



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INDUSTRIAL – BACHARELADO**

**NATÁLIA RODRIGUES DONATO**

**DESENVOLVIMENTO DE UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO  
QUIMICAMENTE MODIFICADO COM FTALOCIANINA DE FERRO PARA A  
DETERMINAÇÃO DE CARBENDAZIM EM ÁGUA POTÁVEL**

**JOÃO PESSOA**

**2022**

NATÁLIA RODRIGUES DONATO

**DESENVOLVIMENTO DE UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO  
QUIMICAMENTE MODIFICADO COM FTALOCIANINA DE FERRO PARA A  
DETERMINAÇÃO DE CARBENDAZIM EM ÁGUA POTÁVEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química Industrial, do Centro de Tecnologia (CT) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

**Orientadora:** Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Kátia Messias Bichinho

**Coorientadora:** Me. Flaviana Justino Rolim Severo

JOÃO PESSOA

2022

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

D677d Donato, Natália Rodrigues.

DESENVOLVIMENTO DE UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO QUIMICAMENTE MODIFICADO COM FTALOCIANINA DE FERRO PARA A DETERMINAÇÃO DE CARBENDAZIM EM ÁGUA POTÁVEL / Natália Rodrigues Donato. - João Pessoa, 2022.

51 f.

Orientação: Kátia Messias Bichinho.

Coorientação: Flaviana Justino Rolim Severo.

TCC (Graduação) - UFPB/CT.

1. Ftalocianina de ferro. 2. Pasta de carbono. 3. Carbendazim. 4. Voltametria. 5. Água. I. Bichinho, Kátia Messias. II. Severo, Flaviana Justino Rolim. III. Título.

UFPB/CT\BSCT

CDU 66.01(043.2)

NATÁLIA RODRIGUES DONATO

**DESENVOLVIMENTO DE UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO  
QUIMICAMENTE MODIFICADO COM FTALOCIANINA DE FERRO PARA A  
DETERMINAÇÃO DE CARBENDAZIM EM ÁGUA POTÁVEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Química Industrial da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Aprovado em: 22 de JUNHO de 2022

BANCA EXAMINADORA



---

Prof.ª Dr.ª Kátia Messias Bichinho

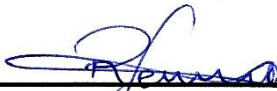
Orientadora



---

Me. Flaviana Justino Rolim Severo

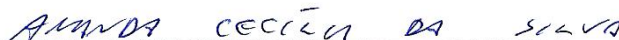
Coorientadora



---

Prof. Dr. RENNIO FELIX DE SENA

Examinador



---

Dr.ª Amanda Cecília da Silva

Examinadora

Dedico este TCC a Deus, à minha querida mãe, por todo carinho, apoio e por sempre acreditar em mim. Ao meu pai por sempre me ter em suas orações e por toda ajuda. E ao meu irmão por estar ao meu lado.

## AGRADECIMENTOS

Sou grata ao meu Deus por estar finalizando essa etapa da minha vida, pela sua presença na minha vida, pela força, alegria, providências, bênçãos que me concedeu durante todo o período do meu curso e ainda me concede.

Sou grata a minha querida mãe Heloísa Donato, que sempre me ajudou, me incentivou e enquanto esteve aqui comigo, sonhou esse sonho junto comigo, esta vitória também é sua mãe. O seu amor e carinho sempre me deram forças para continuar, te amo mãe.

Sou grata ao meu pai Glauco por fazer parte da minha vida e a meu irmão Samuel por todo incentivo e apoio, amo vocês.

À minha família por parte de pai, agradeço por toda sua alegria contagiante e por sempre querer o meu melhor. À minha família por parte de mãe, por sempre orarem por mim e a minha Tia Wanda por sempre me escutar e incentivar.

À Talita e Rayane por toda amizade, carinho e incentivo.

Sou grata a minha psicóloga Lucia Rangel Travassos, que me ajudou no processo de luto, e com todo o seu profissionalismo, me ajudou durante esse processo. Também me ajudou no meu desenvolvimento pessoal.

Sou grata a minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Kátia Messias Bichinho, pelas oportunidades a mim concedidas e por todo apoio.

Sou grata a Flaviana por todo ensinamento e apoio durante todo o período de iniciação científica e no desenvolvimento desse trabalho. Pelas conversas e tardes de trabalho no laboratório e por toda amizade.

Aos meus amigos, Jonathan e Lucas, por toda amizade desde o começo do curso, pelos longos dias de estudos, pelas conversas e boas risadas.

Ao Tássio e a Amanda, colegas de trabalho do LAQA, muito obrigada pelas contribuições neste trabalho.

Ao Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA) pela bolsa concedida.

## RESUMO

**DONATO, N. R. Desenvolvimento de um eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado com ftalocianina de ferro para a determinação de carbendazim em água potável.**

Os pesticidas que pertencem à classe de compostos químicos dos carbamatos são largamente usados na agricultura devido ao baixo custo e alta eficiência no controle de insetos, fungos e ervas daninhas. O carbendazim (CBZ), (do inglês, *methyl benzimidazol-2-yl carbamate*), é um fungicida sistêmico, de classe toxicológica III, considerado perigoso ao meio ambiente e possível mutagênico e carcinógeno humano. Impactos ambientais estão associados ao uso indiscriminado do consumo de pesticida no Brasil, que pode levar à ocorrência de contaminação de rios por CBZ, devido ao seu escoamento para as águas superficiais, podendo desta forma, estar presente também na água potável. De acordo com Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017 e Portaria GM/MS nº 888 de 4 de maio de 2021, o valor máximo permitido de CBZ em água potável vem da soma de CBZ e benomil de  $120 \mu\text{g L}^{-1}$ . Pesticidas carbamatos em águas são monitorados por técnicas cromatográficas. Uma alternativa ao método oficial são as técnicas voltamétricas, promissoras na determinação de pesticidas. Neste trabalho, um sensor eletroquímico foi confeccionado da mistura de pasta de carbono quimicamente modificado com ftalocianina de ferro (EPC-FePC) para a determinação de CBZ em água para consumo humano. As análises foram realizadas usando um potenciostato/galvanostato modelo PGSTART® 302N Metrohm. As técnicas utilizadas foram voltametria de onda quadrada (VOQ) e voltametria cíclica (VC). Eletrólito suporte tampão Britton Robinson (BR) pH 4,5, eletrodo de referência prata cloreto de prata Ag/AgCl, fio de platina como contra eletrodo e EPC-FePC como eletrodo de trabalho. O CBZ apresentou melhor resposta analítica usando 1% do agente modificador (FePC). Parâmetros de VOQ otimizados: incremento de potencial de 6 mV, frequência  $60 \text{ s}^{-1}$ , amplitude de 70 mV. A curva analítica foi obtida utilizando uma faixa linear de  $5,71 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $20,80 \mu\text{g L}^{-1}$ . Valores de limite de detecção (LD) de  $0,00876 \mu\text{g L}^{-1}$  e quantificação (LQ) de  $0,0292 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $R^2$  igual a 0,9973. O método proposto utiliza instrumentação simplificada e de baixo custo comparada às técnicas cromatográficas. A superfície do EPC-FePC é de fácil renovação, análise rápida, alta sensibilidade e seletivo para a determinação de carbendazim, sendo promissor para uma aplicação futura em água potável.

**Palavras-chave:** ftalocianina de ferro, pasta de carbono, carbendazim, voltametria, água.

## ABSTRACT

### **DONATO, N. R. Development of a carbon paste electrode chemically modified with iron phthalocyanine for the determination of carbendazim in drinking water**

Pesticides belonging to the class of carbamate chemical compounds are widely used in agriculture due to their low cost and efficiency in controlling insects, fungi and weeds. Carbendazim (CBZ), methyl benzimidazol-2-yl carbamate, is a systemic fungicide, toxicological class III, considered dangerous to the environment, and possible mutagenic and human carcinogen. Environmental impacts are associated with the indiscriminate use of pesticide consumption in Brazil, which can lead to the occurrence of river contamination by CBZ, due to surface runoff, and may thus also be present in drinking water. According to Brazilian GM/MS Consolidation Ordinance n° 5 of September 28, 2017, and Brazilian Ordinance GM/MS n° 888, may 4, 2021, the maximum allowed value of CBZ in drinking water comes from the sum of CBZ and benomyl of  $120 \mu\text{g L}^{-1}$ . Carbamate pesticides in water are monitored by chromatographic techniques. An alternative to the official method are voltammetric techniques, which are promising in the determination of pesticides. In this work, an electrochemical sensor was made of the mixture of chemically modified carbon paste with iron phthalocyanine (EPC-FePC) for the determination of CBZ in drinking water. The analyzes were performed using a potentiostat/galvanostat model PGSTART® 302N Metrohm. The techniques used were square wave voltammetry (VOQ) and cyclic voltammetry (VC). Support electrolyte Britton Robinson buffer solution (BR) pH 4,5, reference electrode silver chloride Ag/AgCl, platinum wire as against electrode and EPC-FePC as working electrode. CBZ showed better analytical response using 1% of the modifier agent (FePC). Optimized VOQ parameters: potential increment of 6 mV, frequency  $60 \text{ s}^{-1}$ , amplitude 70 mV. The analytical curve was obtained using a linear range from  $5,71 \mu\text{g L}^{-1}$  to  $20,80 \mu\text{g L}^{-1}$ . Detection limit values (LD) of  $0,00876 \mu\text{g L}^{-1}$  and quantification (LQ) of  $0,0292 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $R^2$  equal to 0,9973. The proposed method uses simplified and low cost instrumentation compared to chromatographic techniques. The surface of EPC-FePC is easy to renew, fast analysis, high sensitivity and selective for the determination of carbendazim, being promising for a future application in drinking water.

**Keywords:** iron phthalocyanine, carbon paste, carbendazim, voltammetry, water.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Molécula do carbendazim.....	9
Figura 2 - Sistema de três eletrodos imersos em uma célula eletroquímica com fluxo de elétrons (e-) entre o eletrodo de trabalho (ET) e o eletrodo de referência (ER); CE = contra-eletrodo. ....	12
Figura 3 - (I) Aplicação de potencial na forma de uma onda triangular em voltametria cíclica; Voltamogramas cíclicos para um sistema reversível (II), irreversível (III) e quase-reversível (IV).....	15
Figura 4 - a) Sinal de excitação para VOQ; $\tau$ = tempo de um ciclo de onda quadrada; $E_{sw}$ = altura de pulso (mV); $E_{step}$ = incremento de potencial ou altura do degrau da escada (mV); $2E_{sw}$ = amplitude de pico a pico (mV); $i_1$ e $i_2$ = correntes no final do pulso direto e inverso. b) Voltamograma de onda quadrada para um sistema reversível e irreversível.....	16
Figura 5 - Eletrodo de pasta de carbono modificado.....	19
Figura 6 - A) Ftalocianina livre; B) Ftalocianina metálica; C) Ftalocianina de ferro. ....	21
Figura 7 - Potenciostato/galvanostato modelo PGSTART® 302N Metrohm.....	25
Figura 8 - Confecção do eletrodo de pasta de carbono modificado quimicamente.....	26
Figura 9 - Voltamogramas de onda quadrada com linha de base corrigida para 100 $\mu\text{L}$ de CBZ $1,912 \times 10^3 \mu\text{g L}^{-1}$ em tampão BR pH 4,5 registrados em diferentes eletrodos: branco (—); EPC (—); EPC-FePC 1% (—). eletrólito suporte tampão BR (pH 4,5); janela de potencial de 0,0 V a 1,4 V. ....	30
Figura 10 - Voltamogramas para diferentes percentagens de FePC no EPC: Branco (—); 1% (—); 3% (—); 5% (—); solução estoque de CBZ $1,912 \times 10^6 \mu\text{g L}^{-1}$ , tampão BR pH 4,5, janela de potencial de 0,0 V até 1,4 V. ....	31
Figura 11 - Voltamogramas de onda quadrada com linha de base corrigida para o estudo de pH tampão BR, CBZ $1,912 \times 10^4 \mu\text{g L}^{-1}$ sobre EPC-FePC 1%: pH 1,8 (—); pH 3,5 (—); pH 4,5 (—); pH 6,0 (—); pH 7,0 (—); pH 8,0 (—); pH 9,0 (—); pH 10,0 (—); $f = 60 \text{ s}^{-1}$ , $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$ , $a = 60 \text{ mV}$ .....	32
Figura 12 - Perfil voltamétrico para oxirredução do CBZ em EPC-FePC por VC em 100 $\mu\text{L}$ de uma solução estoque de CBZ $1,912 \times 10^6 \mu\text{g L}^{-1}$ sobre o 1% FePC e tampão BR pH 4,5. ....	33
Figura 13 - a) Voltamogramas cíclicos de 100 $\mu\text{L}$ de uma solução estoque de CBZ $1,912 \times 10^6 \mu\text{g L}^{-1}$ sobre o 1% FePC e tampão BR pH 4,5 em diferentes velocidades de varredura: 100 mV (—); 110 mV (—); 120 mV (—); 130 mV (—); 140 mV (—); b) Relação da $I_{pa}$ e $I_{pc}$ vs. $v^{1/2}$ ( $\text{mV s}^{-1}$ ) <sup>1/2</sup> . ....	33
Figura 14 - a) Relação do $I_{pa}$ e $I_{pc}$ vs $\text{mV s}^{-1}$ . b) Relação $\log v$ vs $\log (I_{pa}$ e $\log I_{pc})$ para 100 $\mu\text{L}$ de uma solução estoque de CBZ $1,912 \times 10^6 \mu\text{g L}^{-1}$ sob EPC – FePC 1% e tampão BR pH 4,5. ....	34
Figura 15 - Voltamogramas de VOQ do estudo de incremento de potencial, com linha de base corrigida para 50 $\mu\text{L}$ de uma solução de CBZ $1,912 \times 10^4 \mu\text{g L}^{-1}$ , em eletrólito suporte tampão BR (pH 4,5) sobre EPC-FePC 1%: 1 mV (—); 2 mV (—); 3 mV (—); 4 mV (—); 5 mV (—); 6 mV (—); 7 mV (—); 8 mV (—); 9 mV (—). Relação entre $I_p$ vs $E_s$ . ....	35

