



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/06.13.16.37-MAN

**MANUAL DE PROCEDIMENTO PARA
DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DO COMPOSTO
FENOL USANDO ELETRODOS DE DIAMANTE
NANOCRISTALINOS DOPADOS COM BORO E A
MEDIDA ELETROQUÍMICA DE VOLTAMETRIA DE
ONDA QUADRADA**

Adriana Faria Azevedo
Maurício Ribeiro Baldan
Neidenêi Gomes Ferreira

Manual

Projeto: 23038.236200/2008-34 -
CAPES.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3EA4CSH>>

INPE
São José dos Campos
2013

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):

Presidente:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Membros:

Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Germano de Souza Kienbaum - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Maria Tereza Smith de Brito - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Luciana Manacero - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/06.13.16.37-MAN

**MANUAL DE PROCEDIMENTO PARA
DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DO COMPOSTO
FENOL USANDO ELETRODOS DE DIAMANTE
NANOCRISTALINOS DOPADOS COM BORO E A
MEDIDA ELETROQUÍMICA DE VOLTAMETRIA DE
ONDA QUADRADA**

Adriana Faria Azevedo
Maurício Ribeiro Baldan
Neidenêi Gomes Ferreira

Manual

Projeto: 23038.236200/2008-34 -
CAPES.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3EA4CSH>>

INPE
São José dos Campos
2013

RESUMO

Este trabalho refere-se a uma metodologia para determinação quantitativa do composto fenol em efluentes industriais usando como sensores, eletrodos de diamante nanocristalinos dopados com boro pela aplicação da medida eletroquímica: voltametria de onda quadrada. Os sensores desenvolvidos consistem de eletrodos de filmes de diamante nanocristalinos, depositados sobre silício, utilizando-se a técnica por deposição química na fase vapor (“Chemical Vapor Deposition” - CVD). A validação deste sensor foi feita por comparação usando-se a técnica de Cromatografia de Íons.

**PROCEDURE MANUAL FOR QUANTITATIVE DETERMINATION OF
PHENOL COMPOUND USING ELECTRODES OF BORON-DOPED
NANOCRYSTALLINE DIAMOND AND SQUARE WAVE VOLTAMMETRY**

ABSTRACT

This paper refers to a methodology for the quantitative determination of phenol compound in industrial effluents using as sensor the boron-doped nanocrystalline diamond electrodes and the electrochemical measurement: square wave voltammetry. These sensors consist of electrodes of boron-doped nanocrystalline diamond films deposited on silicon using the Chemical Vapor Deposition technique. The validation of this methodology was made by comparison using the technique of Ion Chromatography.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 1 - Desenho esquemático do reator de filamento quente utilizando no processo de deposição dos filmes de diamante nanocristalinos dopados com boro	5
Figura 2 - Curvas de Voltametria de Onda Quadrada em $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ para diferentes concentrações de fenol (a)30; (b)50; (c)70; (estilo traço) solução padrão de fenol; (d)90; (e)110 and (f)130 $\mu\text{mol L}^{-1}$, usando o eletrodo de diamante nanocristalino altamente dopado com boro crescido sobre o substrato de silício. $f = 60 \text{ Hz}$, potencial de passo = 2 mV e amplitude = 70 mV . Inserção: curva analítica para os picos de fenol.	10

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
3 MATERIAIS E MÉTODOS	5
3.1 Deposição dos filmes de diamante nanocristalinos dopados com boro.....	5
3.2 Caracterizações morfológicas e estruturais do filme de diamante nanocristalino dopado com boro	7
3.3 Caracterização eletroquímica do filme de diamante nanocristalino dopado com boro	7
3.4 Metodologia para determinação quantitativa do fenol e a validação do método.....	8
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	12

