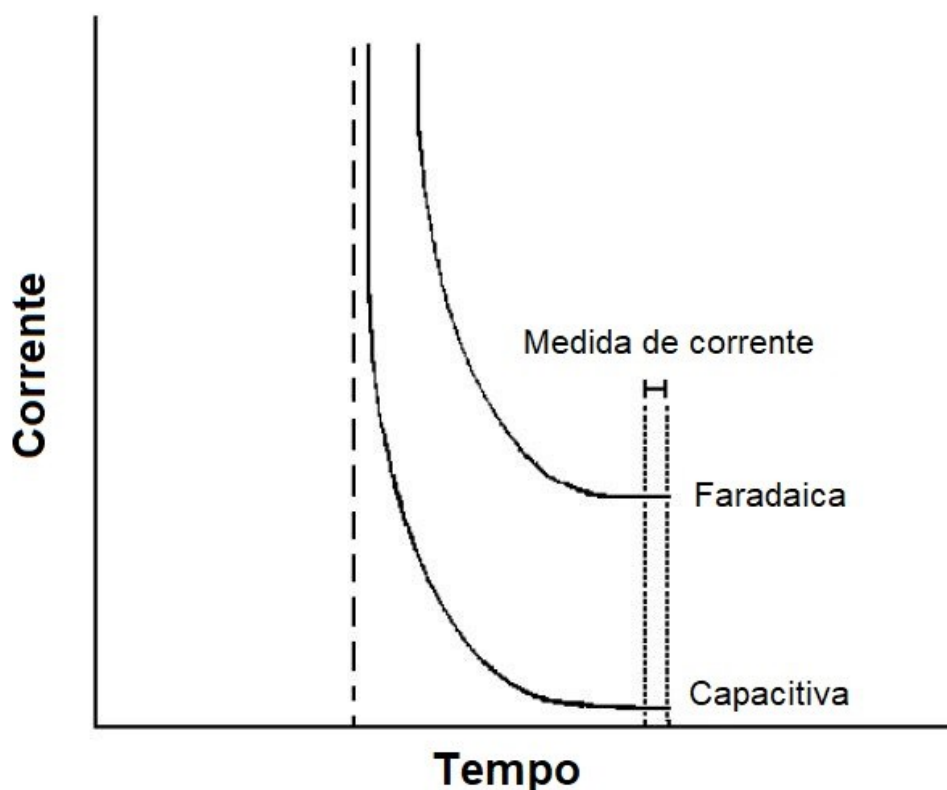


Fonte: Adaptado de METROHM AUTOLAB (2014) e SKOOG; WEST; HOLLER (2005)

A corrente antes do pulso corresponde à corrente capacitiva, que está relacionada com a carga da dupla camada e impurezas do sistema, não há relação com a concentração do analito. A corrente após o pulso corresponde a corrente faradaica e a capacitiva, sendo que a intensidade da capacitiva diminui mais rapidamente que a faradaica (ilustrado na Figura 4). Desta forma, quando as duas correntes são subtraídas, há uma compensação da corrente capacitiva, valorizando o sinal da corrente faradaica, que por sua vez é diretamente proporcional a concentração do analito (BARD; FAULKNER, 2001; BROWNSON; BANKS, 2014).

A Figura 4 apresenta a relação da corrente faradaica e a corrente capacitiva em relação ao tempo após a aplicação de um pulso de potencial.

Figura 4 – Corrente faradaica e corrente capacitiva após a aplicação de um pulso em relação ao tempo



Fonte: Adaptado de DE SOUZA; MACHADO; AVACA (2003)

Segundo DE SOUZA; MACHADO; AVACA (2003) “a corrente capacitiva é proporcional a $e^{-t/RC}$, em que t é o tempo, R a resistência da solução e C a capacitância da dupla camada, e a corrente faradaica é aproximadamente proporcional a $t^{-1/2}$ ”. O decaimento da capacitiva é muito mais rápido que a da faradaica, sendo que a corrente só é medida após este período em que a contribuição da capacitiva é minimizada.

1.5. Diamante dopado com boro

O diamante natural é uma gema valiosa e bastante admirada por sua beleza. Porém, suas propriedades como alta dureza, baixo coeficiente de fricção, alta condutividade térmica, bom isolamento elétrico, entre outros, o torna um material único, despertando um grande interesse tecnológico. Atualmente o diamante é usado

em diversos setores da indústria, porém seu uso só se tornou viável a partir do desenvolvimento do diamante sintético (MAINWOOD; NEWTON; STONEHAM, 2009).

Em 1952, William Eversole produziu o primeiro diamante sintético pelo método da deposição química a partir da fase vapor (CVD – do inglês *chemical vapor deposition*). Três anos depois, em 1955, a General Electric desenvolveu o método de crescimento a alta pressão e temperatura (HTHP – do inglês *high pressure, high temperature*). Nas décadas seguintes, houve um grande esforço para entender e melhorar o processo de crescimento do diamante, o que possibilitou a produção de filmes de diamantes, nos mais diversos tipos de substrato (DE BARROS *et al.*, 2005).

O método CVD necessita de temperatura próximo a 1270 K e baixas pressões, variando de 1.000 a 10.000 Pa. O método HTHP trabalha em condições ainda mais intensas, com temperaturas acima de 1670 K e altas pressões, em torno de 5×10^5 Pa. Atualmente o CVD é técnica mais difundida por ser econômico e permitir a deposição em diferentes substratos (DE BARROS *et al.*, 2005; XU *et al.*, 1997).

O processo de CVD ocorre pela introdução de uma fase gasosa em um reator, geralmente metano altamente diluído em hidrogênio. Esta fase gasosa é então submetida ao calor em uma região de ativação no qual serão formados o hidrogênio atômico e em seguida o radical metila, considerado o principal precursor do crescimento de diamante CVD. Estes reagentes chegam ao substrato por difusão, percorrendo uma distância previamente definida, onde será formado o filme de diamante policristalino. Os substratos mais usados são o silício, tungstênio, molibdênio, grafite, entre outros (DE BARROS *et al.*, 2005; ZHOU *et al.*, 1998).

Apesar da técnica de produção do diamante sintético ter iniciado nos anos 50, foi apenas nos anos 80 que pesquisadores japoneses e russos iniciaram o uso do diamante como eletrodo (IWAKI *et al.*, 1983; PELSKOV *et al.*, 1987). Desde então, houve um grande avanço nesta área, porém foi com o BDD que o uso deste tipo de eletrodo atingiu grande popularidade (PECKOVÁ; MUSILOVÁ; BAREK, 2009).

O filme de BDD foi iniciado em 1992 por Fujishima (PECKOVÁ; MUSILOVÁ; BAREK, 2009). Atualmente diversos estudos têm empregado com sucesso o eletrodo de BDD no desenvolvimento de métodos eletroquímicos para determinação de substâncias orgânicas e inorgânicas, aplicado em diferentes amostras (ABDULLAH; YARDIM; ŞENTÜRK, 2018; KOWALCZE; JAKUBOWSKA, 2019; OLIVEIRA, T. D. C. *et al.*, 2016; OLIVEIRA, T. DA C. *et al.*, 2018; PEREIRA *et al.*, 2016; SILVA, W. *et al.*, 2017). Este eletrodo se destaca quando comparado aos demais eletrodos a base de

carbono, apresentando uma ampla janela de potencial (aproximadamente 3V), baixa capacitância de dupla camada, baixo ruído, boa condutividade elétrica (PLESKOV, 2000; WANG, 2006).

O diamante não é um material que conduz eletricidade, apresentando um band-gap de 5 eV e resistividade de cerca de $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ (DE BARROS *et al.*, 2005; XU *et al.*, 1997). No entanto, quando dopado adequadamente, este se torna condutor. O boro é o principal dopante utilizado por apresentar menor energia de ativação como transportador de carga (0,37 eV). Esta dopagem é realizada pela introdução de um reagente contendo boro durante a deposição da fase gasosa, junto com o metano e hidrogênio. O diborano (B_2H_6) é um dos reagentes usados e por não apresentar carbono nem oxigênio em sua composição, evita a inclusão de elementos extras no reator, porém ele é altamente tóxico e explosivo. Alternativamente, são usados o trimetilborato ($\text{C}_3\text{H}_9\text{BO}_3$) e o óxido de boro (B_2O_3) que não são tóxicos, porém devem ser solubilizados em acetona ou metanol (DE BARROS *et al.*, 2005).

O nível de dopagem influencia diretamente na condutividade do filme. Níveis de dopagens com cerca de 10^{18} cm^{-3} átomos apresentam uma condutividade de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$, enquanto uma dopagem de 10^{21} cm^{-3} átomos terá uma condutividade menor que $0,01 \Omega \cdot \text{cm}$ (PLESKOV, 2002; WANG, 2006).

A superfície dos filmes de diamante apresenta terminações de hidrogênio devido a atmosfera durante o processo de produção (DE BARROS *et al.*, 2005). Isto faz com que o eletrodo apresente um caráter hidrofóbico (KRAFT, 2007). Em 1987, Pleskov *et al.* comprovou que esta superfície pode ser modificada eletroquimicamente, através de um pré-tratamento. YAGI *et al.* (1999) demonstrou que após o tratamento com plasma de oxigênio, a superfície altamente hidrofóbica do eletrodo se tornou hidrofílica. Este tipo de tratamento, assim como tratamento eletroquímico anódico, aumentam a razão atômica superficial O/C, aumentando a presença de espécies oxigenadas na superfície do eletrodo.

A partir de então, diversos estudos têm abordado os efeitos no comportamento eletroquímico do BDD e as alterações em sua superfície. Dentre eles, destacam-se o tratamento anódico e o catódico (CARVALHO; AVACA, 2010; DE BARROS *et al.*, 2005; RANA; BAIG; SALEH, 2019; TERASHIMA *et al.*, 2003).

2. OBJETIVO

Os objetivos gerais deste trabalho envolvem desenvolver um método eletroanalítico simples, rápido e de baixo custo empregando eletrodo de diamante dopado com boro como eletrodo de trabalho associado a técnica de voltametria de pulso diferencial para a determinação de 2NAF em amostras de perfume.

Objetivos específicos envolvem: (i) o estudo do comportamento eletroquímico de 2NAF em eletrodo de diamante dopado com boro, (ii) otimização dos parâmetros voltamétricos que influenciam seletividade e detectabilidade, (iii) estudo do comportamento eletroquímico de 2NAF em amostra de perfume, (iv) quantificação de 2NAF em amostra de perfume.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Instrumentação

3.1.1. Detecção eletroquímica

Nas medidas voltamétricas foi utilizado um potenciostato/galvanostato μ AUTOLAB tipo III (Eco Chemie, Utrecht, The Netherlands - Metrohm) interfaceado a um computador e controlado através do software NOVA 1.11.

3.1.2. Eletrodo de trabalho, referência e auxiliar

Neste trabalho foi utilizado um sistema de três eletrodos: auxiliar, referência e de trabalho. Um fio de platina foi usado como eletrodo auxiliar. O eletrodo de referência foi preparado no próprio laboratório através da eletrodeposição de um filme de AgCl sobre um fio de Ag pela aplicação de +0,3 V por uma hora em uma solução de HCl 0,1 M, resultando em um eletrodo de Ag/AgCl (KCl_{sat}) (PEDROTTI; ANGNES; GUTZ, 1996). Um eletrodo de diamante dopado com boro (BDD) foi usado como eletrodo de trabalho.