- Figura 16 - Voltamogramas de VOQ do estudo da frequência, com linha de base corrigida para 50  $\mu\text{L}$  de uma solução de CBZ  $1,912 \times 10^4 \mu\text{g L}^{-1}$  em tampão BR (pH 4,5) sobre EPC-FePC 1%: 10  $\text{s}^{-1}$  (—); 20  $\text{s}^{-1}$  (—); 30  $\text{s}^{-1}$  (—); 40  $\text{s}^{-1}$  (—); 50  $\text{s}^{-1}$  (—); 60  $\text{s}^{-1}$  (—); 70  $\text{s}^{-1}$  (—); 80  $\text{s}^{-1}$  (—); 90  $\text{s}^{-1}$  (—); 100  $\text{s}^{-1}$  (—); relação  $I/\mu\text{A}$  vs  $f/\text{s}^{-1}$  ..... 36
- Figura 17 - Voltamogramas de onda quadrada para estudo da amplitude de pulso em 50  $\mu\text{L}$  de uma solução de CBZ  $1,912 \times 10^4 \mu\text{g L}^{-1}$  em tampão BR (pH 4,5) sobre EPC-FePC 1%: 10 mV (—); 20 mV (—); 30 mV (—); 40 mV (—); 50 mV (—); 60 mV (—); 70 mV (—); 80 mV (—); 90 mV (—). Relação:  $I$  vs  $\Delta E_p$ . ..... 37
- Figura 18 - Estudo de pré-concentração para 50  $\mu\text{L}$  de uma solução de CBZ  $1,912 \times 10^4 \mu\text{g L}^{-1}$  em eletrólito suporte BR pH 4,5: Branco (—); 0 s (—); 10 s (—); 20 s (—); 30 s (—); 40 s (—); 50 s (—); 60 s (—); 70 s (—). ..... 38
- Figura 19 - Curva analítica e voltamogramas de onda quadrada para adições crescentes de CBZ  $1,912 \times 10^3 \mu\text{g L}^{-1}$ , tampão BR (pH 4,5) sobre 1% FePC;  $f = 60 \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$ ,  $a = 70 \text{ mV}$ . ..... 39

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores máximos permitidos (VMP) para alguns agrotóxicos na água potável, descritos na Portaria de Consolidação GM/MS n° 5, de 28 de setembro de 2017 e Portaria GM/MS n° 888 de 4 de maio de 2021.....	7
Tabela 2 – Possíveis processos de eletrooxidação de substâncias orgânicas na superfície do eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de ferro.....	22
Tabela 3 – Percentagem do agente modificador para confecção do eletrodo de trabalho.....	26
Tabela 4 - Intervalos dos parâmetros eletroquímicos estudados para determinação de CBZ por VOQ. ....	27
Tabela 5 – Volumes adicionados de uma solução de CBZ $1,912 \times 10^3 \mu\text{g L}^{-1}$ com incremento de $20 \mu\text{L}$ na célula eletroquímica contendo $20 \text{ mL}$ de eletrólito suporte tampão BR pH 4,5 para a construção da curva analítica. ....	28
Tabela 6 - Parâmetros eletroquímicos escolhidos por VOQ para determinação de CBZ em EPC-FePC. ....	37
Tabela 7 - Resultados da análise de variância para a curva analítica em uma solução de CBZ $1,912 \times 10^3 \mu\text{g L}^{-1}$ em uma faixa linear de $5,71 \mu\text{g L}^{-1}$ a $20,80 \mu\text{g L}^{-1}$ . ....	40
Tabela 8 - Resultado do estudo da precisão do método desenvolvido de CBZ em EPC-FePC. ....	40
Tabela 9 - Comparação entre métodos para determinação de carbendazim em diferentes matrizes. ...	41

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**ANVISA** – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

**APVMA** - Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority

**ANOVA** – Análise de variância

**a** - Amplitude

**b** – Sensibilidade da curva analítica (coeficiente angular da reta).

**BR** – Tampão Britton Robinson

**CBZ** – Carbendazim

**DAD** – Arranjo de Diodos

**ETA** – Estação de tratamento de Água

**E<sub>pa</sub>** – Potencial de pico anódico

**E<sub>pc</sub>** – Potencial de pico catódico

**ΔE<sub>s</sub>** – Incremento de potencial

**EPC** – Eletrodo de pasta de carbono

**EPC-FePC** – Eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de ferro

**EUA** – Estados Unidos da América

**FePC** – Ftalocianina de ferro

**f** – Frequência

**I<sub>pa</sub>** – Corrente de pico anódico

**I<sub>pc</sub>** – Corrente de pico catódico

**INCA** - Instituto Nacional de Câncer

**IUPAC** – União Internacional de Química Pura e Aplicada

**LD** – Limite de detecção

**LQ** – Limite de quantificação

**S<sub>b</sub>** – Desvio-padrão da média do sinal dos dez primeiros pontos da curva analítica

**UE** – União Europeia

**US EPA** – U.S. Environmental Protection Agency

**VOQ** – Voltametria de onda quadrada

**VC** – Voltametria cíclica

**VMP** – Valores Máximos Permitidos

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>6</b>
<b>2.1</b>	<b>Contaminantes emergentes</b> .....	<b>6</b>
<b>2.2</b>	<b>Pesticidas</b> .....	<b>7</b>
<b>2.3</b>	<b>Carbendazim</b> .....	<b>9</b>
<b>2.4</b>	<b>Técnicas Voltamétricas</b> .....	<b>12</b>
<b>2.5</b>	<b>Voltametria</b> .....	<b>12</b>
<i>2.5.1</i>	<i>Voltametria Cíclica</i> .....	<i>14</i>
<i>2.5.2</i>	<i>Voltametria de Onda Quadrada</i> .....	<i>15</i>
<b>2.6</b>	<b>Eletrodos Quimicamente Modificados</b> .....	<b>17</b>
<b>2.7</b>	<b>Eletrodos de pasta de carbono</b> .....	<b>19</b>
<b>2.8</b>	<b>Ftalocianinas</b> .....	<b>20</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>23</b>
<b>3.1</b>	<b>Geral</b> .....	<b>23</b>
<b>3.2</b>	<b>Específicos</b> .....	<b>23</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>24</b>
<b>4.1</b>	<b>Reagentes e soluções</b> .....	<b>24</b>
<b>4.2</b>	<b>Equipamentos e técnicas</b> .....	<b>24</b>
<i>4.2.1</i>	<i>Equipamentos</i> .....	<i>24</i>
<i>4.2.2</i>	<i>Técnicas</i> .....	<i>25</i>
<b>4.3</b>	<b>Escolha do eletrodo de trabalho</b> .....	<b>25</b>
<b>4.4</b>	<b>Percentagem do agente modificador para confecção do eletrodo de trabalho</b> .....	<b>26</b>
<b>4.5</b>	<b>Tratamento do eletrodo de trabalho</b> .....	<b>26</b>
<b>4.6</b>	<b>Estudo de pH</b> .....	<b>27</b>
<b>4.7</b>	<b>Estudo do comportamento eletroquímico de CBZ</b> .....	<b>27</b>
<b>4.8</b>	<b>Otimização das condições experimentais</b> .....	<b>27</b>
<b>4.9</b>	<b>Estudo de pré-concentração</b> .....	<b>27</b>
<b>4.10</b>	<b>Curva analítica para CBZ</b> .....	<b>28</b>
<b>4.12</b>	<b>Parâmetros de desempenho analítico</b> .....	<b>29</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>30</b>

<b>5.1</b>	<b>Estudo da escolha do eletrodo de trabalho por VOQ</b> .....	<b>30</b>
<b>5.2</b>	<b>Influência da percentagem do agente modificador FePC</b> .....	<b>31</b>
<b>5.3</b>	<b>Estudo de pH</b> .....	<b>31</b>
<b>5.4</b>	<b>Voltametria Cíclica: comportamento eletroquímico de CBZ em EPC-FePC 1%</b> ..	<b>32</b>
<b>5.5</b>	<b>Estudo de velocidade de varredura</b> .....	<b>33</b>
<b>5.6</b>	<b>Estudo e otimização dos parâmetros de VOQ</b> .....	<b>35</b>
<b>5.7</b>	<b>Estudo de pré-concentração</b> .....	<b>38</b>
<b>5.8</b>	<b>Curva Analítica</b> .....	<b>39</b>
<b>5.9</b>	<b>Estudo de precisão do método</b> .....	<b>40</b>
<b>5.10</b>	<b>Comparação entre os métodos cromatográficos e eletroanalíticos com o método proposto</b> .....	<b>41</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>42</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>44</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os pesticidas que pertencem a classe de compostos químicos dos carbamatos, são largamente usados na agricultura devido ao baixo custo e alta eficiência no controle de insetos, fungos e ervas daninhas. O carbendazim (CBZ) (do inglês, *methyl benzimidazol-2-yl carbamate*) é um fungicida sistêmico de classe toxicológica III, pertencente ao grupo dos pesticidas carbamatos. Tem sido utilizado para o controle de pragas agrícolas numa grande variedade de frutas e vegetais como: folhas de algodão, cevada, citros, feijão, maçã, milho, soja e trigo e em sementes de algodão, arroz, feijão, milho e soja, sendo um dos ingredientes ativos mais comercializados no Brasil. Porém, tem seu uso proibido para atividades agrícolas nos Estados Unidos da América e Canadá, por exemplo, por apresentar uma possível toxicidade reprodutiva e de desenvolvimento, além de ser um provável mutagênico e carcinogênico humano (ANVISA, 2020a; SILVA *et al.*, 2014; PMRA, 2006, 2011; USEPA, 2014).

Em números absolutos, ou seja, quando não se considera a quantidade de alimento produzida e a área plantada, o Brasil é um dos maiores consumidores de pesticidas no mundo, tendo movimentado em 2018 cerca de R\$ 14,5 bilhões neste mercado (BBC NEWS BRASIL, 2020; INCA, 2021; MELO, 2019). Esse fato está associado em decorrência do uso intenso de pesticidas durante o cultivo, a liberação do uso de sementes transgênicas que requer grande quantidade desses produtos, isenção de impostos concedida às indústrias que os fabricam, comercialização ilegal e as recentes aprovações para registro e uso de pesticidas perigosos para a saúde humana e meio ambiente (ANVISA, 2020a; ANVISA, 2022; INCA, 2015, 2021).

Impactos ambientais estão associados ao uso indiscriminado do consumo de pesticida no Brasil, que pode levar à ocorrência de contaminação de rios por CBZ devido ao seu escoamento para águas superficiais, podendo estar presente também na água potável e tratada (COSTA, 2017). De acordo com Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017 e Portaria GM/MS nº 888 de 4 de maio de 2021, o valor máximo permitido de CBZ em água potável vem da soma de CBZ e benomil, que é  $120 \mu\text{g L}^{-1}$  (BRASIL, 2017, 2021).

Relatos de resíduos de CBZ foram encontrados em águas superficiais, tratada, subterrânea e em efluente doméstico em vários lugares do mundo, inclusive no Brasil, expondo assim os seres humanos e organismos aquáticos a efeitos adversos desse contaminante (COSTA, 2017). Devido ao seu amplo uso no Brasil e a sua toxicidade, este composto químico está sendo submetido a uma reavaliação toxicológica desde 2019 pela ANVISA, e assim poderá haver o seu banimento para fins agrícolas no país (ANVISA, 2020b).

Neste sentido, cada vez mais se faz necessário o monitoramento de CBZ em água para avaliar possíveis traços deste contaminante. O método analítico mais utilizado para analisar CBZ é a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) acoplada a diferentes detectores, como o DAD (arranjo de diodos) e detectores de espectrometria de massa (ASHRAFI *et al.*, 2012).

Como alternativa aos métodos cromatográficos, que demandam longo preparo de amostra, tempo de análise e alto custo de reagentes, insumos e equipamentos (MAXIMIANO; CARDOSO; DE ARRUDA, 2016), têm se destacado os métodos eletroanalíticos, por possuírem baixo custo de instrumentação, alta sensibilidade, seletividade, baixo limite de detecção (LD), análises fáceis e rápidas, o que apresenta vantagem no monitoramento de pesticidas em diferentes matrizes (BRETT; BRETT, 1998; MONTEIRO; SANTOS JÚNIOR; SUSSUCHI, 2020). Além disso, podem ser utilizados modificadores químicos para a confecção do sensor, como as ftalocianinas metálicas.

Neste trabalho, a proposta é o desenvolvimento de um método utilizando um eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado com ftalocianina de ferro (EPC – FePC) para determinação de CBZ e futura aplicação em água potável.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Contaminantes emergentes

Contaminantes emergentes são compostos orgânicos recalcitrantes, ou seja, que possui difícil degradação e alta estabilidade química, e podem ser encontrados em águas, solos e ar, porém se conhece pouco a respeito da sua concentração no meio ambiente, do seu grau de ecotoxicidade, do dano à saúde humana devido à exposição crônica e do potencial de bioacumulação. Devido estes fatores, ainda não há uma legislação específica para eles e, portanto, não há seu monitoramento de rotina. A identificação desses compostos no meio ambiente foi possível devido ao avanço das técnicas analíticas nas últimas décadas (BILA e DEZOTTI, 2007; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; RIBEIRO 2018).

A ocorrência de contaminantes emergentes em água pode ser de origem natural, como as toxinas de algas, ou antrópica, devido à consequência da fabricação de produtos químicos e da síntese constante de novos produtos os quais atendem demandas da população, da agricultura e do setor industrial. Esses compostos incluem fármacos como analgésicos, antiinflamatórios, antibióticos etc.; produtos de cuidado pessoal, como fragrâncias, filtros solares, desinfetantes etc.; produtos químicos industriais, como plastificantes, retardantes de chamas, tensoativos e seus metabólitos etc.; subprodutos de desinfecção; hormônios e outros compostos desreguladores endócrinos; cafeína; agrotóxicos; drogas ilícitas e microplásticos (BILA; DEZOTTI, 2007; LUO *et al.*, 2014; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; PETROVIC; BARCELÓ, 2006).