1 INTRODUÇÃO

A detecção química de diferentes contaminantes é freqüentemente empregada, entretanto, a detecção eletroquímica fornece métodos limpos, versáteis e baratos com baixo limite de detecção e alta sensibilidade. Alguns contaminantes têm destaque importante no seu monitoramento, entre eles, a amônia, nitrato, nitritos e fenóis. Com relação aos fenóis existe grande interesse em seu monitoramento devido a sua presença em diferentes áreas: tratamento de efluentes industrial, meio ambiente (contaminação do solo e água) e em alimentos (são componentes essenciais em sucos de fruta, das cervejas e dos vinhos). A fácil oxidação eletroquímica dos fenóis nos eletrodos alertou o uso de métodos eletroquímicos para a determinação deste composto. Entretanto, a detecção eletroquímica sensível e estável dos fenóis geralmente não é possível com a maioria dos materiais utilizados para fabricação do eletrodo, por causa da adsorção irreversível de reagentes intermediários que formam um filme passivador sobre o eletrodo [1].

Os efeitos potenciais dos fenóis na saúde são: ele é corrosivo e irritante para as membranas mucosas; é potencialmente fatal se ingerido, inalado ou absorvido pela pele; causa queimaduras severas; afeta o sistema nervoso central, fígado e rins; é extremamente tóxico para animais; pode provocar, em longo prazo, câncer de diversos tipos e pode combinar-se com o cloro residual do tratamento da água causando gosto e odor desagradáveis. Conseqüentemente, um considerável esforço tem sido feito para identificar novos materiais como eletrodo com efeitos mínimos superficiais relacionados com a oxidação dos compostos fenólicos.

Baseado em todas as necessidades e problemas mencionados acima com relação aos contaminantes, novos sensores precisam ser desenvolvidos. A eletrocatalise tem sido ocasionalmente empregada no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. Para um material ser considerado eletrocatalítico, ele

deve ser quimicamente estável e eletricamente condutor. Os eletrodos de diamante microcristalino dopados com boro têm mostrado ser um destes excelentes materiais devido à sua alta resistência à corrosão e dureza, grande faixa de potencial de trabalho para a maioria dos solventes e eletrólitos (~3 V), alta inércia química e eletroquímica, baixa corrente de fundo, atividade eletroquímica reproduzível sem pré-tratamento e alta condutividade elétrica e térmica [2-5].

Entretanto, com o advento da Nanotecnologia, a obtenção de filmes com grãos em escala nanométrica tem despertado um grande interesse para a comunidade científica. Filmes finos de nanodiamante têm mostrado grande destaque, principalmente, em aplicações eletroquímicas [6-8], devido a sua condutividade elétrica fortemente influenciada pelo composto transpoliacetileno que traz o dímero C_2 em sua estrutura e que apresenta ligações do tipo π , encontradas em sua grande maioria nos contornos de grãos [9-10].

Uma das técnicas mais difundidas para o crescimento de filmes de diamante-CVD sobre diferentes substratos é a deposição química a partir da fase vapor. Nesta técnica, o controle das variáveis do processo de produção dos filmes de diamante-CVD é definitivo para o crescimento de filmes bem aderidos nas superfícies dos substratos, com ausência de rachaduras e/ou delaminações.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os filmes de diamante nanocristalino possuem 3 fatores característicos que determinam suas propriedades, que são: o tamanho do grão, a espessura do filme e sua pureza. A faixa de tamanho do grão costuma ser especificada como baixa (3-15 nm), média (17-75 nm) e alta (73–375 nm) [10]. Quanto à espessura dos filmes de diamante nanocristalino, deve-se levar em consideração que a nucleação sempre começa com núcleos nanométricos, entretanto este regime de crescimento nanométrico permanece até uma determinada espessura, aproximadamente 1 μm . Acima destas espessuras, é geralmente sugerido, e confirmado pelo mecanismo de crescimento proposto por Van der Drift, que conforme o filme torna-se mais espesso, o tamanho médio dos grãos também aumenta [11]. Finalmente, a pureza dos filmes depende das condições durante o processo de crescimento, o que poderá originar uma maior ou menor fração de fases não-diamante no mesmo, cujo valor ideal é uma pureza maior que 95% [10].