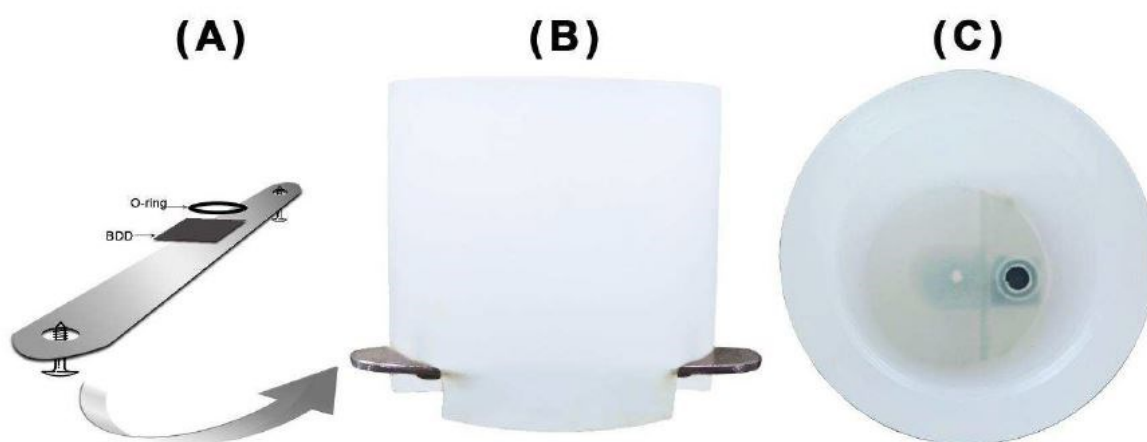
O BDD foi adquirido da NeoCoat SA e é formado por uma base de silício quadrada de 0,7 cm de largura. Esta base é coberta por um fino filme de diamante com dopagem de 7000 a 8000 ppm de boro. A limpeza e/ou ativação do eletrodo foi realizada diariamente, antecedendo as medidas eletroquímicas, e sempre que necessário o condicionamento de sua superfície.

Para esta ativação/limpeza do eletrodo foram adotados dois processos: ativação anódica e ativação catódica. Na primeira faz-se a aplicação de uma corrente positiva de 0,01 A em tampão Britton-Robinson 0,12 mol.L⁻¹ e pH 2,0, enquanto na segunda é aplicado uma corrente de mesmo módulo, porém negativa e em solução de H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹. Estes processos são similares aos descritos por TERASHIMA et al. (2003) e SALAZAR-BANDA et al. (2006). Cada procedimento tem duração de aproximadamente 15 minutos.

3.1.3. Célula eletroquímica

As medidas voltamétricas foram conduzidas em uma célula de polipropileno e volume final de 10 mL. A célula, com cavidade única, apresenta uma abertura superior e um pequeno orifício em sua base inferior. Este orifício é vedado pela inserção do eletrodo de trabalho, junto com um “O-ring”, um anel de borracha com abertura de $0,18 \text{ cm}^2$ (área geométrica do eletrodo). A base do eletrodo de BDD é colocada em contato com uma placa de metal que por sua vez é ligada aos terminais do potenciostato. Esta mesma placa é fixada à célula com o auxílio de parafusos, como representado na Figura 5. Os eletrodos auxiliar e referência são inseridos na célula por sua abertura superior. Todos os testes foram realizados em temperatura ambiente e sem a remoção do oxigênio dissolvido.

Figura 5 – (A) esquema de fixação da barra de metal, O-ring e BDD; (B) vista frontal da célula; (C) vista superior da célula com o eletrodo fixado no fundo.



Fonte: Retirado de SILVA (2017)

Para a agitação da solução foi empregado o módulo de agitação da Metrohm, dotado de um agitador magnético e uma barra magnética, que se comunica com o potenciostato. O agitador permite que seu acionamento seja manual ou controlado através do software NOVA 1.11. A velocidade de agitação é controlada manualmente.

3.2. Soluções, reagentes e preparo de amostras

Todos os reagentes empregados apresentam grau analítico e foram usados sem purificação prévia. As soluções foram preparadas em água deionizada, obtida pelo sistema de purificação Direct-Q (Millipore), apresentando resistividade igual ou superior a 18 MΩ cm. A seguir, na Tabela 1, foram listados os reagentes utilizados e suas respectivas procedências e purezas.

Tabela 1 – Reagentes e suas procedências

Reagente	Procedência	Pureza
2-Naftilamina	Sigma-Aldrich	P.A
Ácido acético	Synth	P.A
Ácido bórico	AppliChem	99,8%
Ácido fosfórico	Synth	85%
Ácido sulfúrico	Vetec	98%
Etanol	Alphatec	99,8%
Hidróxido de sódio	Panreac	98%
Metanol	ISOFAR	P.A

Para os estudos em voltametria cíclica, no qual se fez uso de 20% de metanol para garantir a solubilidade da 2NAF, a solução estoque deste composto foi preparada em metanol, com concentração de 5,0 mmol.L⁻¹. Nos demais estudos a 2NAF foi solubilizada em etanol, com concentração de 2 mmol.L⁻¹. Em ambos os casos, para o preparo das soluções realizou-se a pesagem e em seguida sua dissolução.

Para avaliar a influência do pH, utilizou-se o tampão Britton-Robinson que foi preparado pela mistura dos ácidos acético, bórico e fosfórico, cada um na concentração de 0,04 mol.L⁻¹ e, pela soma de cada componente, concentração final de 0,12 mol.L⁻¹. De forma semelhante, o tampão borato foi preparado pela dissolução do ácido bórico em água para a obtenção de uma concentração final de 0,1 mol.L⁻¹. O pH de cada tampão foi ajustado com NaOH 1,0 mol.L⁻¹.

Foi empregado uma amostra de perfume adquirida no comércio local. O perfume apresenta tonalidade clara, levemente amarela, e sua fragrância é descrita pela presença de tomilho, alecrim e um leve toque floral.

Para a análise da amostra foi realizado apenas a sua diluição em tampão borato 0,1 mol.L⁻¹ (pH 10).

3.3. Parâmetros analíticos empregados

3.3.1. Limite de detecção

Segundo ANVISA (2003), o “limite de detecção é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém não necessariamente quantificado”. O LD é calculado pela equação 1:

$$LD = \frac{3 \times DPb}{b} \quad (1)$$

Onde:

DPb = desvio padrão do branco (n=10)

b = inclinação da curva de calibração

3.3.2. Precisão

A precisão avalia a dispersão dos resultados obtidos em uma série de medidas para uma mesma amostra, podendo ser expressa como o desvio padrão relativo ou coeficiente de variação (ANVISA, 2003), calculado pela equação 2:

$$DPR (\%) = \frac{DPx}{\bar{x}} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

DPx = desvio padrão das concentrações encontradas

\bar{x} = média das concentrações encontradas

A precisão foi avaliada pela repetibilidade. Os resultados foram obtidos em um curto período de tempo com o mesmo analista e mesma instrumentação. Esta foi verificada no intervalo linear do método, avaliando concentrações baixa, média e alta, com no mínimo três réplicas cada (ANVISA, 2003).

3.3.3. Limite de quantificação

O limite de quantificação é definido por INMETRO (2007) como “a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de exatidão e precisão”, entende-se por exatidão a concordância com o valor aceito como verdadeiro, e como precisão a avaliação da dispersão dos resultados (INMETRO, 2007). Na equação 3 é demonstrado o cálculo do LQ:

$$LQ = \frac{10 \times DPb}{b} \quad (3)$$

Onde:

DPb = desvio padrão do branco (n=10)

b = inclinação da curva de calibração

3.3.4. Recuperação

Segundo ANVISA (2003), “a recuperação mede a eficiência do procedimento de extração de um método analítico dentro de um limite de variação”. A recuperação foi estimada pela adição de uma quantidade conhecida do analito (*spike*) e depois comparada com a quantidade medida pelo método. Este parâmetro é calculado pela equação 4:

$$\text{Recuperação (\%)} = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad (4)$$

Onde:

C_1 = concentração medida na amostra adicionada

C_2 = concentração medida na amostra não adicionada

C_3 = concentração adicionada

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

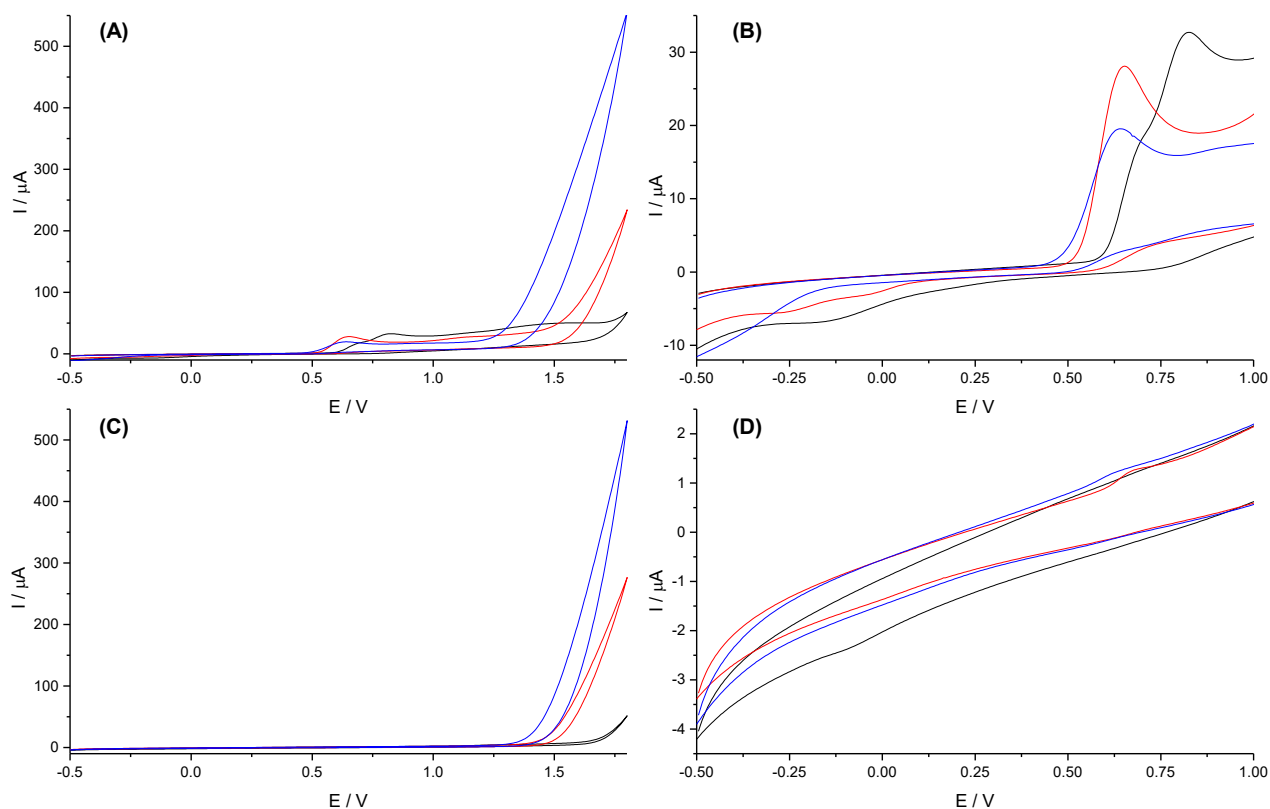
4.1. Comportamento eletroquímico da 2NAF em eletrodo de BDD

O comportamento eletroquímico da 2NAF foi investigado por voltametria cíclica do composto em eletrólito. Utilizou-se o tampão BR 0,12 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ em diferentes pHs (2 a 10). A concentração final da solução foi de 0,5 mmol.L^{-1} . Para garantir a solubilidade do composto, foi adicionado 20% de metanol à solução.