Essas substâncias estão presentes no esgoto doméstico, em efluentes hospitalares e industriais, no escoamento superficial em áreas agrícolas e de criadouros de animais confinados etc. (LUO *et al.*, 2014) e são lançados em matrizes aquáticas, podendo ser encontrados em concentrações baixas como  $\mu\text{g L}^{-1}$  ou  $\text{ng L}^{-1}$ , porém, mesmo nessas condições, podem apresentar toxicidade para os organismos expostos a eles (RIBEIRO, 2018). A água possivelmente contaminada é captada e canalizada para uma Estação de Tratamento de Água (ETA) e submetida a tratamento convencional, que pode não ser eficiente para a remoção desses produtos químicos e seus subprodutos, havendo a possibilidade de estarem presentes na água potável (RAIMUNDO, 2011).

Devido à problemática dos contaminantes, países desenvolvidos têm adotado, nas últimas décadas, legislações estabelecidas por órgãos ambientais para o controle e/ou prevenção de tais compostos em águas destinadas ao consumo humano (STARLING *et al.*, 2018). No

Brasil, apenas algumas dessas substâncias, como agrotóxicos, estão inclusos no monitoramento de água potável destinada à população e os seus valores máximos permitidos (VMP) estão descritos na Portaria de Consolidação GM/MS n° 5, de 28 de setembro de 2017 e Portaria GM/MS n° 888 de 4 de maio de 2021, conforme a **Tabela 1**. Porém ainda não existe regulamento legal para o controle de tais contaminantes no lançamento de efluentes (RIBEIRO, 2018).

**Tabela 1** - Valores máximos permitidos (VMP) para alguns agrotóxicos na água potável, descritos na Portaria de Consolidação GM/MS n° 5, de 28 de setembro de 2017 e Portaria GM/MS n° 888 de 4 de maio de 2021.

Parâmetro	VMP ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
2,4 D	30
Alacloro	20
Aldicarbe + aldicarbesulfona + aldicarbesulfóxido	10
Aldrin + dieldrin	0,03
Atrazina + S-clorotriazinas	2
<b>Carbendazim + benomil</b>	<b>120</b>
Carbofurano	7
Clordano	0,2
Clorpirifós + clorpirifós-oxon	30

Fonte: adaptado de BRASIL, 2017, 2021.

## 2.2 Pesticidas

Pesticidas são compostos químicos sintéticos ou biológicos usados para controlar, impedir ou matar insetos, fungos, larvas, carrapatos, plantas ou qualquer praga em ambientes rurais, urbanos, industriais e hídricos. São usados com o objetivo de controlar as doenças causadas por estes e que na vegetação iriam interferir no crescimento da plantação. Pode ser usado tanto para atividades não agrícolas, como nas florestas nativas ou outros ecossistemas, como lagos e açudes, quanto para atividades agrícolas, como na limpeza do terreno e preparação do solo para o cultivo, no processo de acompanhamento de lavoura, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas (BRASIL, 2002; INCA, 2021).

Muitos pesticidas que contêm ingredientes ativos perigosos são fabricados em países estrangeiros, como os da EU (União Europeia), porém são proibidos nesses locais de origem

devido aos efeitos crônicos e agudos causados ao meio ambiente e aos seres humanos, como câncer, morte, dificuldades respiratórias etc., porém têm aprovação para registro e uso no Brasil e nos demais países em desenvolvimento (BBC NEWS BRASIL, 2020; CLARKE, 2019).

Os pesticidas não estão presentes apenas nas lavouras, mas também podem ser encontrados traços desses compostos químicos em alimentos tanto *in natura* quanto industrializados, como biscoitos, salgadinhos, pães, cereais matinais, lasanhas, pizzas, sucos etc. devido à presença no trigo, milho e soja etc. em sua composição, e como resultado da utilização de agrotóxicos classificados como de ação sistêmica, ou seja, seu ingrediente ativo atua penetrando no interior das folhas e da polpa, impossibilitando a eliminação deste mediante lavagem com água corrente ou retirada de cascas e folhas externas. Também há contaminação na parte interna da planta por agrotóxicos que atuam principalmente em sua parte externa, pois uma quantidade deste contaminante é absorvida (ANVISA, 2020c; INCA, 2015).

Esses compostos químicos também estão presentes em carnes e leites, pois os animais que se alimentam de ração com resquícios de agrotóxico são contaminados, havendo uma bioacumulação no seu organismo (INCA, 2015). Quanto a sua presença em ambiente aquático, podem contaminar animais desse ecossistema, e devido a bioacumulação em seus tecidos, poderá entrar na cadeia alimentar terrestre, expondo os seres humanos a essas substâncias (RIBEIRO, 2018).

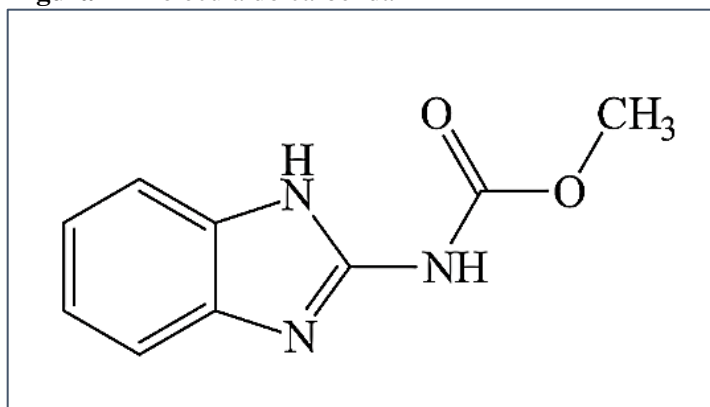
A água potável, que é destinada à população, também pode conter pesticidas, pois com as chuvas, essas substâncias escoam das lavouras até aos corpos d'água, que serão canalizadas até as ETAs. O tratamento convencional de água não é eficiente para remoção desses compostos, além de que na etapa de cloração, pode haver uma potencialização na formação de subprodutos, que podem ser mais tóxicos que a molécula original (COSTA, 2017; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

O órgão ambiental responsável pela detecção, regulamentação e fiscalização de agrotóxicos em alimentos é a ANVISA e a legislação em que consta os valores máximos permitidos (VMP) desses compostos químicos na água potável tratada, que é a água destinada a população, é a Portaria de Consolidação n° 5, de 28 de setembro de 2017 e Portaria n° 888 de 4 de maio de 2021 do Ministério da saúde (BRASIL, 2017, 2021).

### 2.3 Carbendazim

O carbendazim (CBZ), de fórmula molecular  $C_9H_9N_3O_2$ , cuja estrutura química está representada na **Figura 1**, é um fungicida orgânico sistêmico pertencente ao grupo de compostos carbamatos bendizimidazóis e está presente como ingrediente ativo entre os 20 agrotóxicos mais comercializados no Brasil (RIBEIRO, 2018; UOL, 2022).

**Figura 1-** Molécula do carbendazim



Fonte: Adaptado de SILVA; BARROS; PAVÃO, 2014.

CBZ é um composto com baixa solubilidade em água, mas apesar disso possui grande potencial de contaminação em águas superficiais, pois resiste a processos de hidrólise e fotólise em condições ambiente, (pH 7,0 e temperatura de 20 °C), ou seja, sua degradação é lenta, logo irá persistir por mais tempo no meio ambiente (COSTA, 2017; RIBEIRO, 2018). É um subproduto dos fungicidas benomil, quando este é dissolvido na água em meio ácido (CLEMONS; SILER, 1969 *apud* MELO; SILVA, 1997) e do tiofanato metílico, devido à sua ciclização degradativa (RAJAGOPAL *et al.*, 1984 *apud* MELO; SILVA, 1997).

O CBZ é considerado pela ANVISA como um fungicida de classe toxicológica III, ou seja, de toxicidade média. Em seres humanos, o CBZ tem uma possível toxicidade reprodutiva, toxicidade para o desenvolvimento embrionário e neonatal e tem um possível efeito mutagênico nos óvulos e espermatozoides, com base em experimentos realizados em animais (ANVISA, 2020a; ANVISA, 2022). É um provável carcinogênico humano (USEPA, 2014), tóxico para a maioria dos organismos aquáticos, abelhas e minhocas (IUPAC, 2022).

Segundo a Portaria n° 5, de 28 de setembro de 2017 e Portaria n° 888 de 4 de maio de 2021 do Ministério da Saúde, o valor máximo permitido da soma de CBZ e benomil em água potável é de  $120 \mu\text{g L}^{-1}$  (BRASIL, 2017, 2021), quantidade muito superior quando comparado ao valor permitido na UE, que estabelece um valor máximo na água potável de  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  para

qualquer pesticida, de forma individual e de  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  para os níveis totais de pesticidas, e os regulamentos Australianos, que estabelecem  $90,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de CBZ em água potável (SCHEEL; TARLEY, 2019).

Nos EUA (Estados Unidos da América) e Canadá, o CBZ tem seu uso aprovado para fins não agrícola (USEPA, 2014; PMRA, 2006, 2011) e na Austrália é usado, mediante restrições (APVMA, 2012). Não é aprovado no Reino unido e em alguns países da UE seu uso é aprovado mediante uma legislação específica EC 1107/2009 (IUPAC, 2022).

No Brasil, foi detectado CBZ em águas superficiais e potáveis nos estados do Rio Grande do Sul (CALDAS *et al.*, 2013) e São Paulo (MONTAGNER *et al.*, 2014) e nas águas superficiais do estado do Mato Grosso (RIBEIRO *et al.*, 2013) além de ter sido detectado em águas superficiais, potável, subterrânea e em efluente doméstico em vários lugares do mundo (COSTA, 2017).

Em agosto de 2019 a ANVISA divulgou uma lista com sete componentes ativos de agrotóxicos que terão reavaliação toxicológica, sendo o CBZ o primeiro da lista, devido seu risco a saúde humana (ANVISA, 2019). No final do mês de dezembro de 2019, a reavaliação do CBZ foi iniciada (ANVISA, 2020b) e em fevereiro de 2022 foi apresentado durante uma reunião um relatório elaborado por técnicos da gerência-geral de toxicologia da ANVISA, em que eles recomendam a proibição da venda e do uso de agrotóxicos à base de CBZ, com base em evidências técnicas e científicas, e que não há como estabelecer um limite mínimo de dose segura para a exposição a este ingrediente ativo (ANVISA, 2022).

De todo o exposto acima acerca da problemática envolvendo CBZ, é que a detecção e seu monitoramento se fazem necessário. Muitas metodologias são aplicadas para a determinação de CBZ em diversas matrizes, como cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) acoplada com DAD, espectroscopia de massas, eletroforese capilar acoplada com DAD, entre outros (ASHRAFI *et al.*, 2012). Porém essas técnicas demandam muito tempo de análise e de preparo da amostra, devido as etapas de separação e de pré-tratamento, assim como alto custo dos reagentes e dos equipamentos (MAXIMIANO; CARDOSO; DE ARRUDA, 2016).

Os métodos eletroquímicos surgem como alternativa promissora por apresentar um custo menor de aquisição de equipamento, oferecerem análises rápidas, sensíveis, seletivas e mínimo gasto de reagentes. Além do que é possível fazer análises em amostras coloridas ou que contenham partículas sólidas dispersas e de forma direta em muitos casos, ou seja, sem a necessidade de uma etapa de pré-tratamento e mesmo quando este for necessário, o processo é

mais simples, requer menos tempo e é mais viável economicamente quando comparado as metodologias de preparação para aplicação e detecção cromatográfica (GALLI *et al.*, 2006).

Na literatura são encontrados alguns trabalhos que propuseram métodos para a determinação de carbendazim em diferentes matrizes utilizando técnicas voltamétricas através de modificações em superfícies eletródicas a base de carbono, a destacar:

- a) Kottwitz *et al.* (2006) determinaram CBZ em eletrodo de pasta de carbono (EPC) modificado com zeólita, usando voltametria de pulso diferencial. O LD foi de  $1,91 \mu\text{g L}^{-1}$ ;
- b) Ashrafi *et al.* (2012) determinaram CBZ em água de rio através do EPC modificado com tricresil fosfato, usando a voltametria de stripping adsortiva de pulso diferencial. O LD do método foi de  $57,35 \mu\text{g L}^{-1}$ ;
- c) Lúcio (2015) determinou CBZ em amostras de água potável, usando voltametria de onda quadrada (VOQ) e EPC modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizado com LD de  $0,002 \mu\text{g L}^{-1}$ ;
- d) Maximiano, Cardoso e De Arruda (2016) determinaram CBZ em EPC usando VOQ em sucos de frutas cítricas com LD de  $1,04 \mu\text{g L}^{-1}$ .
- e) Severo (2018) determinou CBZ em EPC modificado com ftalocianina de cobalto com LD de  $12,2 \mu\text{g L}^{-1}$  usando VOQ. A aplicação foi em amostras de sucos de laranja.
- f) Zhou *et al.* (2019) determinaram CBZ através do sensor eletroquímico baseado em EPC modificado com  $\text{ZnWO}_4$  dopado com Ce. O LD obtido foi de  $0,63 \mu\text{g L}^{-1}$ , usando voltametria de pulso diferencial.
- g) Sant'Anna *et al.* (2020) desenvolveram um sensor eletroquímico de pasta de carbono modificado com biocarvão e óxido de grafeno reduzido para determinação de CBZ em suco de laranja integral, folhas de alface, água potável e amostras de efluentes, usando voltametria de pulso diferencial. O LD obtido foi de  $0,44 \mu\text{g L}$ .