Uma vez que existam tais critérios para avaliação dos filmes de diamante nanocristalino e que estes dependem diretamente dos parâmetros de crescimento durante as deposições de diamante, quais sejam: a distância do filamento à superfície do substrato, a composição da atmosfera gasosa reacional e a temperatura de deposição, uma análise destes revela os aspectos típicos do sistema substrato/nanodiamante e refletem as características envolvidas nos mecanismos de crescimento do filme de diamante. Portanto, a observação de tais condições torna-se importante para o entendimento dos mecanismos de deposição:

- A distância do substrato ao filamento variando de 1 a 4 mm mostrou uma variação de um filme de grafite cristalino para um de diamante nanocristalino.

- A temperatura do filamento e da superfície do substrato tem relação direta quando mudanças são feitas na composição gasosa de crescimento dos filmes [12]; e
- A diminuição da razão sp^3/sp^2 proveniente do aumento da concentração do gás metano na composição gasosa de crescimento dos filmes contribui para uma possível grafitação/amorfização dos filmes de diamante nanocristalino [13] o que pode interferir e muito na resposta eletroquímica dos mesmos.

Um dos aspectos mais importantes relacionados com a aplicação dos filmes de DNDB na detecção dos compostos fenólicos está relacionado com a deposição de produtos poliméricos aderentes a superfície do eletrodo. Entretanto, a reativação superficial do filme pode ser facilmente restaurada pela polarização anódica no mesmo eletrólito na região do potencial de decomposição da água ($E > 2.3$ V vs. SHE - standard hydrogen electrode) [14]. De fato, este potencial está na região de descarga da água e envolve a produção de intermediários ativos, provavelmente radicais hidroxílicos, que oxidam o filme polimérico presente na superfície do eletrodo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico estará descrito os materiais e procedimentos utilizados na obtenção e caracterização morfológica e estrutural dos filmes, bem como o uso dos mesmos, na detecção do composto fenol pela análise eletroquímica quantitativa.

3.1 Deposição dos filmes de diamante nanocristalinos dopados com boro

Os filmes de diamante nanocristalino dopados com boro, a que se refere este trabalho, foram obtidos num reator de filamento quente semelhante ao da figura 1.

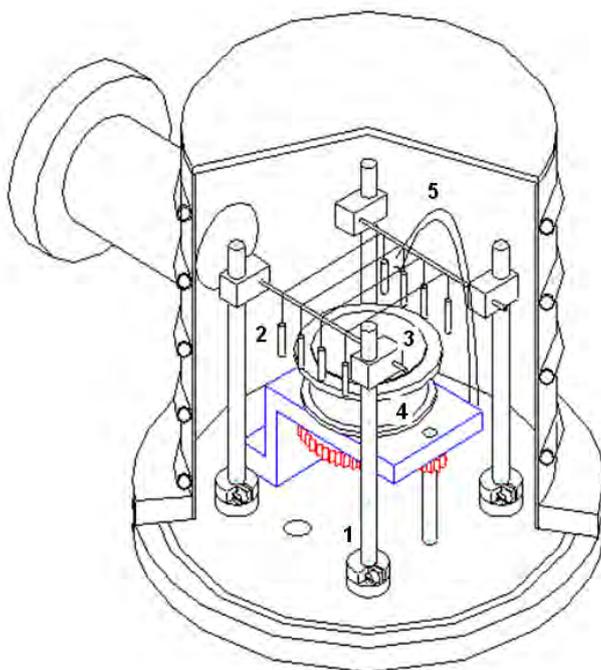


Figura 1 – Desenho esquemático do reator de filamento quente utilizado no processo de deposição dos filmes de diamante nanocristalinos dopados com boro.