4.1.1. Ativação anódica

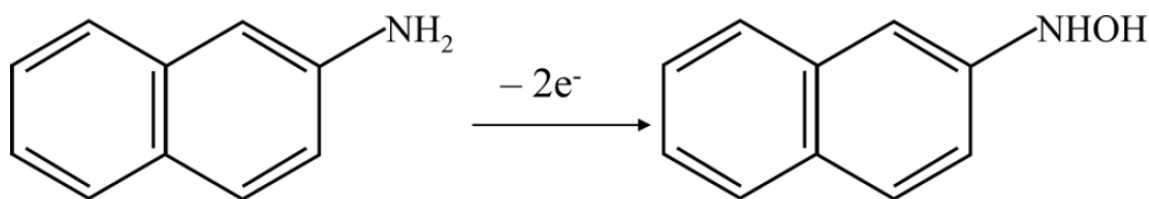
Nos voltamogramas apresentados na Figura 6, para uma ativação anódica do eletrodo, verifica-se um intenso pico em 0,63 V para pH 10; 0,65 V para pH 6; e 0,81 V para pH 2, correspondente a oxidação da 2NAF. Não foi observado picos de redução nesta faixa de potencial – ocorrem picos menores de oxidação e redução, porém distantes da oxidação da 2NAF – indicando que este processo não é reversível.

Figura 6 – (A) voltamogramas cíclicos para 0,5 mmol.L⁻¹ de 2NAF em pH 2 (—), pH 6 (—) e pH 10 (—); (B) aproximação dos voltamogramas na presença de 2NAF na região de pico do composto em estudo; (C) voltamogramas cíclicos do branco em pH 2 (—), pH 6 (—) e pH 10 (—); (D) aproximação dos voltamogramas do branco na região de pico do composto em estudo. Condições – velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹; incremento de potencial: 5 mV; janela de potencial: -0,5 a 1,8 V. Eletrólito suporte composto por tampão BR 0,12 mol.L⁻¹ com 20% de metanol. Eletrodo de trabalho: diamante dopado com boro em ativação anódica.



O processo de oxidação da 2NAF foi proposto por ZHU et al. (2014) baseando-se nos estudos de detecção eletroquímica de PAA realizado por GEORGE; LEE (2010) e nos estudos de detecção eletroquímica do nitrobenzeno de MA et al. (2012). No mecanismo simplificado, Figura 7, a 2NAF perde 2 elétrons e recebe 2 prótons, formando o 2-naftil-hidroxilamina.

Figura 7 – Mecanismo simplificado da oxidação da 2NAF.



Fonte: Retirado de ZHU et al. (2014)

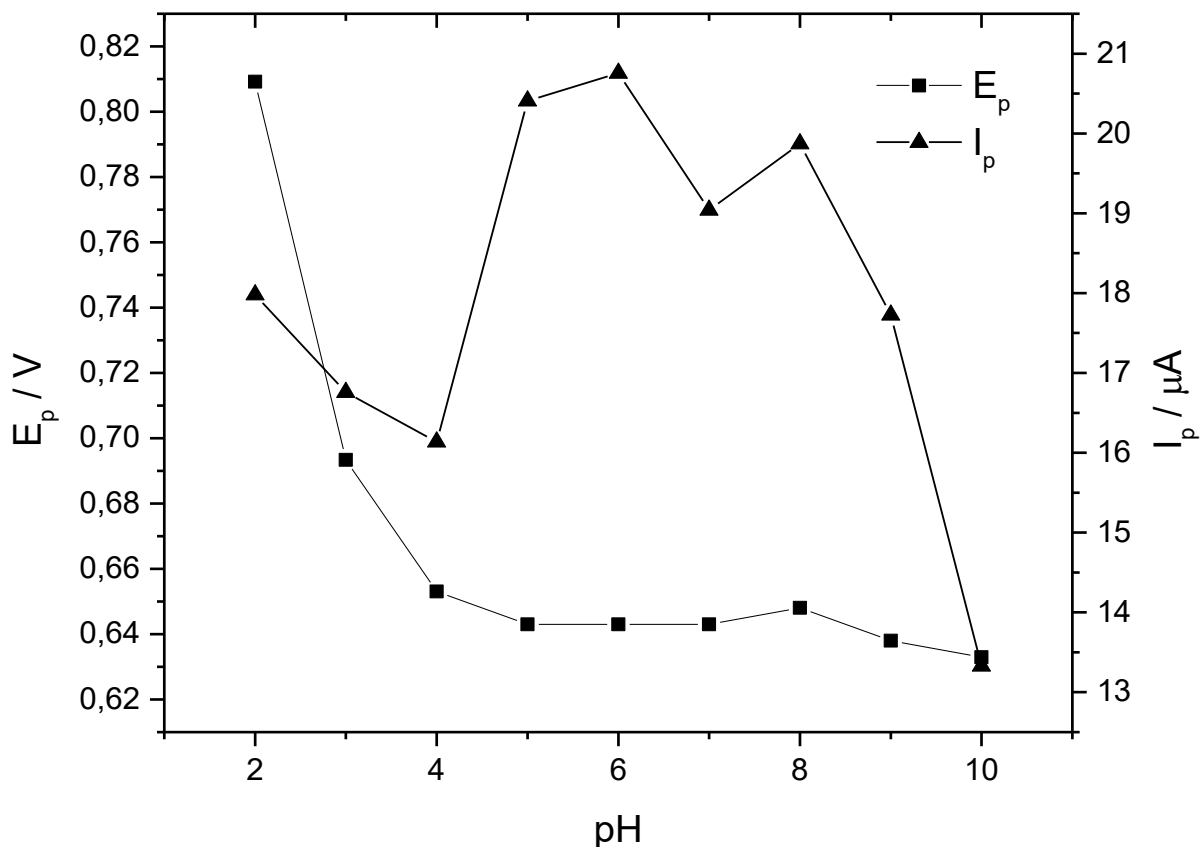
Em pH 2, a oxidação do composto parece ocorrer em duas etapas, a julgar pela presença de dois picos acoplados na região de oxidação da 2NAF. Neste pH, há uma elevada linha de base, assim como uma maior presença de picos menores.

Segundo ZAVÁZALOVÁ et al. (2013), a oxidação da 2NAF em meio ácido favorece a formação de outros compostos eletroativos, produtos desta reação. Sugere-se que estes compostos são dímeros ou polímeros da 2NAF (poliaminas) que tendem a formar filmes, passivando o eletrodo (ZAVÁZALOVÁ et al., 2013; ZHU; YI; HAN; LIU; et al., 2014). ZAVÁZALOVÁ et al. (2013) relata que em dez medidas sucessivas em DPV, a altura do pico diminuiu 80% e o potencial de pico deslocou para potenciais mais positivos.

Durante medidas sucessivas de voltametria cíclica, verificou-se que há uma menor passivação do eletrodo em meios alcalinos, o que está de acordo com o que foi reportado por ZAVÁZALOVÁ et al. (2013).

Em pH 10, meio básico, o voltamograma cíclico, quando comparado ao meio ácido, apresenta um menor ruído, porém a corrente de oxidação também é menor e em potenciais mais altos (acima de 1,4 V) há um súbito aumento de corrente. Na Figura 8 é possível compreender melhor o comportamento da oxidação da 2NAF em ativação anódica, relacionando a corrente de oxidação (I_p) e o potencial de oxidação (E_p) com o pH.

Figura 8 – Relação do pH com o E_p e o I_p para os voltamogramas cíclicos de 0.5 mmol.L^{-1} de 2-naftilamina em diferentes pHs. Condições – velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} ; incremento de potencial: 5 mV . Eletrólito suporte composto por tampão BR $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 2,0 a 10,0) com 20% de metanol. Eletrodo de trabalho: diamante dopado com boro em ativação anódica.

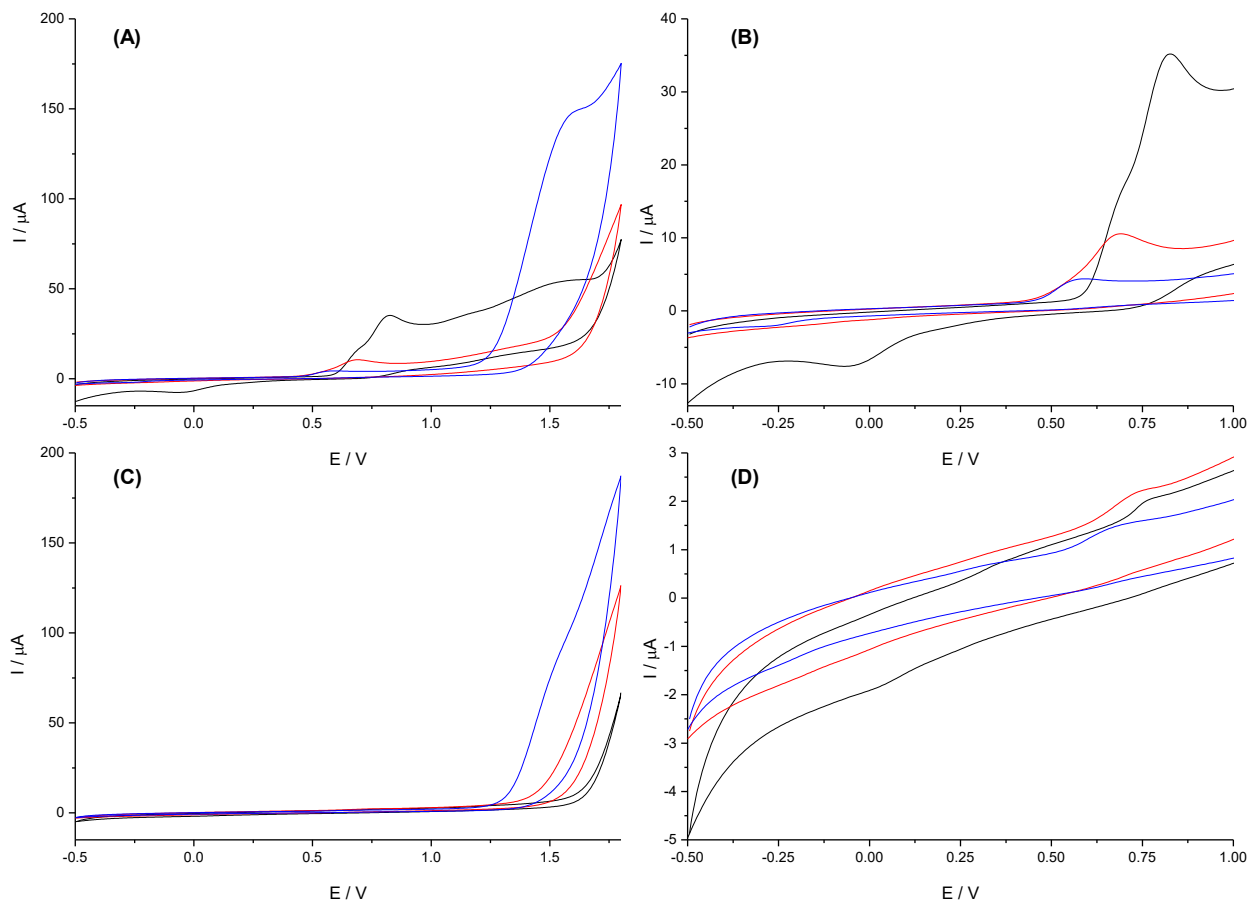


O deslocamento do E_p ocorre entre os pH 2 e 4, acompanhado de uma diminuição da corrente de oxidação. Após o pH 4 o potencial de pico de oxidação se estabiliza, permanecendo praticamente constante. Este comportamento está relacionado ao pK_a de 4,25 da 2NAF: em pH menores que 4, o átomo de nitrogênio do grupo amina está protonado, diminuindo a densidade eletrônica e assim dificultando a sua oxidação (ZAVÁZALOVÁ *et al.*, 2013).