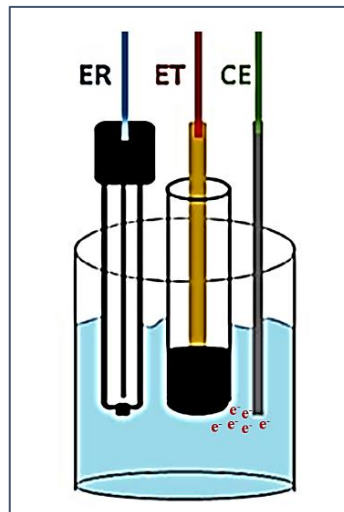
## 2.4 Técnicas Voltamétricas

### 2.5 Voltametria

A voltametria é uma técnica eletroanalítica que consiste na medida da corrente elétrica, que é resultante de uma reação redox ocasionada pela aplicação controlada de um potencial em um sistema eletroquímico formado por três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e eletrodo auxiliar ou contra-eleto) e uma célula eletroquímica (ALEIXO, 2003),

#### Figura 2.

**Figura 2** - Sistema de três eletrodos imersos em uma célula eletroquímica com fluxo de elétrons ( $e^-$ ) entre o eletrodo de trabalho (ET) e o eletrodo de referência (ER); CE = contra-eleto.



Fonte: adaptado de MONTEIRO; SANTOS JÚNIOR; SUSSUCHI, 2020.

Na **Figura 2**, os três eletrodos estão conectados a um amplificador operacional e a um potenciostato, e quando este aplica uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho **ET** e o eletrodo de referência **ER**, o potencial vai variar a uma velocidade constante em função do tempo, e o amplificador agirá aumentando a resistência do eletrodo de referência, e assim seu potencial permanecerá constante durante os experimentos, e diminuindo a resistência do contra-eleto **CE**, para que possa haver fluxo de elétrons entre **CE** e o **ET**. Em seguida, o potenciostato irá registrar a corrente gerada da reação de oxirredução que ocorre na superfície do **ET** e as informações sobre o analito serão expressas em gráficos denominados de voltamogramas e descritas em função do potencial *versus* corrente elétrica. Quanto maior a magnitude do sinal, maior a transferência de carga do analito para o eletrodo e assim maior a

concentração do analito na célula eletroquímica (MONTEIRO; SANTOS JÚNIOR; SUSSUCHI, 2020; PACHECO, *et al.* 2013; SKOOG *et al.*, 2006).

Quanto aos eletrodos, o **CE** pode ser de fio de platina, ouro, carbono vítreo etc. O **ER**, geralmente é de prata/cloreto de prata (PACHECO *et al.* 2013). O **ET** consiste em um disco condutor (que pode ser de metal inerte como platina e ouro, grafite pirolítico, carbono vítreo etc.), que é revestido por um tubo cilíndrico de material inerte (como Teflon, Kel-F e vidro borossilicato de sódio). Ele possui uma pequena área a fim de propiciar uma maior polarização e é nessa superfície que ocorre as reações de oxidação e/ou redução do analito. Para garantir a seletividade, não pode haver sinal na região de potencial em que o analito será analisado (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Outra informação importante acerca do **ET** é que este possui uma janela de potencial específica para a realização das medidas voltamétricas e que depende do material do eletrodo e da solução aquosa na qual ele está imerso. Os potenciais muito positivos são inviáveis para as medidas, devido às grandes correntes geradas por causa da oxidação da água para gerar oxigênio molecular; os potenciais muito negativos também são inviáveis devido à redução da água para produzir hidrogênio (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A célula eletroquímica geralmente é de vidro, impermeável, transparente e quimicamente inerte (WANG, 2000). O eletrólito suporte é colocado dentro da célula para que haja fluxo de cargas entre os eletrodos através dos seus íons, logo ele precisa ter condutividade suficiente para diminuir a resistência da solução. Suas espécies químicas não podem reagir com os analitos presentes na solução e ele não pode sofrer oxidação ou redução no eletrodo de trabalho durante as medidas eletroquímicas, além de ter alta solubilidade. Eletrólitos de suporte podem ser um sal inorgânico, como os percloratos, nitratos e sulfatos de sódio e de potássio; um ácido mineral ou um tampão, quando se quer ter um controle de pH, sendo muito utilizadas soluções-tampão de acetato, fosfato, citrato, borato, Britton Robinson (BR) (AGOSTINHO; VILLAMIL, 2004).

As técnicas voltamétricas compreendem a voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial, voltametria de onda quadrada, entre outras. Neste trabalho, serão abordadas as técnicas de voltametria cíclica (VC) e voltametria de onda quadrada.

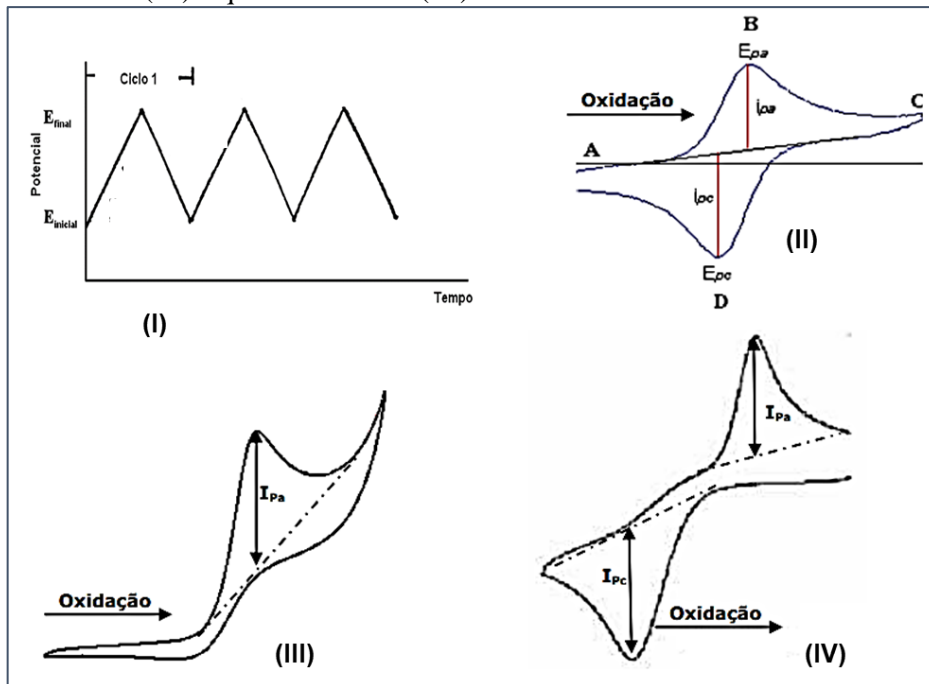
### 2.5.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica geralmente é aplicada como técnica investigativa. Nela podemos identificar se uma reação é reversível ou irreversível, se há intermediários na reação, além de informações a respeito da cinética de reação de transferência de elétrons e adsorção na superfície do eletrodo. O tipo de voltamograma gerado vai depender da reação eletroquímica do composto que está sendo investigado no eletrodo (HARRIS, 2001; PACHECO *et al.*, 2013; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; WANG, 2000).

A VC consiste na aplicação de potencial na forma de uma onda triangular entre o eletrodo de trabalho e o de referência, que varia linearmente com o tempo a uma velocidade conhecida (**Figura 3**). A varredura inicial acontece na direção de potenciais mais positivos, na forma de uma rampa linear crescente, e quando o potencial final escolhido é atingido, a varredura ocorre no sentido inverso, até o potencial inicial, esse processo é chamado de varredura reversa (HARRIS, 2001; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Como resposta a essa perturbação, uma reação de oxirredução da espécie química de interesse ocorre na superfície do eletrodo de trabalho, gerando um voltamograma com dois sinais de excitação, anódico e catódico, referentes ao processo de oxidação e redução do analito, respectivamente, isto acontece para processos reversíveis ou quase reversíveis. Para processos irreversíveis, haverá apenas um sinal, catódico ou anódico. Os parâmetros eletroquímicos importantes nesta técnica são os picos de corrente anódica ( $i_{pa}$ ) e catódica ( $i_{pc}$ ), potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ) e catódico ( $E_{pc}$ ) e potenciais de meia onda  $E_{p1/2}$  (HARRIS, 2001; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

**Figura 3** - (I) Aplicação de potencial na forma de uma onda triangular em voltametria cíclica; Voltamogramas cíclicos para um sistema reversível (II), irreversível (III) e quase-reversível (IV).

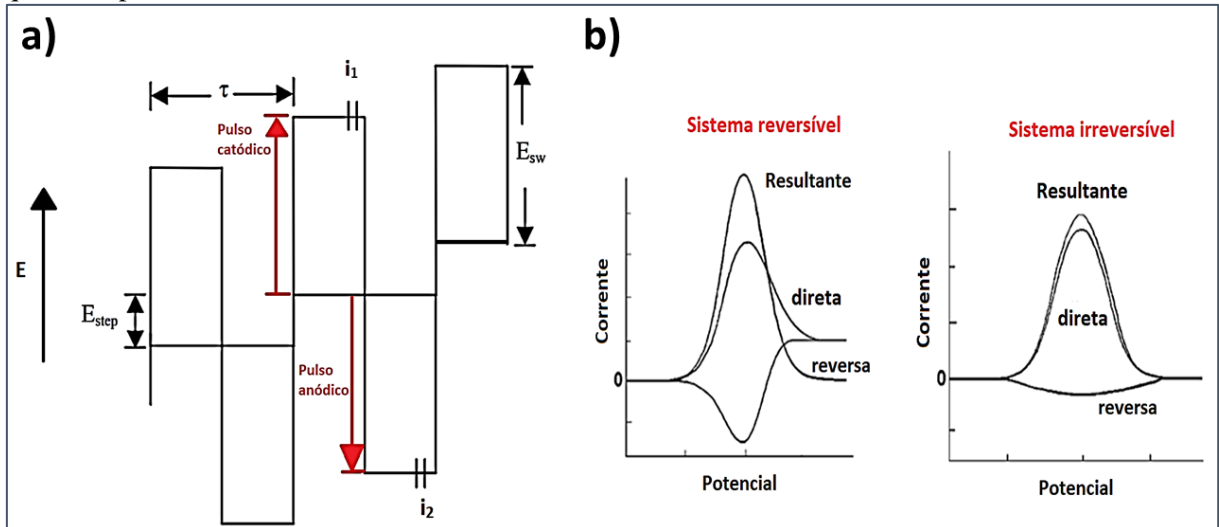


Fonte: adaptado de BRETT e BRETT, 1996; SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002.

### 2.5.2 Voltametria de Onda Quadrada

A voltametria de onda quadrada consiste em aplicar pulsos de potenciais catódico e anódico entre o eletrodo de trabalho e o de referência, em intervalos constantes de tempo ( $\tau$ ) e desta forma gerar corrente elétrica e sinal analítico. Os pulsos de potenciais são semelhantes a uma onda quadrada sobreposta em um degrau de uma escadaria (**Figura 4a**), no qual a altura dos degraus ( $E_{\text{step}}$ ), sua largura, que corresponde ao tempo ( $\tau$ ), e a amplitude de cada pulso, são sempre constantes durante as medidas e irão influenciar nas características da corrente elétrica (HARRIS, 2001; OSTERYOUNG, J.; OSTERYOUNG, R., 1985; SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

**Figura 4 - a)** Sinal de excitação para VOQ;  $\tau$  = tempo de um ciclo de onda quadrada;  $E_{sw}$  = altura de pulso (mV);  $E_{step}$  = incremento de potencial ou altura do degrau da escada (mV);  $2E_{sw}$  = amplitude de pico a pico (mV);  $i_1$  e  $i_2$  = correntes no final do pulso direto e inverso. **b)** Voltamograma de onda quadrada para um sistema reversível e irreversível.



Fonte: adaptado de HARRIS, 2001; SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003.

O potencial catódico é onde ocorre a redução da espécie química e o potencial anódico ou inverso é onde ocorre a reoxidação do produto formado na etapa anterior. A corrente total medida possui contribuição da corrente farádica, que é a corrente desejável, e da corrente capacitiva, que é o ruído. Para diminuir a influência da corrente capacitiva, são realizadas duas medições de corrente elétrica, uma no final do pulso direto ( $i_1$ ) e outra no final do pulso inverso ( $i_2$ ) e a corrente resultante é subtração delas ( $i_1 - i_2$ ) (HARRIS, 2001). Como resultado, obtemos um aumento da sensibilidade do método e um voltamograma de onda quadrada, que consiste em picos de forma gaussiana e que é função da corrente resultante versus o potencial de cada degrau da escadaria, **Figura 4b**. A área do pico é diretamente proporcional à concentração do analito (PACHECO *et al.*, 2013).

O fato de considerar a corrente inversa, faz com que a VOQ seja uma das técnicas de pulso mais sensíveis, alcançando limites de detecção comparáveis com os das técnicas cromatográficas e espectroscópicas (HARRIS, 2001; SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003). Ela também permite frequências de 1 a 100 ciclos de onda quadrada por segundo, tornando possível o uso de velocidade de varredura de potencial entre 100 a 1000  $\text{mV s}^{-1}$ , que é uma velocidade muito rápida, fazendo com que o tempo de análise dure poucos segundos (PACHECO *et al.*, 2013).

## 2.6 Eletrodos Quimicamente Modificados

Sensores eletroquímicos são dispositivos de análise que coletam dados do sistema eletroquímico e nos traz informações analíticas a respeito dele, com manipulação mínima desse sistema. São de fácil portabilidade, baixo custo, possibilidade de miniaturização e facilidade de automação. Os eletrodos quimicamente modificados foram desenvolvidos com objetivo de maximizar o sinal analítico, ou seja, diminuir os efeitos indesejados nas medidas, como a presença de interferentes e ruídos eletrônicos, e aumentar a seletividade, sensibilidade, obter menor limite de detecção e limite de quantificação (LQ) (LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006).

Os eletrodos quimicamente modificados são compostos por um eletrodo base com espécies quimicamente ativas imobilizadas à sua superfície, a fim de que esta superfície tenha comportamentos desses reagentes imobilizados, e assim haja aceleração da transferência de elétrons nas reações, maior deposição e acumulação de determinado analito, alterando assim a seletividade e reatividade do eletrodo base (PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002; WANG, 2000).