O processo de formação do filme de diamante ocorre no interior de um reator próprio de crescimento de diamante ativado por filamento quente. Dentro deste reator, nos suportes laterais (1) estão dispostos quatro filamentos (2). Os

filamentos são dispostos com uma distância entre eles de 4 mm. É aplicada corrente elétrica nos filamentos, até que a temperatura dos mesmos fique em torno de 2200 °C. Tal temperatura é ideal para a produção de radicais de hidrogênio atômico durante o processo de deposição de diamante. O substrato é suportado por um porta-substrato (3) apoiado em uma base (4), que pode, por exemplo, ser movimentada rotacionalmente, de modo a permitir uma melhor uniformidade do filme durante a deposição.

Nesta etapa de crescimento, os parâmetro de deposição que precisam ser controlados são:

- distância dos filamentos à superfície mais externa do substrato;
- composição da atmosfera gasosa reacional;
- fluxo dos gases;
- pressão total dos gases dentro reator;
- temperatura na superfície do substrato durante a deposição;
- tempo de deposição do filme.

Para fazer eletrodos para as aplicações descritas neste trabalho, com uma camada superficial de diamante nanocristalino dopado com boro, é necessário considerar que o substrato deve ser adequado à deposição de diamante, suportando as condições extremamente adversas do ambiente de deposição e permitindo o crescimento de um filme de diamante nanocristalino de boa qualidade e com boa aderência. Após a deposição do filme de diamante, o substrato deve conservar suas propriedades relativas à aplicação desse eletrodo e a aderência entre o filme de diamante e o substrato deve ser suficientemente alta para suportar o uso do mesmo em ambientes hostis (meios ácidos e/ou com alta temperatura), sem que haja a delaminação do filme.

Com relação a dopagem dos filmes com boro, a fonte do dopante é obtida a partir do B_2O_3 dissolvido em metanol. Essa solução é colocada dentro de um

borbulhador por onde uma linha adicional de H₂ passa através da mesma e carrega o vapor da solução para dentro do reator. Este sistema permite o controle da concentração de boro a partir da razão de B/C em metanol mantendo o fluxo de hidrogênio na linha adicional constante. Pela variação da concentração de boro, é possível obter-se eletrodos com menor ou maior nível de dopagem.

3.2 Caracterizações morfológicas e estruturais do filme de diamante nanocristalino dopado com boro

Todos os filmes de DNDB deverão ter sua superfície caracterizada antes das medidas eletroquímicas. Deste modo, recomenda-se que as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, difração de raios-X e espectroscopia de espalhamento Raman sejam previamente utilizadas. A partir destes resultados, é possível concluir se o filme está em condições de ser utilizado na próxima etapa que é a caracterização eletroquímica para poder avaliar a sua aplicabilidade como sensor.

3.3 Caracterização eletroquímica do filme de diamante nanocristalino dopado com boro

A princípio o eletrodo deve apresentar uma elevada durabilidade, e poder trabalhar em ambientes ácidos e de alta temperatura para processos de eletrossíntese e eletroanálise, assim como na redução de compostos orgânicos em altos potenciais. Além disso, ele deve possuir uma ampla janela de potencial de trabalho, baixa corrente de fundo, e excelentes parâmetros cinéticos. Os parâmetros cinéticos, particularmente o ΔE_p é bem sensível as terminações superficiais atingindo pequenos valores em superfícies limpas e terminadas em hidrogênio, enquanto altos valores são observados em superfícies com terminações em oxigênio [13]. Da teoria e como referência, o valor do ΔE_p para um sistema redox cineticamente rápido é $59/n$ mV para o

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (reação de $1e^-$).

3.4 Metodologia para determinação quantitativa do fenol e a validação do método

Conforme descrito no início deste manual de procedimento, este trabalho refere-se a uma metodologia para determinação quantitativa do composto fenol usando o eletrodo de DNDB com boro e a técnica de voltametria de onda quadrada (VOQ). A VOQ é uma técnica de voltametria de pulso, rápida e sensível, e os limites de detecção podem ser comparados aos das técnicas cromatográficas e espectroscópicas [15]. A grande vantagem deste tipo de técnica eletroanalítica consiste na possibilidade da medida ser realizada diretamente na amostra sem necessidade de etapas de pré-purificações ou de separações prévias. Nesta técnica, a altura do pico obtido no voltamograma é diretamente proporcional a concentração das espécies eletroativas presentes na solução e um limite de detecção direto é possível de ser obtido [16].