4.1.2. Ativação catódica

Os voltamogramas cíclicos em ativação catódica foram realizados com os mesmos parâmetros da ativação anódica. Quando se compara a Figura 6 com a Figura 9, verifica-se o comportamento em cada pH é relativamente semelhante.

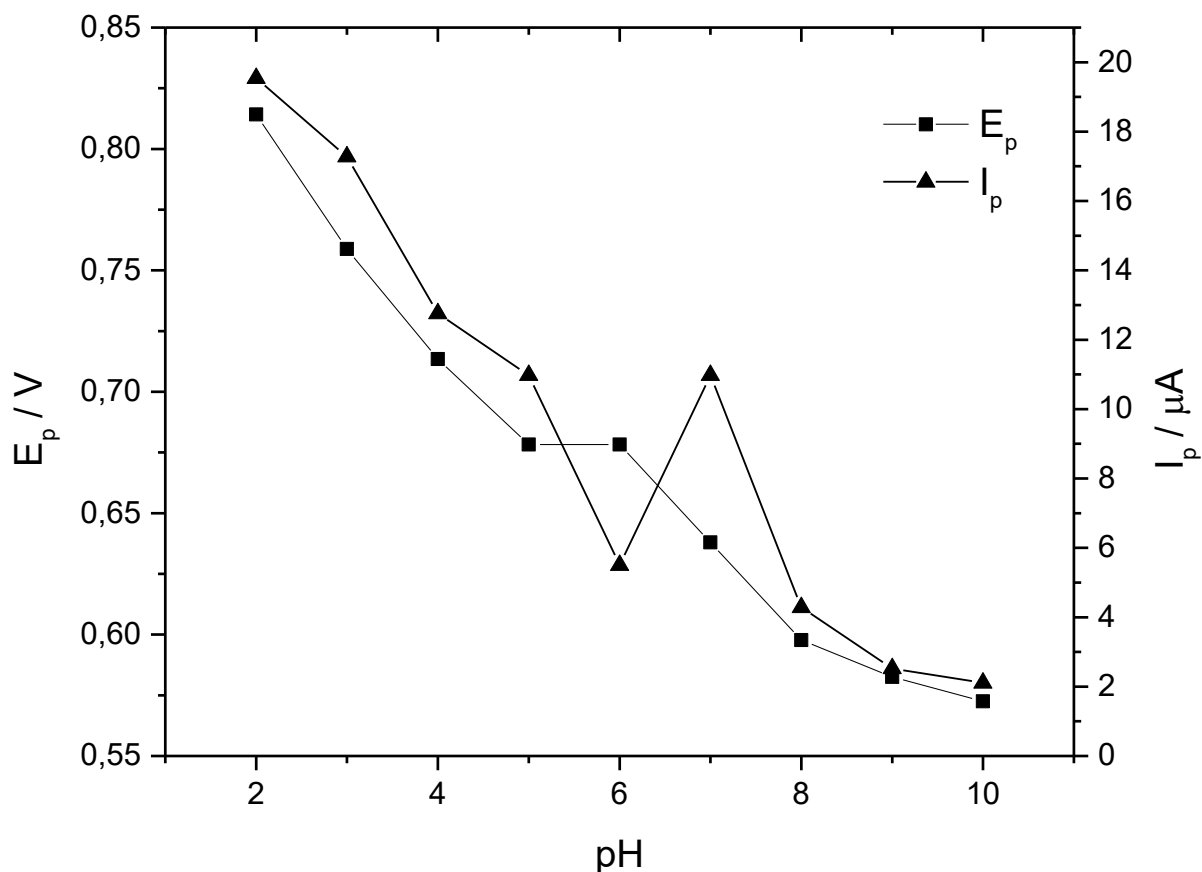
Figura 9 – (A) voltamogramas cíclicos para 0,5 mmol.L⁻¹ de 2NAF em pH 2 (—), pH 6 (—) e pH 10 (—); (B) aproximação dos voltamogramas na presença de 2NAF na região de pico do composto em estudo; (C) voltamogramas cíclicos do branco em pH 2 (—), pH 6 (—) e pH 10 (—); (D) aproximação dos voltamogramas do branco na região de pico do composto em estudo. Condições – velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹; incremento de potencial: 5 mV; janela de potencial: -0,5 a 1,8 V. Eletrólito suporte composto por tampão BR 0,12 mol.L⁻¹ com 20% de metanol. Eletrodo de trabalho: diamante dopado com boro em ativação catódica.



Em pH 2 (meio ácido), assim como em ativação anódica, há uma maior ocorrência de picos menores, relacionados a intermediários eletroativos. Analisando o comportamento dos voltamogramas em pH 6 e 10, verifica-se que há uma diminuição da linha base e apenas um pico de oxidação para a 2NAF.

No entanto, quando se compara o E_p e o I_p com o pH, Figura 10, verifica-se que há comportamentos distintos para cada ativação.

Figura 10 – Relação do pH com o E_p e o I_p para os voltamogramas cíclicos de 0.5 mmol.L^{-1} de 2-naftilamina em diferentes pHs. Condições – velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} ; incremento de potencial: 5 mV . Eletrólito suporte composto por tampão BR $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 2 a 10) com 20% de metanol. Eletrodo de trabalho: diamante dopado com boro em ativação catódica.



O potencial de oxidação é deslocado para potenciais mais negativos com o aumento do pH, e ao contrário da ativação anódica, não há uma mudança na tendência de queda do E_p após o pH 4. O I_p diminui com o aumento do pH e apresenta valores menores que os encontrados para a ativação anódica, com exceção do pH 2.

Durante as medidas voltamétricas, verificou-se que o eletrodo submetido a ativação catódica é menos suscetível à passivação, e como foi citado anteriormente, o aumento do pH desfavorece as reações de polimerização da 2NAF.

Considerando estes estudos, a condição que apresenta melhor resposta analítica é o pH 6 em ativação anódica. No entanto, para que não seja necessária uma etapa de pré tratamento a cada medida, optou-se pela condição que fornecesse menor passivação do eletrodo: ativação catódica e meio alcalino. Por tanto, apesar deste apresentar a menor corrente de pico, escolheu-se o pH 10 em ativação catódica.

4.2. Otimização dos parâmetros de voltametria de pulso diferencial

Para melhor empregar a voltametria de pulso diferencial, seus parâmetros devem ser ajustados para garantir que a resposta analítica corresponda às condições ótimas. Desta forma, foram avaliados: amplitude do pulso, tempo de modulação e o incremento de potencial. Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros estudados e selecionados na determinação da 2NAF.

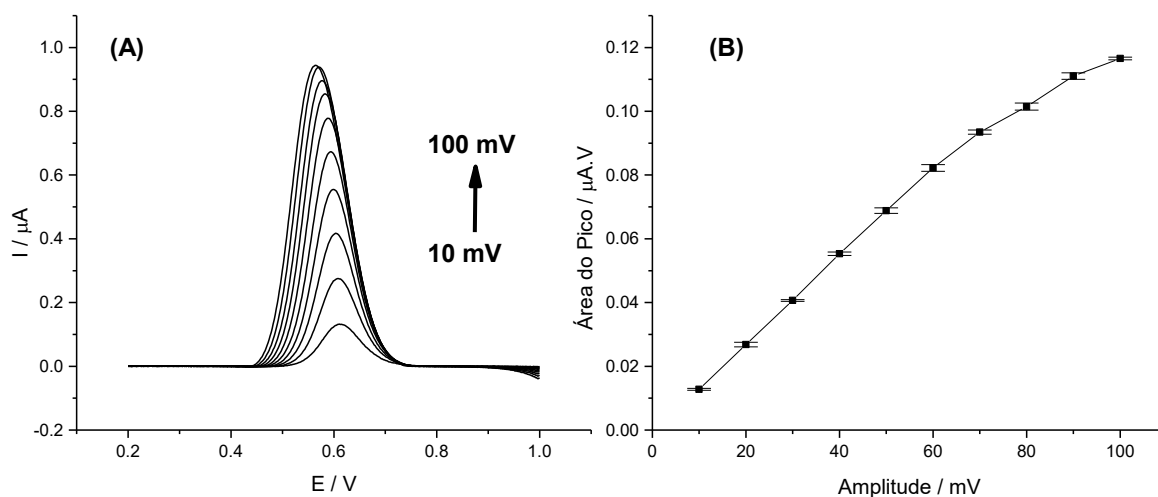
Tabela 2 – Faixa dos parâmetros avaliados e selecionados durante a otimização da técnica de voltametria de pulso diferencial

Parâmetro	Avaliados	Selecionado
Amplitude	10 a 100 mV	70 mV
Tempo de Modulação	10 a 50 ms	20 ms
Incremento de potencial	1 a 10 mV	6 mV

4.2.1. Amplitude do pulso

A amplitude é um importante parâmetro na voltametria de pulso diferencial, o seu aumento resulta em uma maior corrente de pico, que por consequência melhora a sensibilidade (ALEIXO, 2003; BARD; FAULKNER, 2001). Na Figura 11 são apresentados os voltamogramas para cada amplitude avaliada, assim como a relação desta com a área do pico.

Figura 11 – (A) voltamogramas de pulso diferencial obtidos para uma solução contendo $15 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de 2NAF em diferentes amplitudes e (B) relação da amplitude com a área do pico. Condições – amplitude: 10 a 100 mV; tempo de modulação: 25 ms; incremento de potencial: 2 mV. Eletrólito suporte composto por tampão borato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 10).



O crescimento diretamente proporcional da área do pico com a amplitude evidencia que a relação citada anteriormente é válida. Este crescimento vem acompanhado de um alargamento do pico, que diminui a resolução da técnica. Portanto, se faz necessário selecionar a amplitude que oferece uma boa sensibilidade sem prejudicar a resolução (WANG, 2006).