Os materiais de eletrodos em que a transferência de elétrons é lenta, pode ser adicionado espécies químicas tais como moléculas orgânicas, compostos organometálicos (ferrocenos, ftalocianinas, metaloporfirinas etc.) ou enzimas em sua estrutura. Com a cinética de transferência de elétrons mais rápida e a energia de ativação de transferência de elétrons reduzida devido a essa modificação no eletrodo base, a velocidade da reação vai ser mais rápida e o sobrepotencial de ativação será reduzido, aumentando assim a seletividade da medida, pois será possível aplicar potenciais mais baixos durante o experimento e os potenciais de eletrólise dos interferentes será mais difícil de serem alcançados (PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002; SOUZA, 1997).

O material do eletrodo base, cuja superfície sofrerá a modificação, pode ser de ouro, platina, fibras de carbono, carbono vítreo, pasta de carbono etc., e sua escolha vai depender das características eletroquímicas do substrato e do método de modificação da superfície do eletrodo. Desta forma, é possível fazer inúmeras combinações de eletrodo base e modificador para variadas aplicações, como por exemplo nas indústrias de alimentos; no monitoramento ambiental de rejeitos industriais como misturas gasosas, óleos, metais pesados; monitoramento de defensivos agrícolas em solos e águas; na detecção de drogas etc. (MONTEIRO; SANTOS JÚNIOR; SUSSUCHI, 2020; PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002).

Há variados métodos de imobilização do modificador sobre a superfície do eletrodo base: adsorção, ligação covalente, deposição de filmes poliméricos e materiais compósitos,

entre outros. A adsorção consiste em expor, geralmente através da imersão, o eletrodo base a um solvente apropriado e que contenha o modificador dissolvido ou adicionar esta solução através de uma micropipeta na superfície do eletrodo e em seguida, deixar o solvente evaporar. Esta técnica, apesar de ser simples, é limitada, pois produz apenas uma monocamada do modificador, limitando a faixa de resposta linear. Limitada também devido ao processo de equilíbrio onde ocorre a dessorção do modificador para o meio, e então pode haver perda de reprodutibilidade nas medidas e redução da vida útil desse eletrodo (SOUZA, 1997).

Outro método em que o agente modificador pode se ligar ao substrato do eletrodo é através da ligação covalente. Estes substratos possuem grupos funcionais que podem ser convertidos em uma forma mais reativa através de etapas de ativação e através de novas ligações químicas e assim imobilizar o agente modificador em sua superfície. É um método estável, porém forma no máximo uma monocamada imobilizada, além de ser de difícil execução. É muito empregado na imobilização de enzimas (EDWARDS; BERGREN; PORTER, 2007; PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002; SOUZA, 1997).

Na deposição de filmes poliméricos, a superfície do eletrodo é recoberta por filmes poliméricos condutores ou permeáveis ao eletrólito suporte e ao analito de interesse. É possível imobilizar sucessivas monocamadas do modificador, aumentando o número de sítios ativos devido a espessura do filme polimérico na superfície do eletrodo, ampliando assim a resposta eletroquímica (EDWARDS; BERGREN; PORTER, 2007; PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002; SOUZA, 1997).

Um compósito é uma mistura de reagentes de naturezas distintas, que quando misturadas, formam um novo composto que pode ter características particulares. Nesta técnica é muito comum utilizar carbono em pó para a formação de materiais compósitos e assim modificar eletrodos: eletrodo de pasta de carbono, de grafite-epóxi, impressos etc. A forma de preparação consiste em misturar o agente modificador com o carbono em pó ou adicionar solvente nessa mistura. Em seguida ocorre a evaporação do solvente, e as partículas de carbono ficam recobertas pelo agente modificador, havendo assim uma maior homogeneidade dele (PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002; SOUZA, 1997).

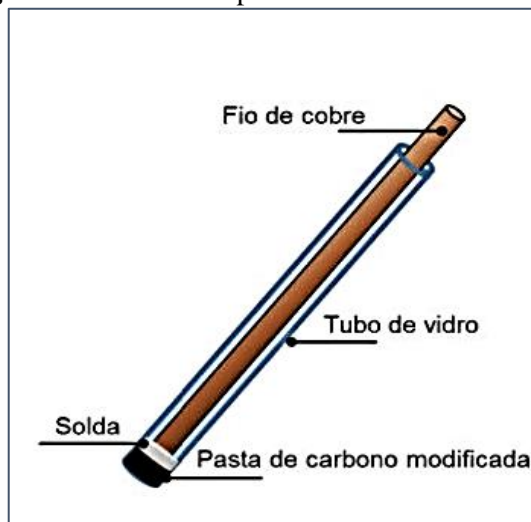
## 2.7 Eletrodos de pasta de carbono

Os eletrodos a base de carbono são de carbono vítreo, de fibra de carbono, filmes de carbono, grafite epóxi, de pasta de carbono, entre outros. Possuem características como: ampla janela de potencial, baixa corrente de fundo, baixo ruído, rica superfície química, baixo custo, inércia química, são reativos e podem ser adaptados para diversas aplicações. Uma vantagem da pasta de carbono sobre os demais eletrodos a base de carbono é sua superfície ser de fácil renovação e modificação (WANG, 2000).

A pasta de carbono é preparada pela mistura de pó de grafite com algum líquido orgânico que agirá como ligante, preenchendo assim os espaços vazios entre as partículas de grafite e proporcionando uma espessura pastosa, permitindo que esta seja compactada e fixada no interior do eletrodo de trabalho (ADAMS, 1963; PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002).

A pasta de carbono permite a modificação interna da sua estrutura química (**Figura 5**), diferente de outros eletrodos sólidos convencionais, em que a modificação ocorre apenas na superfície do eletrodo. É possível a imobilização de vários substratos em sua estrutura como espécies orgânicas, inorgânicas, enzimáticas, entre outras, podendo desta forma contribuir para o aumento da corrente de pico, que resultará em menores limites de detecção (PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002).

**Figura 5** - Eletrodo de pasta de carbono modificado.



Fonte: adaptado de LOURENÇO, 2016.

O ligante orgânico tem que ser imiscível na solução que está dentro da célula eletroquímica, não pode ser eletroativo e nem conter impurezas que se oxidem ou reduzem na janela de potencial a ser estudado. Exemplos de ligantes orgânicos: óleo mineral Nujol<sup>®</sup>, o qual apresenta melhor desempenho, óleo de parafina, graxa de silicone e bromonaftaleno etc. (ADAMS, 1963; PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002).

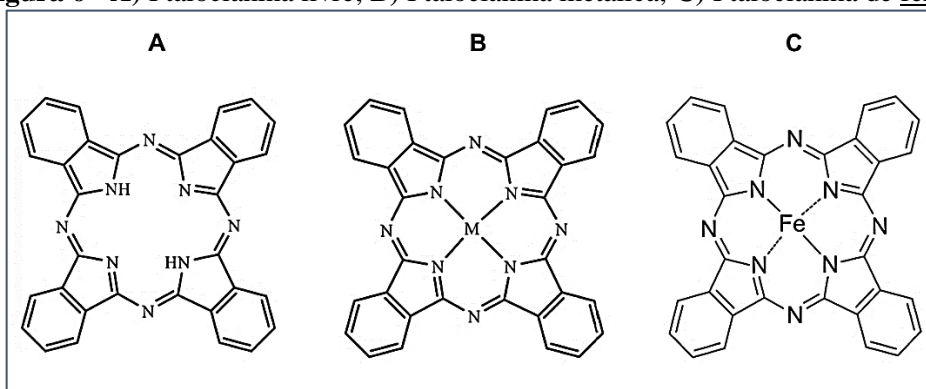
## 2.8 Ftalocianinas

As ftalocianinas foram descobertas e caracterizadas no início do século XX e usadas na indústria têxtil e de corantes por possuírem estabilidade térmica, baixa solubilidade e absorção de radiação na região do visível devido à alta conjugação eletrônica de suas estruturas químicas. Atualmente são aplicadas em displays ópticos, materiais semicondutores, sensores de gás, células solares etc. A síntese ocorre através da ciclotetramerização de moléculas como anidrido ftálicos, derivados de ftalimidias, derivados de isoindóis ou ftalonitrilos (DE OLIVEIRA *et al.*, 2015; GOBO, 2013).

As ftalocianinas são compostos sintéticos, aromáticos e geralmente de cor azul-verdeada, usualmente planares e que possuem quatro unidades de anéis de isoindol ligados entre si através de átomos de nitrogênio. Em sua estrutura química, dois átomos de nitrogênio se ligam covalentemente com dois átomos de hidrogênio, formando as chamadas ftalocianinas livres, **Figura 6A**. As ftalocianinas não substituídas possuem baixa solubilidade em água e em alguns solventes orgânicos (LOMAX, 2005; ÖZÇEŞMECI *et al.*, 2013). Sua conjugação eletrônica, proveniente da nuvem de elétrons que se desloca entre átomos de nitrogênio e carbono, proporciona suas principais características, como estabilidade química e térmica (DE OLIVEIRA *et al.*, 2015; GOBO, 2013; SPÍNDOLA, 2016).

Os átomos de hidrogênio da ftalocianina podem ser substituídos por um metal, geralmente metais de transição (**Figura 6B**) como o ferro (**Figura 6C**), e este estará ligado aos átomos de nitrogênio centrais, formando assim uma ftalocianina metálica ou uma metaloftalocianina, um composto de coordenação. É possível também modelar sua estrutura química acrescentando-se substituintes adequados aos anéis benzênicos. Todas essas formas de modelação influenciam nas propriedades físico-químicas de ftalocianinas, como a reatividade (DE OLIVEIRA *et al.*, 2015; GOBO, 2013; TOMÉ, 2015).

**Figura 6 - A)** Ftalocianina livre; **B)** Ftalocianina metálica; **C)** Ftalocianina de ferro.



Fonte: adaptado de TOMÉ, 2015; DEMIR; SILAH; USLU, 2022.

Devido a sua estrutura química, seus centros reativos e propriedades físicas, as metalofthalocianinas possuem a capacidade de catalisar diversas reações químicas, ou seja, têm a capacidade de diminuir o potencial de ativação, promovendo processos redox rápidos com pequenos gastos de energia. Agem como mediadores de transferências de elétrons em diversas reações e necessitam de mínima reorganização de energia. Em contato com uma superfície condutora eletrônica, como a de um eletrodo, promovem reações eletroquímicas melhoram os parâmetros cinéticos como o aumento da intensidade de corrente e a redução do potencial de pico. Possuem uma larga faixa de potencial de trabalho, tanto na direção catódica, quanto na direção anódica e podem ser usados em meio ácido ou básico. Por estes motivos, as metalofthalocianinas estão sendo imobilizadas em sensores eletroquímicos para diversas aplicações (ZAGAL, 1992; ZAGAL *et al.*, 2010).

Estudos sugerem que a eletrooxidação na superfície de eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de ferro (EPC-FePC) pode ocorrer tanto no centro metálico quanto no anel das ftalocininas, ocorrendo assim uma mudança do estado de oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$  e a conseqüente oxidação da molécula orgânica de interesse. Em seguida, o ferro é reduzido  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  conforme esquematizado na **Tabela 2**. (SISWANA; OZOEMENA; NYOKONG, 2006; SHAI DAROVA; BUDNIKOV; ZARIPOVA, 2001).

**Tabela 2** – Possíveis processos de eletrooxidação de substâncias orgânicas na superfície do eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de ferro.

ETAPA	PROCESSO
1	$\text{Fe}^{2+}\text{Pc} \rightarrow \text{Fe}^{3+}\text{Pc} + \text{e}^{-}$
2	$\text{Fe}^{3+}\text{Pc} + \text{Molécula Orgânica}^{-} \rightarrow [\text{Fe}^{3+}\text{Pc}(\text{Molécula Orgânica}^{-})]$
3	$[\text{Fe}^{3+}\text{Pc}(\text{Molécula Orgânica}^{-})] \rightarrow \text{Fe}^{2+}\text{Pc} + \text{Molécula Orgânica}_{(\text{oxidada})}$

Fonte: adaptado de Siswana, Ozoemena e Nyokong, 2006.

Estudos descritos na literatura mostram que eletrodos de carbono modificado quimicamente com ftalocianina de ferro têm sido usado para determinação de pesticidas:

- a) Shaidarova, Budnikov e Zaripova (2001) desenvolveram um método para determinação de pesticidas à base de ditiocarbamato (carbathion, nabam, ferbam, thiram e tiuram) usando EPC modificado com ftalocianinas de ferro(II) e de cobalto(II).
- b) Siswana, Ozoemena e Nyokong (2006) construíram um EPC modificado com nanopartículas de ftalocianina de ferro(II) para a quantificação do herbicida amitrol em amostras de água de torneira.
- c) Siswana, Ozoemena e Nyokong (2008) desenvolveram um método para detecção do herbicida amitrol usando o complexo de tetraaminoftalocianina de ferro(II) eletropolimerizado em eletrodo de grafite pirolítico de plano basal modificado por nanotubos de carbono de paredes múltiplas.
- d) Mugadza e Nyokong (2010) estudaram a oxidação eletrocatalítica dos herbicidas amitrol e diuron em eletrodo de carbono vítreo modificado com dendrímero de nanotubo de carbono de parede simples de tetraaminoftalocianina de ferro(II).
- e) Devasenathipathy *et al.* (2015) determinaram 4-nitrofenol, composto químico utilizado na síntese de pesticidas, fungicidas etc., em amostras de água de torneira, usando eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de ftalocianina de ferro e nanofolhas de grafeno.
- f) Galal Eldin *et al.* (2019) determinaram azida, composto químico utilizado no controle de pragas agrícolas etc., usando um sensor baseado em carbono. Este foi revestido com poli-(octiltiofeno) e coberto com um filme de ftalocianina de ferro(II).
- g) Demir *et al.* (2021) desenvolveram um eletrodo de pasta de nanotubos de carbono de paredes múltiplas modificado com ftalocianina de ferro(III) para a determinação do herbicida fluometuron. A aplicação foi realizada em amostras de água de torneira e em formulações de herbicidas comerciais.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Geral

Desenvolver um eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado com ftalocianina de ferro visando a determinação de carbendazim em água potável.