Para qualquer método quantitativo existe uma faixa de concentração do analito na qual o método pode ser aplicado. Em faixas com baixa concentração, os fatores limitantes são os valores dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) [17-18]. Os LD e LQ são calculados pelo critério:

$$\text{LD} = 3\sigma/\theta \quad (3.1)$$

$$\text{LQ} = 10\sigma/\theta \quad (3.2)$$

onde σ é o desvio padrão da media aritmética das curvas obtidas em 10 voltamogramas do branco e θ é o valor da inclinação da reta das curvas analíticas [1].

Para efeito de exemplificação desta metodologia, utilizou-se um eletrodo de DNDB altamente dopado e previamente caracterizado [19] e os limites de fenol

foram investigados por voltametria de onda quadrada numa faixa de concentração entre 30 a 130 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Antes de cada medida a solução foi borbulhada com N_2 (99.99 %) por 10 min, e após cada medida subsequente, a superfície do diamante nanocristalino dopado com boro foi tratada por polarização anódica (2.8V vs. Ag/AgCl) por 10 s seguida da polarização catódica (-2.8V vs. Ag/AgCl) por 10 s. As soluções de fenol usadas nas medidas eletroquímicas foram preparadas com reagente fenol de alta qualidade (99 % - Sigma-Aldrich).

Outra solução com concentração específica de 8 mg L^{-1} foi preparada a partir de uma amostra padrão e certificada de fenol da SPECSOL (SRM 136f NIST-USA), para comparar os resultados obtidos pelos eletrodos de DNDB, usando-se a VOQ, com a análise cromatográfica. As análises cromatográficas foram feitas usando um Cromatógrafo de Íons (850 Professional IC, Metrohm) equipado com um detector amperométrico (791 VA) e uma coluna de fenol (Protonsil Enviro PHE 3 μm). O eluente usado para esta análise foi 20 mmol L^{-1} KNO_3 + 0.5 mmol L^{-1} H_2SO_4 + 30% metanol + água deionizada ultra-pura.

A figura 2 apresenta um exemplo de como devem ser os voltamogramas de onda quadrada.