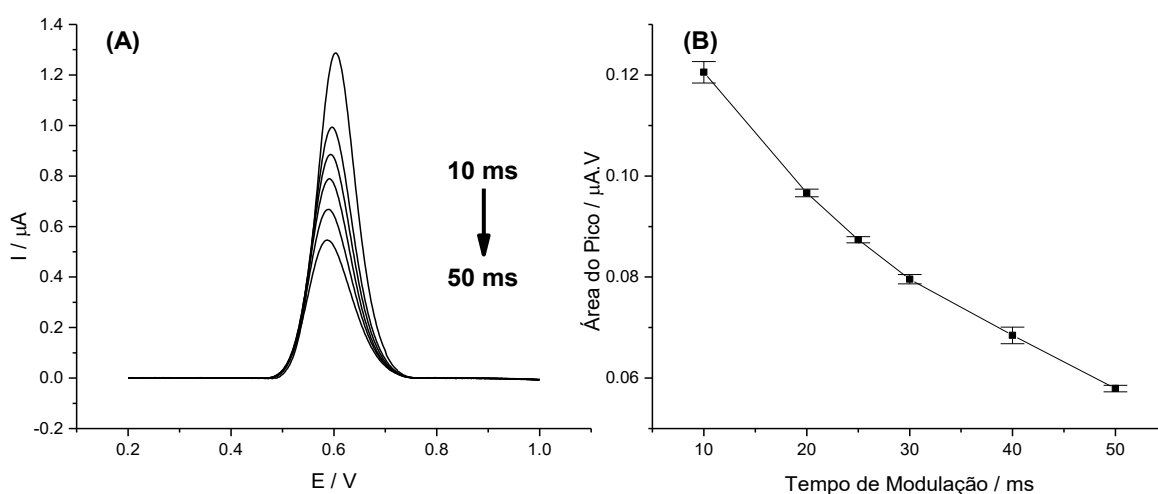
Selecionou-se a amplitude de 70 mV por observar, na Figura 11-B, que a área do pico cresce na mesma proporção até este valor. Após a amplitude de 70 mV, o ganho de sensibilidade já não é tão significativo e não compensa a perda de resolução.

4.2.2. Tempo de modulação

O tempo de modulação corresponde ao intervalo da aplicação de um pulso de potencial, as medidas de corrente são feitas imediatamente antes do início do pulso e ao final do pulso. Quanto menor for este tempo, maior serão as correntes medidas. Isto ocorre porque a corrente faradaica e a corrente capacitiva tendem a diminuir com o tempo, de forma menos e mais rapidamente, respectivamente (BROWNSON; BANKS, 2014; SKOOG; WEST; HOLLER, 2005).

Portanto, o tempo de modulação deve ser curto, porém, longo o bastante para que a corrente capacitiva diminua, evidenciando a corrente faradaica (BROWNSON; BANKS, 2014). Na Figura 12 é apresentado os voltamogramas para cada tempo de modulação avaliado e a relação deste tempo com a área de pico.

Figura 12 – (A) voltamogramas de pulso diferencial obtidos para uma solução contendo $15 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de 2NAF em diferentes tempos de modulação e (B) relação do tempo de modulação com a área do pico. Condições – amplitude: 50 mV; tempo de modulação: 10 a 50 ms; incremento de potencial: 2 mV. Eletrólito suporte composto por tampão borato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 10).



Na Figura 12-A, o voltamograma correspondente ao tempo de 10 ms apresenta maior sensibilidade em relação aos demais tempos testados. Quando comparado a área do pico de cada tempo, Figura 12-B, se faz evidente o comportamento decrescente da curva.

Apesar de ter a maior área do pico, o tempo de 10 ms também possui o maior desvio, demonstrando certa instabilidade no sinal, possivelmente causado pela corrente capacitiva. Por tanto, escolheu-se o tempo seguinte: 20 ms.

4.2.3. Incremento de potencial

O incremento de potencial se relaciona com a velocidade de varredura pela seguinte equação:

$$v = \frac{\Delta E_s}{\Delta t} \quad (5)$$

Onde:

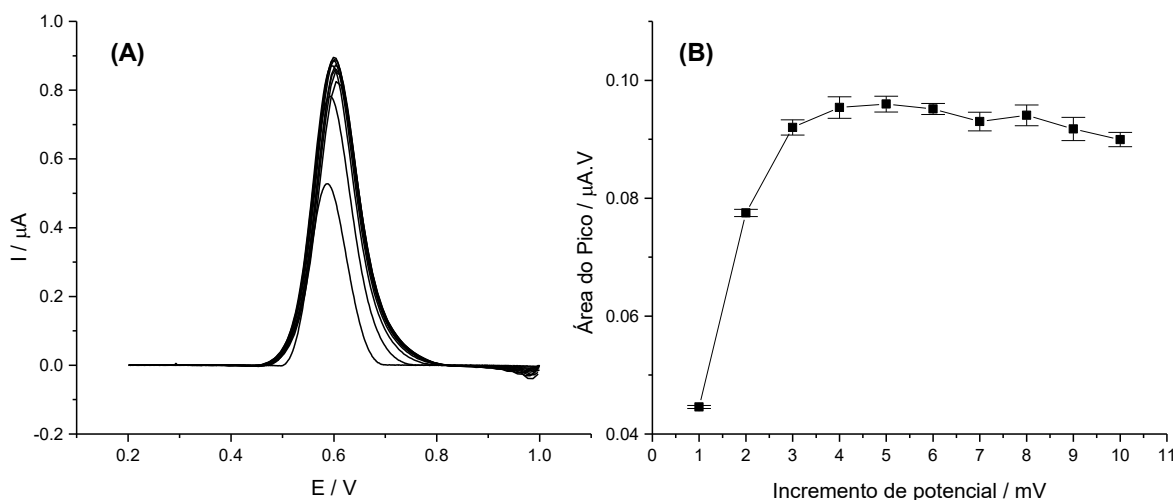
v = velocidade de varredura

ΔE_s = incremento de potencial

Δt = intervalo de tempo

Pela equação 5, a velocidade de varredura da técnica é diretamente proporcional ao incremento de potencial. Na Figura 13 são apresentados os voltamogramas para cada incremento de potencial medido e a relação deste incremento com a área do pico obtida.

Figura 13 – (A) voltamogramas de pulso diferencial obtidos para uma solução contendo $15 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de 2NAF em diferentes incrementos de potenciais e (B) relação do incremento de potencial com a área do pico. Condições – amplitude: 50 mV; tempo de modulação: 25 ms; incremento de potencial: 1 a 10 mV. Eletrólito suporte composto por tampão borato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 10).



O incremento de potencial foi avaliado de 1 a 10 mV. Como o intervalo de tempo foi mantido em 100 ms, a velocidade de varredura foi avaliada de 0,01 a 0,1 V/s.

Observa-se na Figura 13-A que muitos dos voltamogramas ficaram praticamente sobrepostos, com exceção dos incrementos de 1 e 2 mV. Na Figura 13-B é notório o crescimento da área de pico até o incremento de 3 mV. Como a área de pico foi praticamente constante a partir de 3 mV, selecionou-se o incremento de 6 mV por este apresentar o menor desvio.

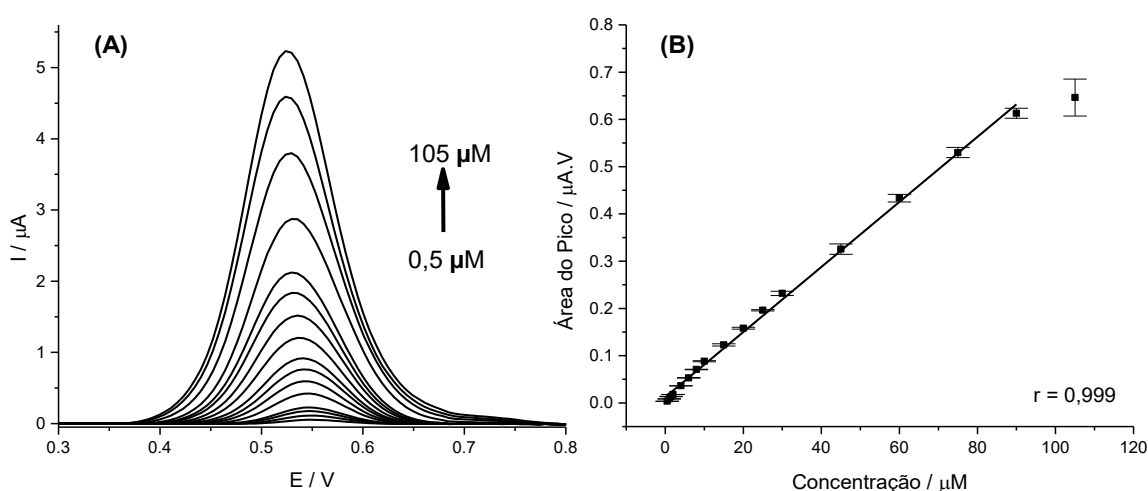
4.3. Parâmetros de desempenho

Com os parâmetros da DPV otimizados, determinou-se a faixa linear e a repetibilidade do método.

4.3.1. Faixa linear

A concentração de 2NAF foi avaliada de 0,5 a 105 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Na Figura 14 são apresentados os voltamogramas e a relação da área de pico com a concentração.

Figura 14 – (A) voltamogramas de DPV para concentrações crescentes de 2NAF (0,5 a 105 $\mu\text{mol.L}^{-1}$), e **(B)** relação da área do pico com a concentração. Condições – amplitude: 70 mV; tempo de modulação: 20 ms; incremento de potencial: 6 mV. Eletrólito suporte composto por tampão borato 0,1 mol.L⁻¹ (pH 10).



A 2NAF apresentou uma boa resposta linear, perdendo sua linearidade apenas em concentrações maiores que 90 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. A faixa linear foi definida de 0,5 a 90 $\mu\text{mol.L}^{-1}$, com o coeficiente de correlação linear de 0,999. Para este intervalo, a seguinte equação de reta foi obtida:

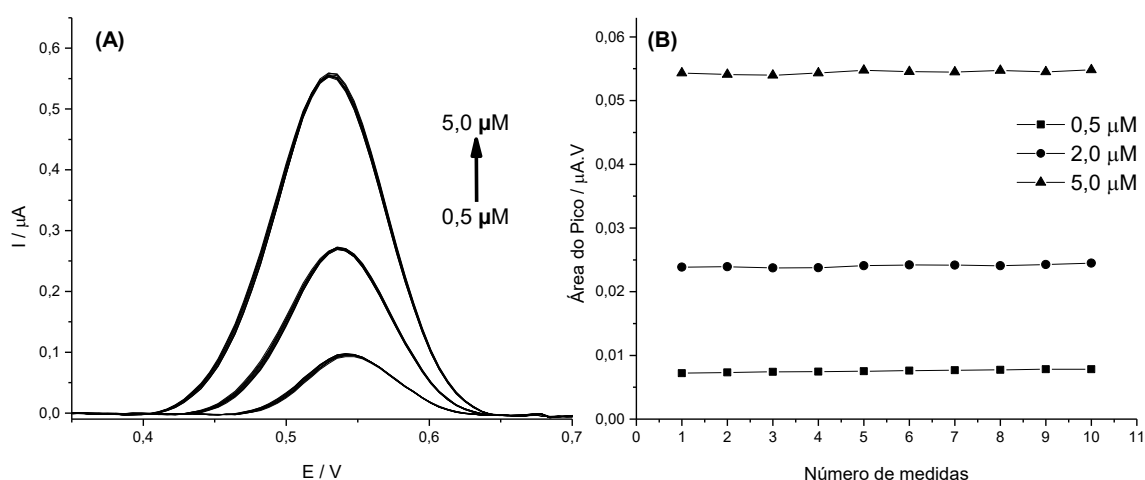
$$y = (1,23 \times 10^{-2} \pm 3,29 \times 10^{-3}) + (6,88 \times 10^{-3} \pm 8,93 \times 10^{-5}) \times [2\text{NAF}] \quad (6)$$

Utilizando a equação 1 e 3, estimou-se o limite de detecção de 11,0 nmol.L⁻¹ e o limite de quantificação de 36,7 nmol.L⁻¹, para um coeficiente angular de $6,88 \cdot 10^{-9}$ e desvio padrão do branco de $2,53 \cdot 10^{-11}$.