#### 3.2 Específicos

- ✓ Estudar a escolha do eletrodo de trabalho;
- ✓ Escolher a percentagem do agente modificador;
- ✓ Determinar o pH ótimo em tampão BR;
- ✓ Estudar o comportamento eletroquímico de CBZ;
- ✓ Otimizar os parâmetros VOQ (incremento, amplitude e frequência);
- ✓ Estudar o tempo de pré-concentração;
- ✓ Construir a curva analítica;
- ✓ Estimar parâmetros de desempenho analítico;

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados foram de grau de pureza analítico. Foram utilizados carbendazim (pureza  $\geq 97\%$ ), pó de grafite ( $\leq 20$  mm, pureza  $\geq 99\%$ ); pó de ftalocianina de ferro (pureza  $\geq 97$ ) e óleo mineral (Nujol<sup>®</sup>), todos adquiridos da Sigma Aldrich.

A solução estoque de carbendazim  $1,912 \times 10^6 \mu\text{g L}^{-1}$  e diluições subsequentes ( $1,912 \times 10^5$ ,  $1,912 \times 10^4$ ,  $1,912 \times 10^3 \mu\text{g L}^{-1}$ ) foram feitas em acetonitrila/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ) 1:1 v/v, e mantidas sob refrigeração após preparadas.

A solução tampão Britton-Robinson  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foi usado como eletrólito suporte, preparada pela mistura de 2,3 mL de ácido acético (P.A.), 2,7 mL de ácido fosfórico (P.A) e 5,0 g de ácido bórico, dissolvidos em água e levados ao volume final em balão volumétrico de 1 L, de acordo com os procedimentos descritos por ENSAFI *et al.* (2004).

Todas as soluções utilizadas foram preparadas com água ultrapura obtida através de sistema Millipore Milli-Q System (condutividade  $\leq 0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$ ). Os experimentos foram realizados sob temperatura ambiente controlada ( $21^\circ\text{C}$ ).

### 4.2 Equipamentos e técnicas

#### 4.2.1 Equipamentos

As medidas voltamétricas foram feitas utilizando o potenciostato/galvanostato modelo PGSTART@302N Metrohm (**Figura 7**), conectado a um computador para registros das medidas voltamétricas. Utilizou uma célula eletroquímica contendo 20 mL de eletrólito suporte (tampão Britton Robinson) e um agitador magnético, equipada com um sistema de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência o  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ( $\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), o contra eletrodo utilizado foi o fio de platina e o eletrodo de trabalho foi o eletrodo EPC-FePC. O pH do eletrólito suporte foi medido em pHmetro modelo 713 – Metrohm.

**Figura 7** - Potenciostato/galvanostato modelo PGSTART® 302N Metrohm.



#### 4.2.2 Técnicas

As técnicas utilizadas foram voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada.

A VC foi usada para investigar o comportamento eletroquímico de CBZ em EPC-FePC e o estudo de velocidade de varredura.

A VOQ foi usada para os estudos qualitativos de escolha do eletrodo de trabalho, da percentagem do agente modificador, estudo de pH, otimização dos parâmetros eletroquímicos e estudo de pré-concentração. Por fim, também foi usada para estudos quantitativos de CBZ, resultando na construção da curva analítica e estimativas de parâmetros de desempenho analítico.

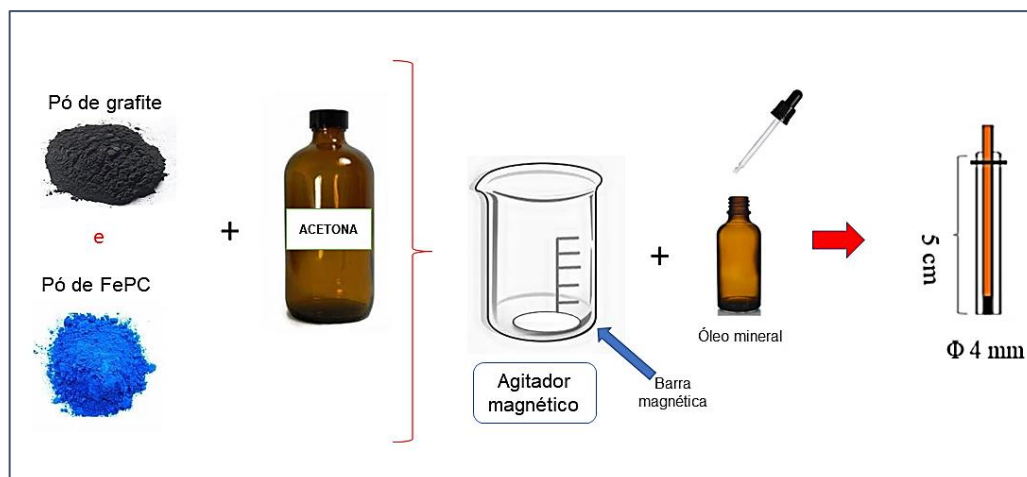
#### 4.3 Escolha do eletrodo de trabalho

A oxirredução do CBZ foi realizada em dois eletrodos de trabalho, EPC e EPC-FePC, com a finalidade de investigar em qual dos eletrodos se obtinha maior sensibilidade analítica e desta forma, prosseguir com os demais estudos. A seguir, são descritas as etapas de confecção:

- a) EPC: foi misturado e homogeneizado 60% de pó de grafite ( $\text{m m}^{-1}$ ) com 40% de óleo mineral ( $\text{m m}^{-1}$ ) utilizando um gral e pistilo para promover uma mistura homogênea. Em seguida, essa pasta foi compacta em um cilindro de vidro com diâmetro de 4,0 mm, comprimento de 5 cm e um fio de cobre, que foi utilizado como contato elétrico.
- b) EPC-FePC: foi medida a massa de pó de grafite e ftalocianina de ferro, a mistura foi homogeneizada utilizando um pequeno volume de acetona e em seguida deixou-se agitando com auxílio de agitador magnético até a completa secagem da acetona. Passado o tempo de homogeneização, a massa de óleo mineral foi medida e acrescida à mistura. Em seguida, o eletrodo foi confeccionado utilizando um cilindro de vidro com diâmetro

de 4,0 mm, comprimento de 5 cm e um fio de cobre, que foi utilizado como contato elétrico, de acordo com a **Figura 8** (LOURENÇO, 2016).

**Figura 8** - Confeção do eletrodo de pasta de carbono modificado quimicamente.



Fonte: adaptado de LÚCIO, 2015.

#### 4.4 Percentagem do agente modificador para confecção do eletrodo de trabalho

A percentagem do agente modificador para determinação de CBZ foi estudada variando-se de 1% a 5 % de ftalocianina de ferro na mistura com pó de grafite e óleo vegetal para a obtenção da pasta de carbono modificada e posterior confecção do eletrodo de trabalho, conforme as proporções descritas na **Tabela 3**.

**Tabela 3** – Percentagem do agente modificador para confecção do eletrodo de trabalho.

FePC (% m <sup>-1</sup> )	Pó de grafite (% m <sup>-1</sup> )	Óleo mineral (% m <sup>-1</sup> )
0	60	40
1	59	40
3	57	40
5	55	40

#### 4.5 Tratamento do eletrodo de trabalho

Antes das medidas eletroquímicas para CBZ, o eletrodo de trabalho era submetido a tratamento para o desaparecimento do pico de oxidação do Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, que consistia em aplicar 10 varreduras consecutivas por VOQ em circuito aberto sobre 1 % de EPC-FePC, em tampão BR (pH 4,5); em seguida foi registrado 1 branco analítico.

#### 4.6 Estudo de pH

Para os estudos de pH, foi utilizado como eletrólito suporte o tampão BR 0,1 mol L<sup>-1</sup> e solução de CBZ 1,912 x 10<sup>4</sup> µg L<sup>-1</sup>. O pH foi ajustado de 1,8 a 10 com adições de uma solução de NaOH 0,2 mol L<sup>-1</sup>. A cada solução tampão preparada, o pH foi ajustado com o auxílio de um pHmetro.

#### 4.7 Estudo do comportamento eletroquímico de CBZ

Com a finalidade de estudar a reversibilidade da reação de oxirredução de CBZ na superfície do EPC-FePC e o transporte de massa, foram adicionados 20 mL de tampão BR pH 4,5 e 100 µL de uma solução estoque de CBZ 1,912 x 10<sup>6</sup> µg L<sup>-1</sup> na célula eletroquímica. Os voltamogramas cíclicos foram registrados em uma janela de potencial de 0,0 a 1,4 V para obtenção do perfil voltamétrico da reação de oxirredução de CBZ. A velocidade de varredura foi estudada nas mesmas condições dentro do intervalo de 10 a 150 mV s<sup>-1</sup>.

#### 4.8 Otimização das condições experimentais

Os parâmetros eletroquímicos de amplitude, incremento de potencial e frequência foram estudados em determinados intervalos para determinação de CBZ em EPC-FePC por VOQ, conforme a **Tabela 4**.

**Tabela 4** - Intervalos dos parâmetros eletroquímicos estudados para determinação de CBZ por VOQ.

Parâmetros	Intervalos estudados
Incremento de potencial, mV	1 a 9
Frequência, s <sup>-1</sup>	10 a 100
Amplitude de pulso, mV	10 a 90

#### 4.9 Estudo de pré-concentração

Com a finalidade de escolher o melhor tempo de pré-concentração, foram adicionados na célula eletroquímica 50 µL de CBZ 1,912 x 10<sup>4</sup> µg L<sup>-1</sup> a 20 mL de tampão BR pH 4,5 e as medidas prosseguiram variando-se o tempo de agitação mecânica entre 0 e 70 s.

#### 4.10 Curva analítica para CBZ

A curva analítica foi construída após a escolha das melhores condições para a oxidação de CBZ: 1% de EPC-FePC, 20 mL de tampão BR (pH 4,5) e parâmetros VOQ otimizados. Nessas condições, foram adicionados volumes de solução de CBZ  $1,912 \times 10^3 \mu\text{g L}^{-1}$  numa faixa de 60  $\mu\text{L}$  a 220  $\mu\text{L}$  com incremento de 20  $\mu\text{L}$ , conforme mostrado na **Tabela 5**:

**Tabela 5** – Volumes adicionados de uma solução de CBZ  $1,912 \times 10^3 \mu\text{g L}^{-1}$  com incremento de 20  $\mu\text{L}$  na célula eletroquímica contendo 20 mL de eletrólito suporte tampão BR pH 4,5 para a construção da curva analítica.

Volume adicionado de solução de CBZ ( $\mu\text{L}$ )	Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
60	5,72
80	7,62
100	9,51
120	11,40
140	13,30
160	15,20
180	17,10
200	18,93
220	20,80

#### 4.11 Tratamento dos dados voltamétricos

O tratamento dos dados voltamétricos foi realizado através da suavização dos voltamogramas de VOQ utilizando *Savitzky and Golay smooth* nível 2 e sua linha de base corrigida com a função *moving average* empregando uma janela de potencial de 1 mV, ambas disponíveis na versão 2.1.2 do *software* Nova, disponível no equipamento.

Os dados voltamétricos suavizados foram exportados para o *software Origin*<sup>®</sup> 8.0, onde os gráficos foram construídos.

A linearidade da curva analítica foi avaliada através do método de análise de variância (ANOVA), e foi testada através do valor do  $F_{\text{calculado}}$ , que é igual a razão da média quadrática da regressão pela média quadrática do resíduo ( $\text{MQ}_R/\text{MQ}_r$ ), em comparação com o valor de  $F_{\text{tabelado}}$  no nível de confiança desejado (BARROS NETO *et al.*, 2010).

#### 4.12 Parâmetros de desempenho analítico

No desenvolvimento de um método analítico, a validação é uma etapa essencial, pois irá garantir confiabilidade dos resultados obtidos. A sensibilidade assim como a precisão e exatidão do método são parâmetros importantes no processo de validação. A sensibilidade é a capacidade do método em identificar pequenas diferenças de concentração do analito, e constitui o coeficiente angular do gráfico analítico (BRITO *et al.*, 2003).

A sensibilidade do método proposto foi obtida a partir do coeficiente angular da curva analítica e utilizada para o cálculo dos valores de LD e LQ, os quais foram obtidos através das **Equações 4.12.1 e 4.12.2**. Para calcular o desvio-padrão da média do sinal analítico, que é corresponde o nível de ruído da técnica, foram realizadas dez medidas do eletrólito suporte puro, que são os brancos analíticos (SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002).

$$LD = 3 S_b / b \quad (4.12.1)$$

$$LQ = 10 S_b / b \quad (4.12.2)$$

Onde:

$S_b$  = desvio-padrão da média dos sinais dos dez brancos analíticos.

$b$  = sensibilidade da curva analítica (coeficiente angular da reta).

A precisão pode ser determinada por meio da repetibilidade e reprodutibilidade e seu valor pode ser expresso através do coeficiente de variação (CV), também conhecido como desvio padrão relativo expresso em percentagem (%DPR), de um conjunto de medidas realizadas nas mesmas condições (INMETRO, 2020). Um valor alto para esses desvios indica que os resultados estão dispersos, e o método não é preciso (NUNES, 2021).

A repetibilidade da medida foi avaliada realizando 10 medidas sucessivas por VOQ em triplicatas, nas mesmas condições de operação, com o mesmo analista, instrumentação e condições experimentais, em solução de CBZ  $1,912 \times 10^3 \mu\text{g L}^{-1}$  e suas respectivas diluições, que foram realizadas diretamente na célula, e então foi calculado o coeficiente de variação (CV), conforme **Equação 4.12.3** (INMETRO, 2020).

$$CV \% = DPR = (s/\bar{x}) \times 100 \quad (4.12.3)$$

Onde:

$s$  = desvio padrão do conjunto de medidas

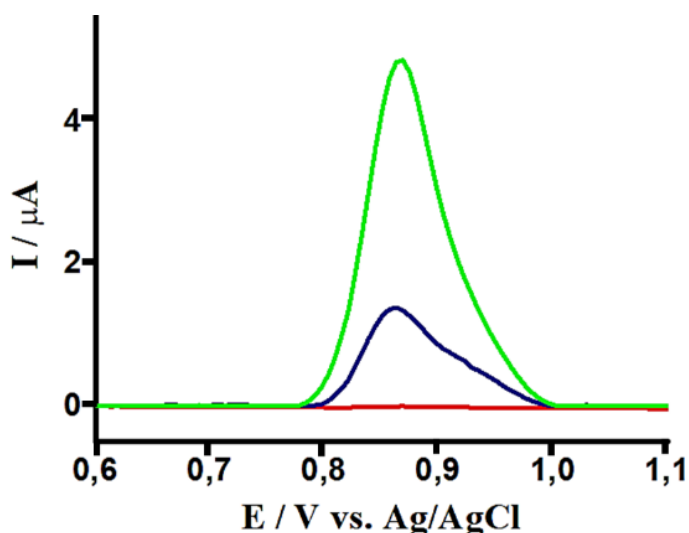
$\bar{x}$  = média do conjunto de medidas

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Estudo da escolha do eletrodo de trabalho por VOQ

Na etapa de escolha do melhor sensor para a oxidação de CBZ, foram testados o eletrodo de pasta de carbono sem modificação (EPC) e o eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de ferro (EPC-FePC), conforme a **Figura 9**.