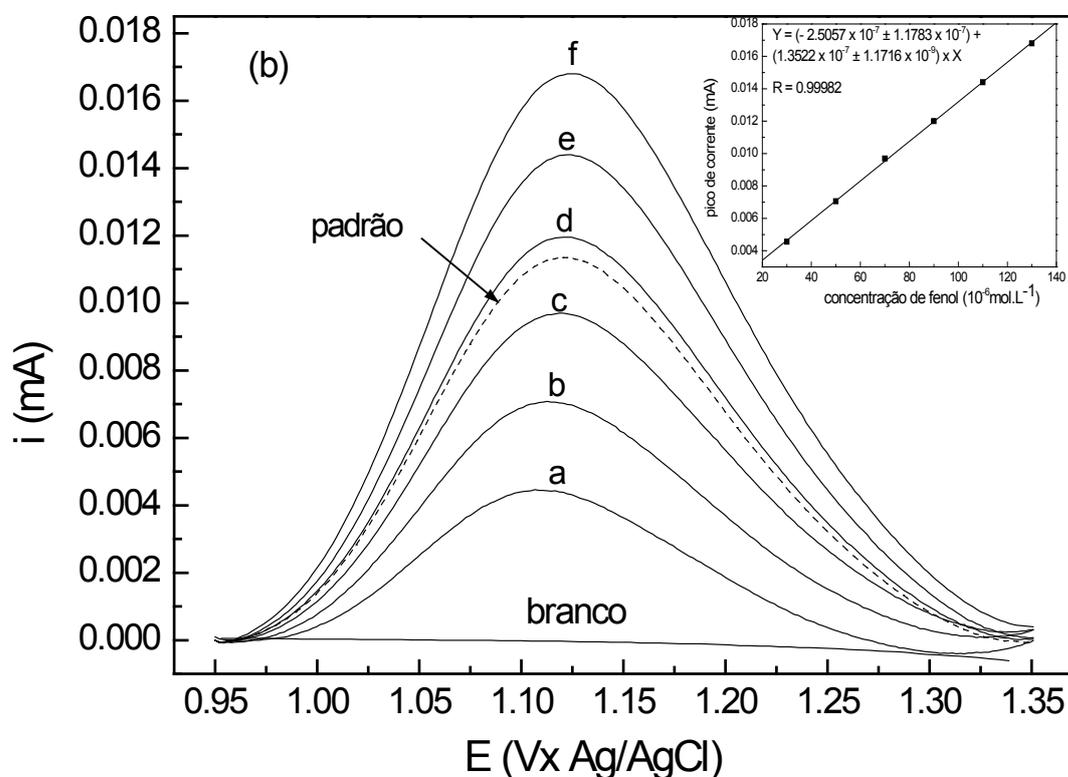


Figura 2 – Curvas de Voltametria de Onda Quadrada em $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ para diferentes concentrações de fenol (a)30; (b)50; (c)70; (estilo traço) solução padrão de fenol; (d)90; (e)110 and (f)130 $\mu\text{mol L}^{-1}$, usando o eletrodo de diamante nanocristalino altamente dopado com boro crescido sobre o substrato de silício. $f = 60 \text{ Hz}$, potencial de passo = 2 mV e amplitude = 70 mV . Inserção: curva analítica para os picos de fenol.

Com relação a este eletrodo, ele apresentou uma precisão excelente do pico de oxidação do fenol em $1.12 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. O gráfico em destaque na figura 7 corresponde a curva analítica do pico de corrente versus a faixa de concentração do fenol de 30 a $130 \mu\text{mol L}^{-1}$. Apesar do voltamograma da amostra padrão (8 mg L^{-1}) aparecer na figuras 7, ele não foi considerada na curva analítica. A partir da análise de regressão linear da curva analítica é possível encontrar a equação abaixo que foi usada para calcular os LD e LQ.

$$i_p = (- 2.5057 \times 10^{-7} \pm 1.1783 \times 10^{-7}) + (1.3522 \times 10^{-7} \pm 1.1716 \times 10^{-9}) \times \quad (3.3) \\ [\text{fenol}]$$

Os resultados foram um LD de 0.1 mg L⁻¹ e LQ de 0.4 mg L⁻¹, respectivamente. Estes resultados confirmam a possibilidade de usar os eletrodos de DNDB para a detecção de fenol em efluentes industriais, visto que no Brasil, a resolução n°357 (2005) do CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente [20] define como limite máximo de fenol presente num efluente industrial o valor de 0.5 mg L⁻¹.