4.3.2. Repetibilidade

Foram realizadas sucessivas medições utilizando o mesmo equipamento com o mesmo analista. Os voltamogramas e área de pico de cada medida são mostrados na Figura 15.

Figura 15 – (A) voltamogramas de DPV das dez medidas para cada concentração e (B) relação da área de pico de cada medida nas concentrações de 0,5 a 5,0 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Condições – amplitude: 70 mV; tempo de modulação: 20 ms; incremento de potencial: 6 mV. Eletrólito suporte composto por tampão borato 0,1 mol.L^{-1} (pH 10).



Observa-se que os picos de oxidação do composto pouco se alteraram com as medidas sucessivas realizadas e os voltamogramas de cada concentração, Figura 15-A, ficaram sobrepostos com o praticamente a mesma altura e mesmo perfil. O desvio padrão relativo para as concentrações de 0,5 $\mu\text{mol.L}^{-1}$, 2,0 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ e 5,0 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ foram de 2,9%, 1,0% e 0,5%, respectivamente.

Verifica-se que as condições escolhidas foram suficientes para inviabilizar a formação de dímeros ou polímeros na superfície do eletrodo relatadas por ZAVÁZALOVÁ et al. (2013), que prejudicam a repetibilidade das medidas.

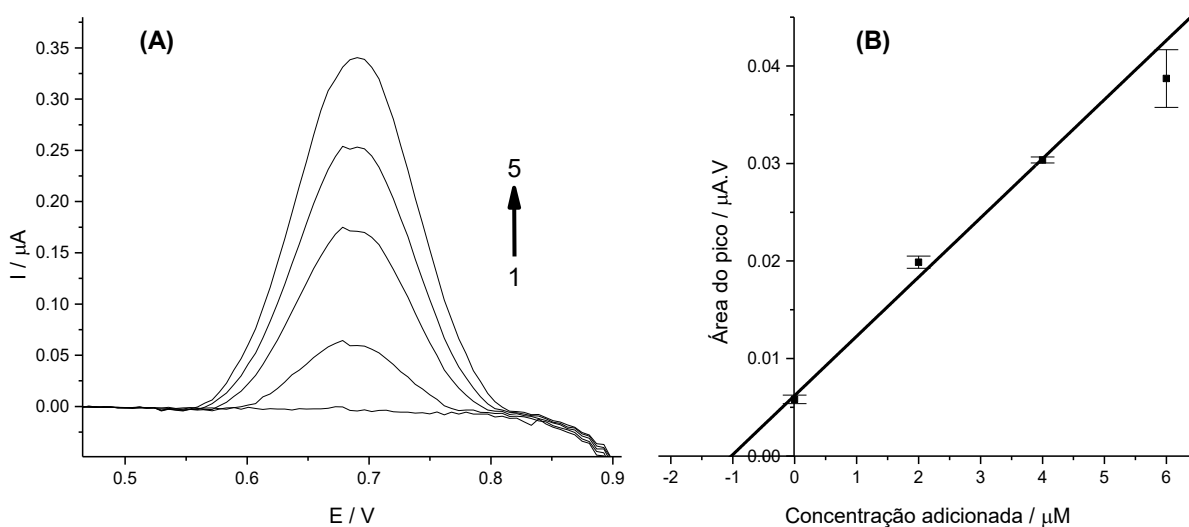
4.5. Aplicação em amostras

4.5.1. Perfume

As análises de amostras de perfume foram realizadas através da diluição direta da amostra em tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 10) e a concentração de 2NAF foi determinada pelo método de adição de padrão empregando a voltametria de pulso diferencial nos parâmetros otimizados.

A amostra de perfume foi diluída cinco vezes e não apresentou pico de oxidação para a 2NAF. Por tanto, a amostra foi dopada (fortificada) com $2,0 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de 2NAF e então foram feitas adições sucessivas de solução padrão de 2NAF sobre a amostra de perfume, como apresentado na Figura 16.

Figura 16 – (A) voltamogramas de DPV para uma amostra de perfume diluída cinco vezes: (1) amostra de perfume; (2) amostra de perfume dopada; (3) amostra de perfume dopada + $2,0 \mu\text{mol.L}^{-1}$; (4) amostra de perfume dopada + $4,0 \mu\text{mol.L}^{-1}$; (5) amostra de perfume dopada + $6,0 \mu\text{mol.L}^{-1}$. **(B)** relação da área de pico com a concentração adicionada e a curva de adição de padrão. Condições – amplitude: 70 mV; tempo de modulação: 20 ms; incremento de potencial: 6 mV. Eletrólito suporte composto por tampão borato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 10).

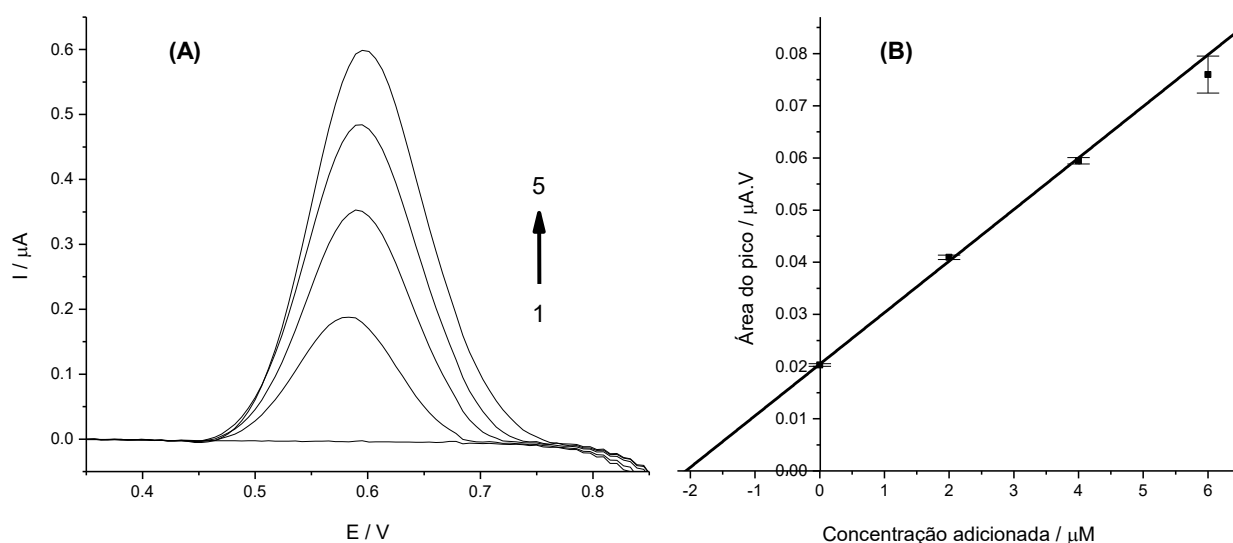


Quando comparado o voltamograma da Figura 15-A com o da Figura 16-A, observa-se que na presença do perfume o pico de oxidação foi deslocado para potenciais mais positivos: de 0,54 V para 0,68 V.

A curva de adição de padrão apresentou boa correlação linear ($r = 0,998$), porém a recuperação média foi de apenas 51,2% da 2NAF adicionada. Esta baixa

recuperação pode ter sido causada por efeito de matriz. Para minimizar este efeito, a amostra foi diluída vinte vezes, Figura 17.

Figura 17 – (A) voltamogramas de DPV para uma amostra de perfume diluída vinte vezes: (1) amostra de perfume; (2) amostra de perfume dopada; (3) amostra de perfume dopada + 2,0 $\mu\text{mol.L}^{-1}$; (4) amostra de perfume dopada + 4,0 $\mu\text{mol.L}^{-1}$; (5) amostra de perfume dopada + 6,0 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. **(B)** relação da área de pico com a concentração adicionada e a curva de adição de padrão. Condições – amplitude: 70 mV; tempo de modulação: 20 ms; incremento de potencial: 6 mV. Eletrólito suporte composto por tampão borato 0,1 mol.L⁻¹ (pH 10).



Com a maior diluição, o pico de oxidação volta para valores menos positivos: 0,58 V. Nestas condições, a curva de adição de padrão, descrita pela Equação 07 e apresentada na Figura 17-B, continuou apresentando uma boa correlação linear ($r = 0,999$) e a recuperação média foi significativamente melhorada: $102,9\% \pm 0,6\%$. Com base nestes resultados, pode-se afirmar que o método proposto não possui efeitos significativos de matriz.

$$y = (2,05 \times 10^{-2} \pm 3,95 \times 10^{-4}) + (9,89 \times 10^{-3} \pm 2,31 \times 10^{-4}) \times [2\text{NAF}] \quad (7)$$

O limite de detecção e o limite de quantificação no perfume foi de 4,60 e 15,3 nmol.L⁻¹, respectivamente, para um desvio padrão do branco de $1,51 \cdot 10^{-11}$ e coeficiente angular de $9,89 \cdot 10^{-9}$.

4.6. Comparação da proposta com trabalhos similares

Na literatura são encontrados diferentes trabalhos voltados a determinação de aminas aromáticas, sendo a 2NAF a mais estudada, devido aos seus efeitos comprovadamente cancerígenos. Os procedimentos apresentados anteriormente são baseados em sua maioria em técnicas de separação e eletroanalíticas como apresentado na Tabela 3. Estas técnicas apresentam vantagens como a possibilidade de determinação de diferentes aminas no mesmo procedimento devido a capacidade de separação de técnicas cromatográficas, como GC e HPLC. Adicionalmente a isso, estas técnicas empregam muitas vezes, sistemas de detecção altamente sofisticados como a espectrometria de massas, que aliada a técnicas de preparo de amostra e pré-concentração resultam em procedimentos com limites de detecção extremamente baixos (NIU *et al.*, 2018; SÁNCHEZ *et al.*, 2014). Apesar do procedimento desenvolvido no presente trabalho não apresentar limites de detecção comparáveis a estes, a simplicidade do tratamento da amostra (diluição) e da instrumentação empregada se destacam. Com instrumentação e preparo de amostra menos sofisticados, atingiu-se seletividade e detectabilidade adequados para a aplicação do procedimento desenvolvido em amostras de perfume.

Os procedimentos anteriormente reportados que empregam técnicas eletroanalíticas como ferramentas na determinação de 2NAF, recorreram a estratégias para melhoria de seletividade e detectabilidade, como a modificação de eletrodos por diferentes espécies (GEORGE; LEE, 2010; KORGOVA; FERANCOVA, 2002; ZHU; YI; HAN; LIU; *et al.*, 2014), os quais apresentaram características analíticas inferiores ao procedimento desenvolvido no presente trabalho com o emprego de eletrodo de diamante dopado com boro.

A precisão do procedimento desenvolvido se destaca entre os trabalhos anteriormente reportados, sendo um dos melhores valores, apesar de não empregar etapas de preparo de amostra complexas e a amostra de perfume ser uma matriz de alta complexidade devido a presença de diferentes compostos orgânicos.

Com isso, a presente proposta se mostra uma alternativa simples e precisa no monitoramento de 2NAF em amostras de perfume e com potencialidades futuras de estudos em diferentes matrizes, como cosméticos e produtos de higiene pessoal, os quais devem ser livres da presença de 2NAF.