**Figura 9** - Voltamogramas de onda quadrada com linha de base corrigida para 100  $\mu\text{L}$  de CBZ  $1,912 \times 10^3 \mu\text{g L}^{-1}$  em tampão BR pH 4,5 registrados em diferentes eletrodos: branco (—); EPC (—); EPC-FePC 1% (—). eletrólito suporte tampão BR (pH 4,5); janela de potencial de 0,0 V a 1,4 V.

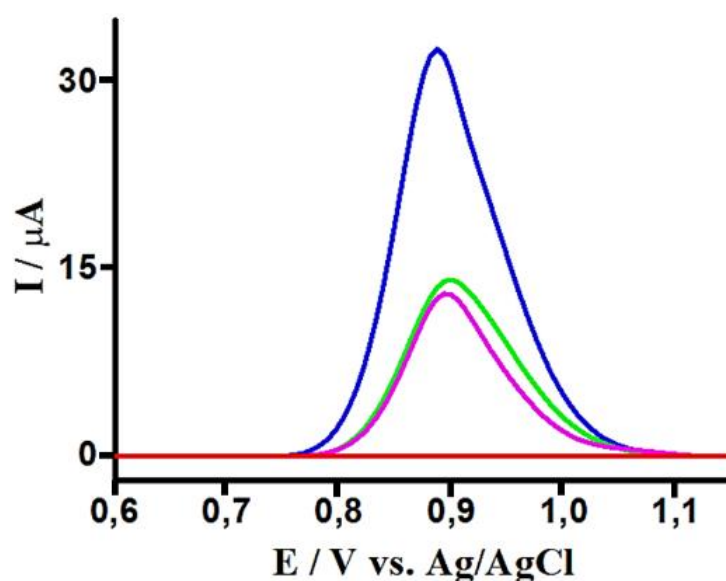


Ambos os eletrodos registraram potencial de oxidação do carbendazim em aproximadamente 0,88 V, onde a maior intensidade corrente foi registrada no eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de ferro, sendo este o eletrodo escolhido para prosseguir com os estudos voltamétricos para oxidação do CBZ. O melhor desempenho do EPC-FePC frente ao EPC está associado às propriedades eletrocatalisadoras das ftalocianinas de ferro, que podem estar relacionadas tanto a processos de oxirredução no anel da ftalocianina quanto a processos reversíveis no centro metálico ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ), com consequente oxidação do CBZ (SISWANA; OZOEMENA; NYOKONG, 2006; SHAI DAROVA; BUDNIKOV; ZARIPOVA, 2001).

## 5.2 Influência da percentagem do agente modificador FePC

Com a finalidade de avaliar a influência da FePC na pasta de carbono, as percentagens desse agente modificador foram variadas e os resultados estão representados nos voltamogramas da **Figura 10**.

**Figura 10** - Voltamogramas para diferentes percentagens de FePC no EPC: Branco (—); 1% (—); 3% (—); 5% (—); solução estoque de CBZ  $1,912 \times 10^6 \mu\text{g L}^{-1}$ , tampão BR pH 4,5, janela de potencial de 0,0 V até 1,4 V.



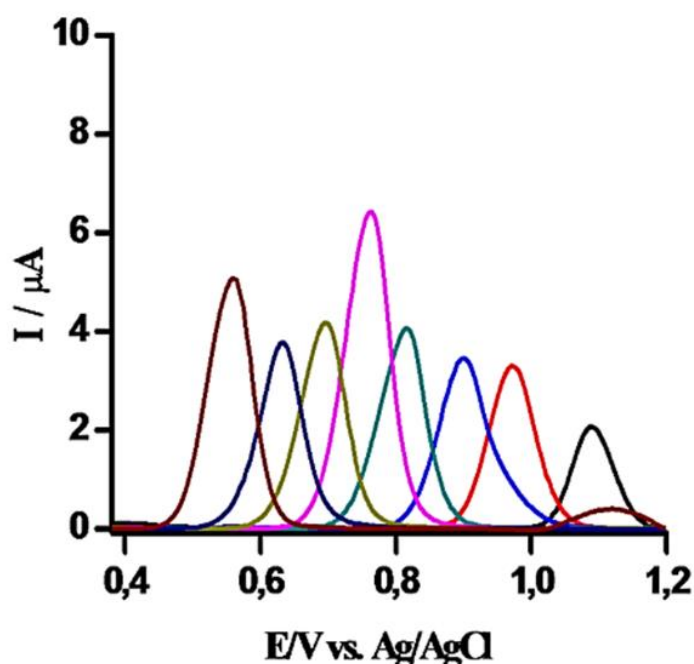
Na **Figura 10**, podemos observar que ao variar a percentagem de FePC de 1% a 5%, foi verificado que para percentagens acima de 1% ocorreu diminuição na corrente de pico, sendo 1% a percentagem escolhida. A diminuição da intensidade de corrente de pico após o aumento da percentagem do agente modificador para 3% e 5%, pode estar associada ao aumento da resistência elétrica no interior do sensor, que dificulta a transferência de elétrons no eletrodo (LOURENÇO, 2020).

## 5.3 Estudo de pH

A influência do pH nos estudos de oxidação de CBZ sobre a superfície de EPC – FePC foi investigada em tampão Britton Robinson, na faixa de 1,8 a 10,0. Na **Figura 11**, a intensidade da corrente e o potencial de pico variam de acordo com a mudança de pH. Com o aumento de pH, ocorre um deslocamento de potencial de pico para valores menos positivos. Desse estudo, a maior corrente de pico foi observada em pH 7,0, porém o pH 4,5 foi escolhido para prosseguir

com os estudos voltamétricos com a finalidade de investigar a oxirredução do CBZ na superfície do EPC-FePC em um pH próximo ao valor de  $pK_a$  do CBZ, igual a 4,2, condição em que tem início a predominância da molécula carregada negativamente, podendo favorecer a adsorção do CBZ e, por consequência, a obtenção de menor limite de detecção (FURINI *et al.*, 2016; PEREIRA, 2018).

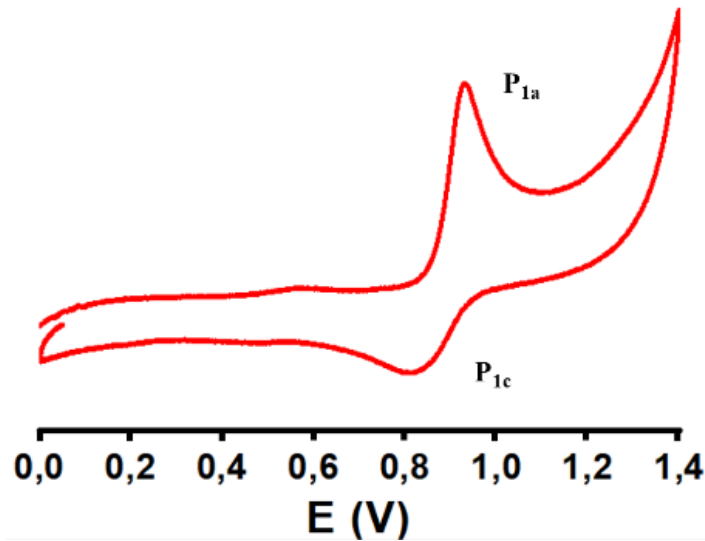
**Figura 11** - Voltamogramas de onda quadrada com linha de base corrigida para o estudo de pH tampão BR, CBZ  $1,912 \times 10^4 \mu\text{g L}^{-1}$  sobre EPC-FePC 1%: pH 1,8 (—); pH 3,5 (—); pH 4,5 (—); pH 6,0 (—); pH 7,0 (—); pH 8,0 (—); pH 9,0 (—); pH 10,0 (—);  $f = 60 \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$ ,  $a = 60 \text{ mV}$ .



#### 5.4 Voltametria Cíclica: comportamento eletroquímico de CBZ em EPC-FePC 1%

A **Figura 12**, apresenta o perfil voltamétrico de CBZ em EPC-FePC por VC. O perfil indica tratar-se de um processo reversível, pois é observada a presença de dois picos referentes a oxidação e redução de CBZ na superfície de EPC – FePC. Quando o potencial é varrido no sentido positivo, é possível observar um pico de oxidação em aproximadamente  $P_{1a} \approx + 0,92 \text{ V}$  e quando o potencial varia no sentido negativo, o sinal analítico para a redução ocorre em torno de  $P_{1c} \approx - 0,83 \text{ V}$ .

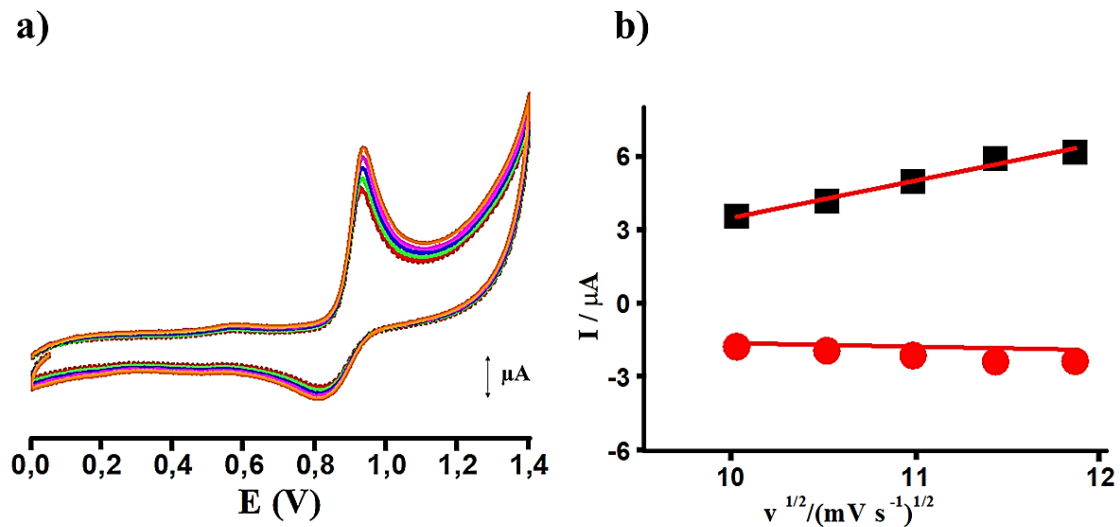
**Figura 12** - Perfil voltamétrico para oxirredução do CBZ em EPC-FePC por VC em 100  $\mu\text{L}$  de uma solução estoque de CBZ  $1,912 \times 10^6 \mu\text{g L}^{-1}$  sobre o 1% FePC e tampão BR pH 4,5.



### 5.5 Estudo de velocidade de varredura

Foi realizado um estudo de velocidade submetendo uma solução estoque de CBZ  $1,912 \times 10^6 \mu\text{g L}^{-1}$  em tampão BR (pH 4,5), a diferentes velocidades de varredura, com o objetivo de avaliar a natureza do transporte do material eletroativo presente na solução para a superfície do EPC-FePC e o nível de reversibilidade de sua reação redox na **Figura 13a**.

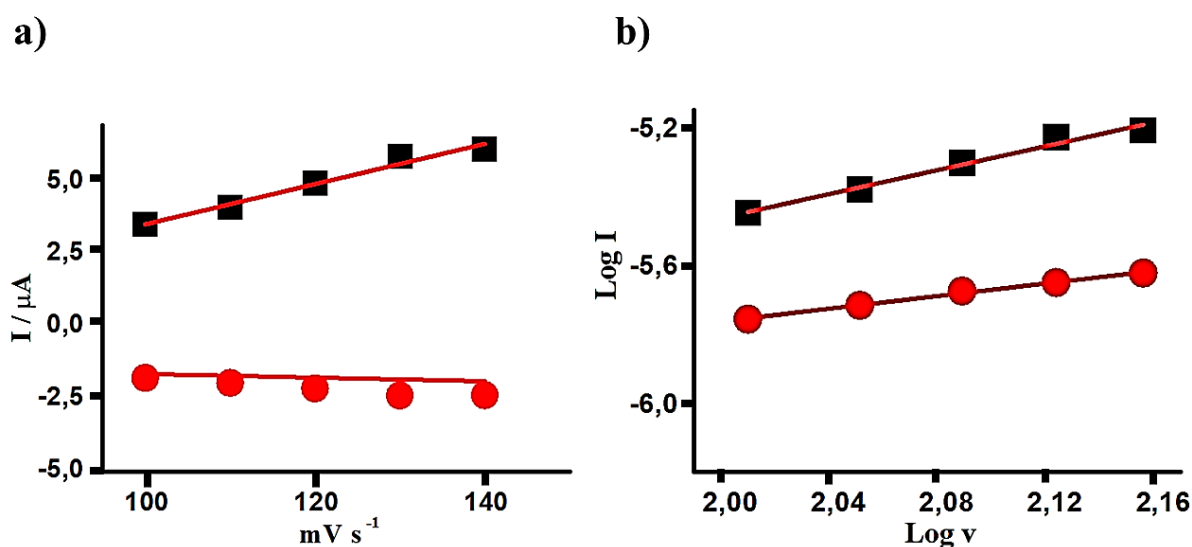
**Figura 13 - a)** Voltamogramas cíclicos de 100  $\mu\text{L}$  de uma solução estoque de CBZ  $1,912 \times 10^6 \mu\text{g L}^{-1}$  sobre o 1% FePC e tampão BR pH 4,5 em diferentes velocidades de varredura: 100 mV (—); 110 mV (—); 120 mV (—); 130 mV (—); 140 mV (—); **b)** Relação da  $I_{pa}$  e  $I_{pc}$  vs.  $v^{1/2}$  ( $\text{mV s}^{-1}$ )<sup>1/2</sup>.