Finalmente, o desempenho analítico do eletrodo de diamante nanocristalino dopado com boro usando a VOQ foi avaliado. O valor apresentado abaixo foi obtido a partir da media de três medidas e a amostra padrão de fenol 8.0 mg L⁻¹ foi usada para validar esta metodologia. A partir da equação 3.3 foi possível determinar o valor medido da amostra padrão usando o eletrodo de DNDB. Este valor foi 8.2±0.2 mg L⁻¹. A mesma amostra padrão foi também injetada no Cromatógrafo de Íons e o valor obtido foi 7.9±0.1 mg L⁻¹.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SLJUKIC, B.; BANKS, C.E.; CROSSLEY, A.; COMPTON, R.G. Lead (IV) oxide–graphite composite electrodes: Application to sensing of ammonia, nitrite and phenols. **Analytica Chimica Acta**, v. 587, n. 2, p.240-246, 2007.
- [2] FERREIRA, N.G.; SILVA, L.L.G.; CORAT, E.J. Corat, Electrochemical activity of boron-doped diamond electrodes grown on carbon fiber cloths. **Diamond and Related Materials**, v. 11, n. 3-6, p.657-661, 2002.
- [3] AZEVEDO, A.F.; BARROS, R.C.M.; SERRANO, S.H.P.; FERREIRA, N.G. SEM and Raman analysis of boron-doped diamond coating on spherical textures substrates. **Surface and Coatings Technology**, v.200, p.5973-5977, 2006.
- [4] USLU, B.; OZKAN, S.A. Electroanalytical Application of Carbon Based Electrodes to the Pharmaceuticals. **Analytical Letters**, v. 40, p. 817-853, 2007.
- [5] TALL, O.E.; JAFFREZIC-RENAULT, N.; SIGAUD, M.; VITTORI, O. Anodic Stripping Voltammetry of Heavy Metals at Nanocrystalline Boron-Doped Diamond Electrode. **Electroanalysis**, v. 19, n.11, p. 1152-1159, 2007.
- [6] FISHER, A. E.; SHOW, Y.; SWAIN, G. M. Electrochemical performance of diamond thin-film electrodes from different commercial sources. **Analytical Chemistry**, v. 76, p. 2553-60, 2004.
- [7] AZEVEDO, A. F.; FERREIRA, N. G. Filmes de nanodiamantes para aplicações em sistemas eletroquímicos e tecnologia aeroespacial. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p 129-136, 2006.
- [8] HIKAVYY, A.; CLAUWS, P.; MAES, J.; MOSHCHALKOV, V.V.; BUTLER, J.E.; FEYGELSON, T.; WILLAIMS, O. A.; DAENEN, M.; HAENEN, K. An investigation of structural and electrical properties of boron doped and undoped nanocrystalline diamond films. **Physics of State Solids**, v.203, n.12, p.3021–3027, 2006.
- [9] RABEAU, J. R.; JOHN, P.; WILSON, J. I. B. The role of C2 in nanocrystalline diamond growth. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n. 11, p. 6724-6732, 2004.
- [10] GRUEN, D. M. Nanocrystalline diamond films. **Annual Review Materials Science**, v.29, p. 211-259, 1999.

[11] VAN DER DRIFT, A. Evolutionary Selection, A Principle Governing Growth Orientation in Vapor-Deposited Layers. **Philips Research Reports**, v.22, p.267-288, 1967.

[12] WANG, W.L.; POLO, M.C.; SANCHEZ, G.; CIFRE, J.; ESTEVE, J. Internal stress and strain in heavily boron-doped diamond films grown by microwave plasma and hot filament chemical vapor deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 80, p.1846-1850, 1996.

[13] GRANGER, M.G.; SWAIN, M.J. The Influence of Surface Interactions on the Reversibility of Ferri/Ferrocyanide at Boron - Doped Diamond Thin - Film Electrodes. **Journal of Electrochemistry Society**, v.146, n.12, p.4551-4558, 1999.

[14] INIESTA, J; MICHAUD, P.A.; PANIZZA, M.; CERISOLA, G.; ALDAZ, A.; COMMINELLIS, Ch. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v.46, p.3573-3578, 2001.

[15] 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.

[16] CODOGNOTO, L.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Square wave voltammetry on boron-doped diamond electrodes for analytical determinations. **Diamond and Related Materials**, v. 11, n. 9, p.1670-1675, 2002.

[17] CORLEY, J. **Handbook of residue analytical methods for agrochemicals**: best practices in establishing detection and quantification limits for pesticide residues in foods. 1. ed. John Wiley & Sons Ltda, 2003.

[18] CURRIE, L.A. Detection and quantification limits: basic concepts, international harmonization, and outstanding ("low-level") issues. **Applied Radiation Isotopes**, v. 61, p. 145-149, 2004.

[19] AZEVEDO, A.F.; SOUZA, F.A; MATSUSHIMA, J.T.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G. Detection of phenol at boron-doped nanocrystalline diamond electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.658, p.38-45, 2011.

[20] CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Brasília, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 25/10/2012.