Tabela 3 – Métodos analíticos para determinação de 2NAF.

Técnica	Amostra	LOD (nmol L⁻¹)	RSD (%)	Comentário	Ref.
GC-MS/MS	Urina	8,3 x 10 ⁻⁵	7,1	Fibra de microextração em fase sólida revestida com uma estrutura orgânica porosa bidimensional	(NIU <i>et al.</i> , 2018)
CLAE-DE	Tintura para cabelo	705	-	Uso de líquido iônico na fase móvel para separação de 16 aminas aromáticas	(LIZIER, T. MESCOLOTO; ZANONI, 2012)
GC/MS	Tecidos	5,16 x 10 ⁻⁴	2	Extração assistida por ultrassom e microextração em sorbente empacotado	(SÁNCHEZ <i>et al.</i> , 2014)
Voltametria	Água de rio	2000	4,4	Uso de eletrodo de carbono vítreo.	(ZAVAZALOVA <i>et al.</i> , 2015)
Voltametria	-	0,2 – 2,6	3 – 5	Eletrodos de pasta de carbono modificados com α , β , e γ ciclodextrinas e eletrodos impressos à base de carbono modificado com β -ciclodextrina ou ciclodextrina carboximetilada	(KORGOVA; FERANCOVA, 2002)
CLAE-AMP	Corante alimentício	60	4,5	Uso de extração em fase sólida prévia à separação cromatográfica e detecção amperométrica com eletrodo de diamante dopado com boro	(ZAVÁZALOVÁ <i>et al.</i> , 2013)
Voltametria	Água	4,5	4,28	Uso nanotubos de carbono de paredes múltiplas modificados de forma não covalente com ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico	(ZHU; YI; HAN; LIU; <i>et al.</i> , 2014)
Potenciometria	Água	1800	9,4	Eletrodo de pasta de carbono modificado por DNA	(WANG <i>et al.</i> , 1996)
Voltametria	Água	14	5,0	Uso de nanotubos de carbono de parede única e nanopartículas de ouro	(GEORGE; LEE, 2010)
CLAE-DE	Água	8,8	3,9	Detecção eletroquímica com um eletrodo de pasta de carbono	(ZIMA; DEJMKOVA; BAREK, 2007)
Voltametria	Perfume	4,6	2,9	Detecção direta após diluição da amostra	Este trabalho

5. CONCLUSÕES

O procedimento eletroanalítico aqui proposto se mostrou uma alternativa viável para a determinação de 2NAF e possui vantagens como a fácil implementação, geração de baixas quantidades de resíduos e requer etapas simples de preparo de amostras, apenas diluição.

Os resultados apresentados no presente trabalho evidenciaram a excelente performance do eletrodo de BDD diante da 2NAF, exibindo uma baixa corrente de fundo no pH de trabalho. A ativação catódica do BDD minimizou os efeitos de passivação do eletrodo, apresentando bons resultados em relação a sensibilidade e repetibilidade ($DPR < 2,9\%$). Os estudos na amostra de perfume demonstraram o baixo efeito de matriz, evidenciado pelos estudos de recuperação, os quais apresentaram valores de recuperação próximo a 100%. Estas características analíticas são comparáveis ou melhores aos procedimentos já apresentados na literatura para a determinação de 2NAF, juntamente com as vantagens já citadas acima. Apesar da técnica empregada não possibilitar a determinação multicomponente, como as técnicas cromatográficas, o procedimento proposto se mostrou uma ferramenta útil na determinação de 2NAF, a qual é a principal amina aromática a ser monitorada devido aos seus efeitos maléficos.

Apesar do sucesso na aplicação da técnica de voltametria de pulso diferencial com eletrodo de diamante dopado com boro na determinação de 2NAF em amostras de perfume, estudos futuros podem ampliar a aplicação a outros tipos de matrizes que podem conter 2NAF devido ao emprego de azo corantes, como produtos de higiene pessoal e de limpeza. Os procedimentos resultantes destes estudos podem se tornar ferramentas práticas no monitoramento de 2NAF nestes produtos, uma vez que o uso de técnicas complexas de monitoramento limita a fiscalização do uso destas substâncias.

6. REFERÊNCIAS

ABDULLAH, A. A.; YARDIM, Y.; ŞENTÜRK, Z. The performance of cathodically pretreated boron-doped diamond electrode in cationic surfactant media for enhancing the adsorptive stripping voltammetric determination of catechol-containing flavonoid quercetin in apple juice. *Talanta*, v. 187, n. April, p. 156–164, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.05.016>

AHLSTRÖM, L.-H.; BJÖRKLUND, E.; MATHIASSEN, L. Optimization of an analytical procedure for the determination of banned azo dyes in leather. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 382, n. 5, p. 1320–1327, 21 jul. 2005. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s00216-005-3240-2>>.

<https://doi.org/10.1007/s00216-005-3240-2>

ALEIXO, L. M. Voltametria : Conceitos E Técnicas. *Chemkeys*, p. 1–40, 2003. Disponível em: <<http://usuarios.upf.br/~edgardo/Disciplinas/AnaliseInstrumental/voltametria-vf.pdf>>.

<https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i3.9609>

ANESE, D.; GIOVANNI, R.; GIUSEPPE, B. Quantitative determination of 26 aromatic amines derived from banned azo dyes in textiles through the use of IC , tandem mS , and identification of some structural isomers . *Solutions for Your Analytical Business. Solutions for your analytical business* , 2014.

ANVISA. *Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos*. . [S.l: s.n.]. , 2003

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*. 2ª ed. [S.l.]: John Wiley & Sonsab, 2001.

BOYLAND, E.; DUKES, C. E.; GROVER, P. L. CARCINOGENICITY OF 2-NAPHTHYLHYDROXYLAMINE AND 2-NAPHTHYLAMINE. *British Journal of Cancer*, v. XVII, n. 1, p. 79–84, 1963.

<https://doi.org/10.1038/bjc.1963.12>

BROWNSON, D. A. C.; BANKS, C. E. *The Handbook of Graphene Electrochemistry*. [S.l: s.n.], 2014.

<https://doi.org/10.1007/978-1-4471-6428-9>

BRÜSCHWEILER, B. J.; MERLOT, C. Azo dyes in clothing textiles can be cleaved into a series of mutagenic aromatic amines which are not regulated yet. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v. 88, p. 214–226, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2017.06.012>

CÂMARA, A. M. *Corantes azo: características gerais, aplicações e toxicidade*. 2017. 60 f. UFRN - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017. Disponível em: <[https://monografias.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/5117/1/Corantesazocaracterísticas_2017_Trabalho de Conclusão de Curso](https://monografias.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/5117/1/Corantesazocaracterísticas_2017_Trabalho_de_Conclusão_de_Curso%0Ahttps://monografias.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/3131/1/Corantesartificiaisriscos_2016_Trabalho_de_Conclusão_de_Curso)>.

CARDOSO, J. C. *ELETRODOS NANOESTRUTURADOS DE TiO₂ APLICADOS NA DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE AMINAS AROMÁTICAS E DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO DE TiO₂ / Sb₂S₃ / P3HT*. 2011. UNESP - Universidade Estadual Paulista, 2011.

CARVALHO, G. R. S. A. E. DE; AVACA, L. A. On the activation and physical degradation of boron-doped diamond surfaces brought on by cathodic pretreatments. p. 1817–1827, 2010.

<https://doi.org/10.1007/s10800-010-0139-1>

CHEQUER, F. M. D. *et al.* Analyses of the genotoxic and mutagenic potential of the products formed after the biotransformation of the azo dye Disperse Red 1. *Toxicology in Vitro*, v. 25, n. 8, p. 2054–2063, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.tiv.2011.05.033>

CIONI, F. *et al.* Development of a solid phase microextraction method for detection of the use of banned azo dyes in coloured textiles and leather. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v. 13, n. 18, p. 1833–1837, 1999.

[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0231\(19990930\)13:18<1833::AID-RCM725>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0231(19990930)13:18<1833::AID-RCM725>3.0.CO;2-R)

CLARK, M. *Handbook of textile and industrial dyeing*. [S.l.]: Woodhead Publishing Limited, 2006. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978185573971050029X>>.

DE BARROS, R. DE C. M. *et al.* Filmes de diamante CVD dopado com boro. Parte I. Histórico, produção e caracterização. *Química Nova*, v. 28, n. 2, p. 317–325, 2005.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000200024>

DE SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos teóricos. *Química Nova*, v. 26, n. 1, p. 81–89, 2003.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000100015>

GEORGE, S.; LEE, H. K. Simultaneous electrochemical detection of carcinogenic polycyclic aromatic amines in environmental samples using single-walled carbon nanotube-gold nanoparticle composite. *Analytical Methods*, v. 2, n. 4, p. 326–334, 2010.
<https://doi.org/10.1039/b9ay00300b>

GRIMMER, G. *et al.* Detection of carcinogenic aromatic amines in the urine of non-smokers. *Science of the Total Environment*, v. 247, n. 1, p. 81–90, 2000.
[https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00471-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00471-4)

IARC. 2-NAPHTHYLAMINE. *IARC MONOGRAPHS*, v. 100F, p. 83–92, 2012a.

IARC. Chemical agents and related occupations. *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans / World Health Organization, International Agency for Research on Cancer*, v. 100, n. Pt F, p. 9–562, 2012b. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23189753>>.

INMETRO. *Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos*. . [S.l: s.n.], 2007

IWAKI, M. *et al.* Electrical conductivity of nitrogen and argon implanted diamond. *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research*, v. 209–210, n. PART 2, p. 1129–1133, 1983.
[https://doi.org/10.1016/0167-5087\(83\)90930-4](https://doi.org/10.1016/0167-5087(83)90930-4)

KÄMPFER, P. *et al.* Quantitative determination of 58 aromatic amines and positional isomers in textiles by high-performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1592, n. 2018, p. 71–81, maio 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.01.039>

KLASSEN, A. *DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE AMINAS AROMÁTICAS EM AMOSTRAS TÊXTEIS POR ELETROFORESE CAPILAR*. 2012. Universidade de São Paulo, 2012.

KORGOVA, E.; FERANCOVA, A. Cyclodextrin Modified Carbon Paste Based Electrodes as Sensors for the Determination of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Amines. p. 1668–1673, 2002.
<https://doi.org/10.1002/elan.200290009>

KOWALCZE, M.; JAKUBOWSKA, M. Voltammetric determination of carvacrol on Boron Doped Diamond Electrode. *Analytica Chimica Acta*, v. 1045, p. 98–107, jan. 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.08.061>

KRAFT, A. Doped Diamond: A Compact Review on a New, Versatile Electrode Material. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 2, p. 355–385, 2007.

LI, R. *et al.* Development and validation of a hydrophilic interaction liquid chromatographic method for determination of aromatic amines in environmental water. *Journal of Chromatography A*, v. 1217, n. 11, p. 1799–1805, mar. 2010. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021967310000865>>.

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.01.049>

LIZIER, T. M. *Ocorrência de aminas aromáticas como subprodutos da degradação dos corantes SUDAN III e Disperso Amarelo 9*. 2009. Universidade Estadual Paulista, 2009.

LIZIER, T. M.; ZANONI, M. V. B. Effect of ionic liquid on the determination of aromatic amines as contaminants in hair dyes by liquid chromatography coupled to electrochemical detection. *Molecules*, v. 17, n. 7, p. 7961–7979, 2012.

<https://doi.org/10.3390/molecules17077961>

LU, Y. *et al.* A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry. *Talanta*, v. 178, n. May 2017, p. 324–338, fev. 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.08.033>

MA, J. *et al.* Sensitive electrochemical detection of nitrobenzene based on macro-/meso-porous carbon materials modified glassy carbon electrode. *Talanta*, v. 88, p. 696–700, jan. 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.11.067>

MAINWOOD, A.; NEWTON, M. E.; STONEHAM, M. Science's gem: diamond science 2009. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 36, p. 360301, 9 set. 2009.

<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/36/360301>

MATEO, E. M. *et al.* Electrochemical identification of toxigenic fungal species using solid-state voltammetry strategies. *Food Chemistry*, v. 267, p. 91–100, nov. 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.033>

MCALLISTER, J. *et al.* Tuning and mechanistic insights of metal chalcogenide molecular catalysts for the hydrogen-evolution reaction. *Nature Communications*, v. 10, n. 1, p. 370, 22 dez. 2019.

<https://doi.org/10.1038/s41467-018-08208-4>

METROHM AUTOLAB. *Voltammetric Analysis - Potentiometric Stripping Analysis - Tutorial*. [S.l: s.n.], 2014

NIOSH. NAPHTHYLAMINES, α - and β -: Method 5518. *NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM)*. 4^a ed. [S.l: s.n.], 1994. v. 7. .

NIU, J. *et al.* Determination of aromatic amines in the urine of smokers using a porous organic framework (JUC-Z2)-coated solid-phase microextraction fiber. *Journal of Chromatography A*, v. 1555, p. 37–44, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.04.059>

OLFERT, S. M.; FELKNOR, S. A.; DELCLOS, G. L. Bladder cancer. *Nature Reviews Disease Primers*, v. 3, p. 17023, 13 abr. 2017. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/nrdp201723>>.

OLIVEIRA, T. D. C. *et al.* A batch injection analysis system with square-wave voltammetric detection for fast and simultaneous determination of naphazoline and zinc. *Talanta*, v. 152, p. 308–313, maio 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.02.031>

OLIVEIRA, T. DA C. *et al.* Development of a Novel Versatile Method for Determination of two Antihistamines in Association with Naphazoline Using Cathodically Pretreated Boron-doped Diamond Electrode. *Electroanalysis*, v. 30, n. 5, p. 868–876, maio 2018.

<https://doi.org/10.1002/elan.201700658>

ÖZKAN, B. Ç. *et al.* Accurate and sensitive determination of harmful aromatic amine products of azo dyes in wastewater and textile samples by GC–MS after multivariate optimization of binary solvent dispersive liquid-liquid microextraction. *Microchemical Journal*, v. 145, n. October 2018, p. 84–89, mar. 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.10.023>

PECKOVÁ, K.; MUSILOVÁ, J.; BAREK, J. Boron-doped diamond film electrodes-new tool for voltammetric determination of organic substances. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, v. 39, n. 3, p. 148–172, 2009.

<https://doi.org/10.1080/10408340903011812>

PEDROTTI, J. J.; ANGNES, L.; GUTZ, I. G. R. Miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions. *Electroanalysis*, v. 8, n. 7, p. 673–675, jul. 1996.

<https://doi.org/10.1002/elan.1140080713>

PELSKOV, Y. V. *et al.* Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 228, n. 1–2, p. 19–27, ago. 1987.

[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(87\)80093-1](https://doi.org/10.1016/0022-0728(87)80093-1)

PEREIRA, P. F. *et al.* A simple and fast batch injection analysis method for simultaneous determination of phenazopyridine, sulfamethoxazole, and trimethoprim on boron-doped diamond electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 766, p. 87–93, abr. 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.01.034>

PICCININI, P.; SENALDI, C.; BURIOVA, E. *European survey on the presence of banned azodyes in textiles*. [S.l.: s.n.], 2008.

PLESKOV, Y. V. Electrochemistry of diamond: A review. *Russian Journal of Electrochemistry*, v. 38, n. 12, p. 1275–1291, 2002.

<https://doi.org/10.1023/A:1021651920042>

PLESKOV, Y. V. Synthetic diamond, a new electrode material for electroanalysis. *Journal of Analytical Chemistry*, v. 55, n. 11, p. 1045–1050, nov. 2000.

<https://doi.org/10.1007/BF02757329>

PLETCHER, D. *et al.* Potential sweep techniques and cyclic voltammetry. *Instrumental Methods in Electrochemistry*. [S.l.]: Elsevier, 2010. p. 178–228.

<https://doi.org/10.1533/9781782420545.178>

RANA, A.; BAIG, N.; SALEH, T. A. Electrochemically pretreated carbon electrodes and their electroanalytical applications – A review. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 833, n. November 2018, p. 313–332, jan. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1572665718308294>>.

<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.12.019>

SALAZAR-BANDA, G. R. *et al.* On the changing electrochemical behaviour of boron-doped diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments. *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 22, p. 4612–4619, jun. 2006. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468606000314>>.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.12.039>

SÁNCHEZ, M. D. N. *et al.* Microextraction by packed sorbent and salting-out-assisted liquid–liquid extraction for the determination of aromatic amines formed from azo dyes in textiles. *Talanta*, v. 119, p. 375–384, fev. 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.11.041>

SHIN, D. *et al.* Microchip capillary electrophoresis with a boron-doped diamond electrochemical detector for analysis of aromatic amines. *Electrophoresis*, v. 25, n. 17, p. 3017–3023, 2004.

<https://doi.org/10.1002/elps.200305965>

SILVA, W. *et al.* DETERMINAÇÃO RÁPIDA E SIMULTÂNEA DE PROPIFENAZONA, PARACETAMOL E CAFEÍNA UTILIZANDO ANÁLISE POR INJEÇÃO EM BATELADA COM DETECÇÃO AMPEROMÉTRICA. *Química Nova*, v. 40, n. 10, p. 1180–1185, 2017. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=6683&nomeArquivo=AR20170197.pdf>.

<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170131>

SILVA, W. P. *Determinação simultânea de propifenazona , paracetamol e cafeína utilizando eletrodo de diamante dopado com boro*. 2017. Universidade Federal de Uberlândia, 2017.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. *Fundamentos de química analítica*. 8ª ed. [S.l.]: Thomson, 2005.

SPARR ESKILSSON, C.; DAVIDSSON, R.; MATHIASSEN, L. Harmful azo colorants in leather. *Journal of Chromatography A*, v. 955, n. 2, p. 215–227, 2002.

[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)00323-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00323-0)

SSST. NR 15 - ATIVIDADES E OPERAÇÕES INSALUBRES - ANEXO N.º 13. . Brasil: [s.n.]. , 1978

SUN, Y. *et al.* Determination of aromatic amines in water samples by capillary electrophoresis with amperometric detection. *Water Research*, v. 43, n. 1, p. 41–46, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.004>

SUTTHIVAIYAKIT, P. *et al.* LC-MS/MS method for the confirmatory determination of aromatic amines and its application in textile analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 381, n. 1, p. 268–276, 2005.

<https://doi.org/10.1007/s00216-004-2852-2>

TABRIZI, M. A. *et al.* A photoelectrochemical sandwich immunoassay for protein S100 β , a biomarker for Alzheimer's disease, using an ITO electrode modified with a reduced graphene oxide-gold conjugate and CdS-labeled secondary antibody. *Microchimica Acta*, v. 186, n. 2, p. 117, 16 fev. 2019. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s00604-018-3159-x>>.

<https://doi.org/10.1007/s00604-018-3159-x>

TANG, A. Y. L.; LO, C. K. Y.; KAN, C. Textile dyes and human health: a systematic and citation network analysis review. *Coloration Technology*, v. 134, n. 4, p. 245–257, ago. 2018.

<https://doi.org/10.1111/cote.12331>

TERASHIMA, C. *et al.* Direct electrochemical oxidation of disulfides at anodically pretreated boron-doped diamond electrodes. *Analytical Chemistry*, v. 75, n. 7, p. 1564–1572, abr. 2003.

<https://doi.org/10.1021/ac020583g>

TOMKINS, B. A.; HO, C. H. Determination of polycyclic aromatic amines in natural and synthetic crudes. *Analytical Chemistry*, v. 54, n. 1, p. 91–96, jan. 1982.

<https://doi.org/10.1021/ac00238a028>

WANG, J. *Analytical Electrochemistry*. 3^a ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.

<https://doi.org/10.1002/0471790303>

WANG, J. *et al.* DNA-Modified Electrode for the Detection of Aromatic Amines. *Analytical Chemistry*, v. 68, n. 24, p. 4365–4369, jan. 1996.

<https://doi.org/10.1021/ac960650e>

XU, J. *et al.* Peer Reviewed: Boron-Doped Diamond Thin-Film Electrodes. *Analytical Chemistry*, v. 69, n. 19, p. 591A–597A, out. 1997.

<https://doi.org/10.1021/ac971791z>

YAGI, I. *et al.* Electrochemical selectivity for redox systems at oxygen-terminated diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 473, p. 173–178, 1999. Disponível em: <<http://allafrica.com/stories/200307290144.html>>.

[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00027-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00027-3)

YE, S.; HUANG, F. Separation of carcinogenic aromatic amines in the dyestuff plant wastewater treatment. *Desalination*, v. 206, n. 1–3, p. 78–85, 2007.

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.562>

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. *Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento*. 1ª ed. São Paulo: Cultura Acadêmica Editora, 2016.

ZAVAZALOVA, J. *et al.* Carbon-Based Electrodes for Sensitive Electroanalytical Determination of Aminonaphthalenes. *Electroanalysis*, v. 27, n. 7, p. 1556–1564, jul. 2015.

<https://doi.org/10.1002/elan.201400719>

ZAVÁZALOVÁ, J. *et al.* Voltammetric and Amperometric Determination of Mixtures of Aminobiphenyls and Aminonaphthalenes Using Boron Doped Diamond Electrode. *Electroanalysis*, v. 25, n. 1, p. 253–262, jan. 2013.

<https://doi.org/10.1002/elan.201200424>

ZHOU, D. *et al.* Synthesis of nanocrystalline diamond thin films from an Ar–CH₄ microwave plasma. *Journal of Applied Physics*, v. 83, n. 1, p. 540–543, jan. 1998. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.366668>>.

<https://doi.org/10.1063/1.366668>

ZHU, G.; YI, Y.; HAN, Z.; LIU, J.; *et al.* 3,4,9,10-Perylene Tetracarboxylic Acid Noncovalently Modified Multiwalled Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization, and Application for Electrochemical Determination of 2-Aminonaphthalene. *Analytical Letters*, v. 47, n. 14, p. 2370–2383, 2014.

<https://doi.org/10.1080/00032719.2014.905951>

ZHU, G.; YI, Y.; HAN, Z.; WANG, K.; *et al.* Sensitive electrochemical sensing for polycyclic aromatic amines based on a novel core–shell multiwalled carbon nanotubes@ graphene oxide nanoribbons heterostructure. *Analytica Chimica Acta*, v. 845, p. 30–37, out. 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.06.027>

ZIMA, J.; DEJMKOVA, H.; BAREK, J. HPLC Determination of Naphthalene Amino Derivatives Using Electrochemical Detection at Carbon Paste Electrodes. *Electroanalysis*, v. 19, n. 2–3, p. 185–190, jan. 2007.

<https://doi.org/10.1002/elan.200603690>