Deste estudo, na **Figura 13a**, pode se observar que o aumento da velocidade de varredura não causa deslocamento dos potenciais de pico anódicos e catódicos, ou seja, a variação do potencial ( $\Delta E_p$ ) permaneceu praticamente constante. Desse modo, o potencial de pico independe da velocidade de varredura ( $v$ ). Também se observa que a corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura (**Figura 13b**). De acordo com a literatura, estes comportamentos referem-se a processos reversíveis (PACHECO, *et al.*, 2013).

Quanto a natureza do transporte de massa, na **Figura 14a** é observado um comportamento linear entre a corrente de pico anódica e catódica versus a velocidade de varredura, o que segundo a literatura, caracteriza um fenômeno de adsorção (AGYEMAN, 2017). No entanto, ao observar a **Figura 13b**, ocorre um comportamento linear entre a corrente de pico anódica e catódica versus a raiz quadrada da velocidade de varredura, que de acordo com a literatura, o transporte de massa estaria sendo governado por difusão. Deste modo, o que se pode concluir é que a oxirredução de CBZ na superfície do eletrodo ocorre de forma mista, difusional com adsorção de analito (LÚCIO, 2015).

**Figura 14 - a)** Relação do  $I_{pa}$  e  $I_{pc}$  vs  $mV s^{-1}$ . **b)** Relação  $\log v$  vs  $\log (I_{pa}$  e  $\log I_{pc})$  para 100  $\mu L$  de uma solução estoque de CBZ  $1,912 \times 10^6 \mu g L^{-1}$  sob EPC – FePC 1% e tampão BR pH 4,5.



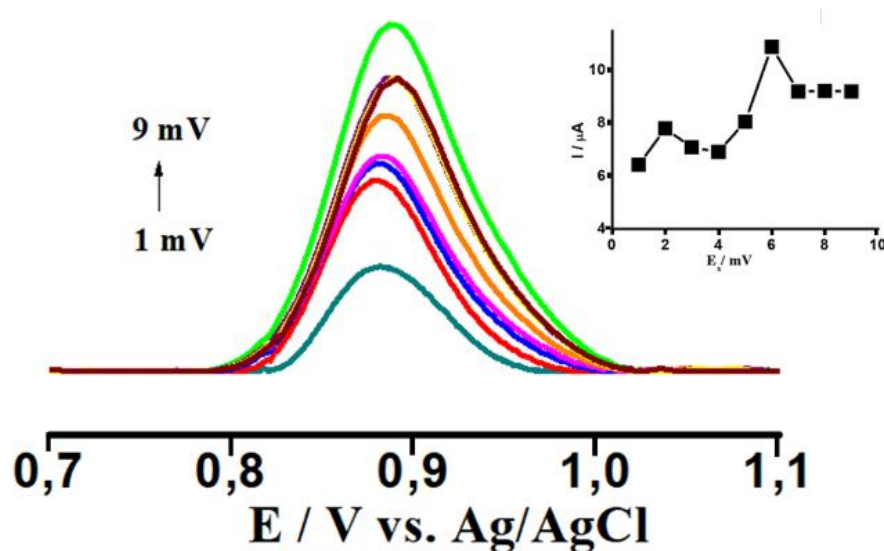
Corroborando com os resultados que foram apresentados na **Figura 14a**, para explicar a adsorção, estudos do  $\log I_p$  em função do  $\log v$  (**Figura 14b**) demonstraram um comportamento linear, com coeficiente angular de 0,98. Segundo a literatura, esta relação linear entre  $\log I_p$  versus  $\log v$  com coeficiente angular próximo a 1 trata-se de um processo envolvendo adsorção de espécies químicas na superfície do eletrodo de trabalho (BARD, FAULKNER; 2001; COMPTON, 2018).

## 5.6 Estudo e otimização dos parâmetros de VOQ

Com o objetivo de obter um maior sinal analítico para o método proposto, que corresponde a uma maior sensibilidade, foi realizado estudos de parâmetros eletroquímicos, que incluem incremento de potencial ( $\Delta E_s$ ), frequência ( $f$ ) e amplitude ( $a$ ), e estes foram otimizados.

Primeiramente foi avaliado o parâmetro incremento de potencial, variando de 1 a 9 mV (**Figura 15**), fixando-se os valores de  $f = 60 \text{ s}^{-1}$  e  $a = 70 \text{ mV}$ .

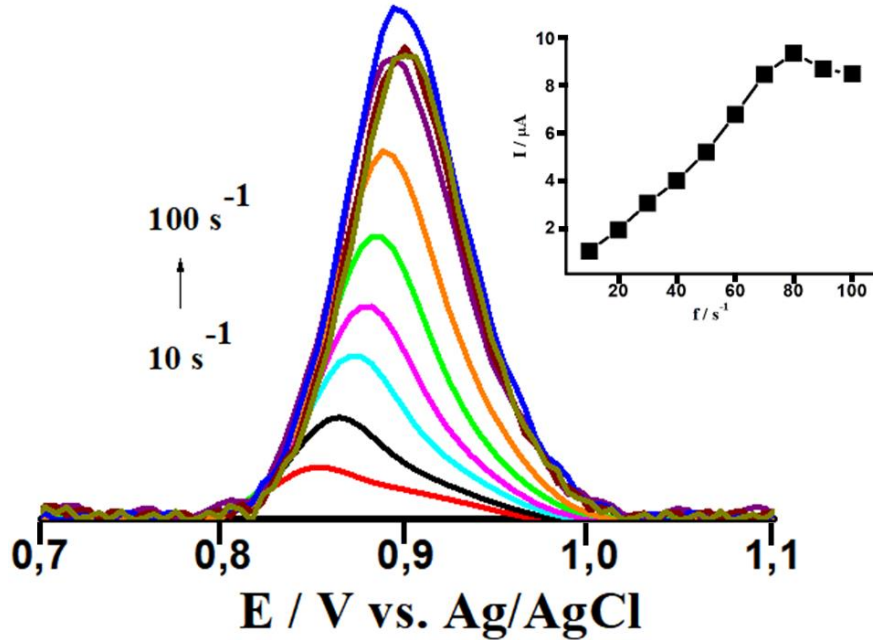
**Figura 15** - Voltamogramas de VOQ do estudo de incremento de potencial, com linha de base corrigida para 50  $\mu\text{L}$  de uma solução de CBZ  $1,912 \times 10^4 \mu\text{g L}^{-1}$ , em eletrólito suporte tampão BR (pH 4,5) sobre EPC-FePC 1%: 1 mV (—); 2 mV (—); 3 mV (—); 4 mV (—); 5 mV (—); 6 mV (—); 7 mV (—); 8 mV (—); 9 mV (—). Relação entre  $I_p$  vs  $E_s$ .



Na **Figura 15**, o aumento do incremento de potencial não resultou em deslocamento de potencial e a análise mais sensível foi para 6 mV de  $\Delta E_s$ , sendo este valor utilizado para os demais estudos.

O efeito da frequência na sensibilidade do método foi estudado numa faixa de 10 a 100  $\text{s}^{-1}$ . Os resultados obtidos estão apresentados na **Figura 16**.

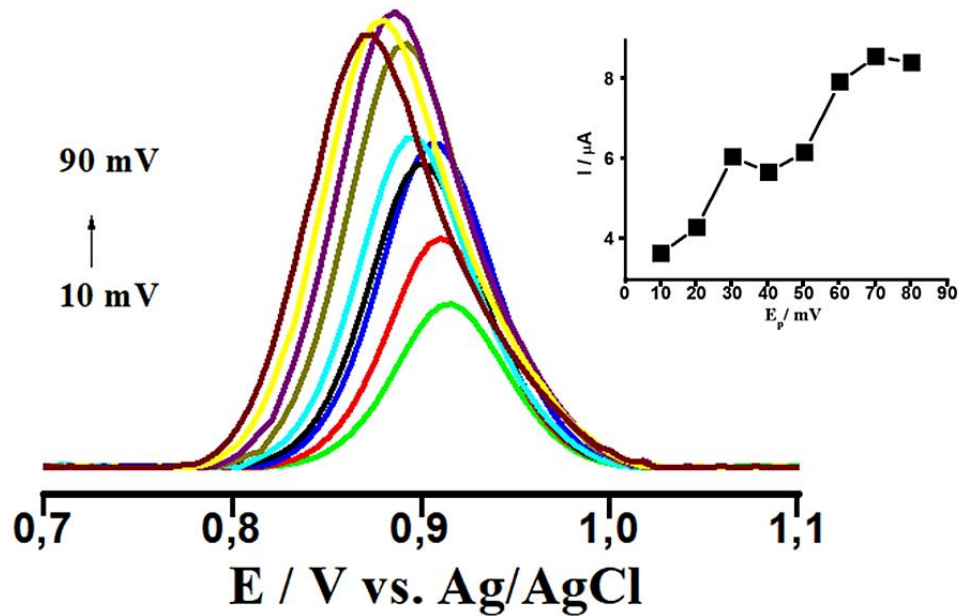
**Figura 16** - Voltamogramas de VOQ do estudo da frequência, com linha de base corrigida para 50  $\mu\text{L}$  de uma solução de CBZ  $1,912 \times 10^4 \mu\text{g L}^{-1}$  em tampão BR (pH 4,5) sobre EPC-FePC 1%: 10  $\text{s}^{-1}$  (—); 20  $\text{s}^{-1}$  (—); 30  $\text{s}^{-1}$  (—); 40  $\text{s}^{-1}$  (—); 50  $\text{s}^{-1}$  (—); 60  $\text{s}^{-1}$  (—); 70  $\text{s}^{-1}$  (—); 80  $\text{s}^{-1}$  (—); 90  $\text{s}^{-1}$  (—); 100  $\text{s}^{-1}$  (—); relação  $I/\mu\text{A}$  vs  $f/\text{s}^{-1}$ .



Como pode ser observado na **Figura 16**, o aumento da frequência favorece o deslocamento do potencial de pico. A partir de 70  $\text{s}^{-1}$  houve ganho de intensidade de corrente, porém acompanhado de ruído. Diante disso, a frequência escolhida para prosseguir com os estudos foi 60  $\text{s}^{-1}$ , pois possui uma boa sensibilidade e uma largura de pico satisfatória, que não compromete a seletividade do método.

A influência da amplitude de pulso sobre a intensidade da corrente foi estudada numa faixa de 10 a 90 mV (**Figura 17**), com valores de incremento de potencial e frequência já otimizados anteriormente.

**Figura 17** - Voltamogramas de onda quadrada para estudo da amplitude de pulso em 50  $\mu\text{L}$  de uma solução de CBZ  $1,912 \times 10^4 \mu\text{g L}^{-1}$  em tampão BR (pH 4,5) sobre EPC-FePC 1%: 10 mV (—); 20 mV (—); 30 mV (—); 40 mV (—); 50 mV (—); 60 mV (—); 70 mV (—); 80 mV (—); 90 mV (—). Relação:  $I$  vs  $\Delta E_p$ .



Conforme observado na **Figura 17**, o aumento da amplitude ocasiona deslocamento do potencial de pico para valores menos positivo, e a amplitude de 70 mV foi escolhida por apresentar boa sensibilidade de corrente de pico, com baixo deslocamento de potencial, sendo este o valor escolhido para prosseguir com os demais estudos.

Portanto, os parâmetros eletroquímicos escolhidos para o desenvolvimento desse método estão apresentados na **Tabela 6**.

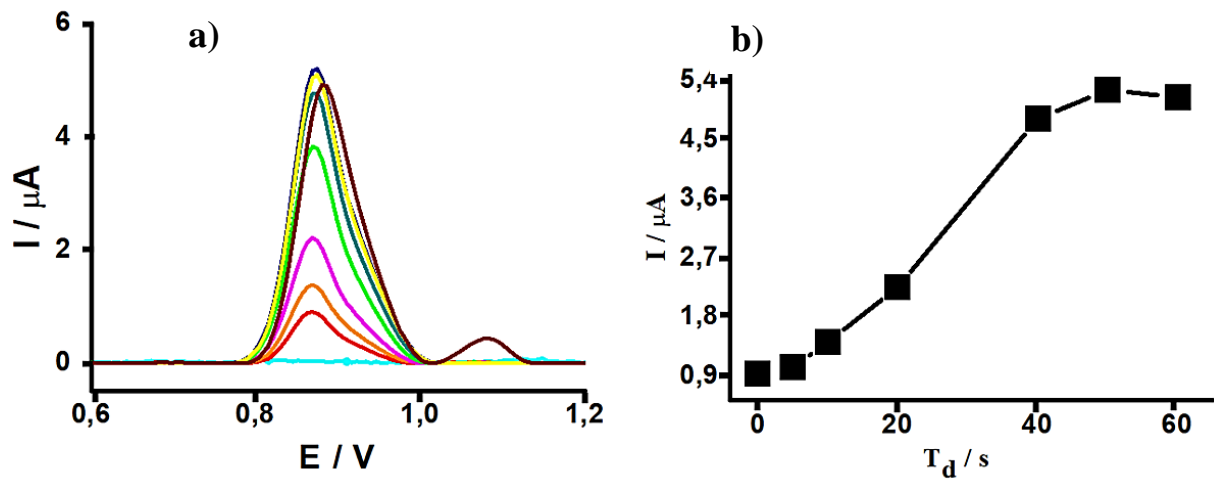
**Tabela 6** - Parâmetros eletroquímicos escolhidos por VOQ para determinação de CBZ em EPC-FePC.

Parâmetros	Valores
Incremento de potencial, mV	6
Frequência, $\text{s}^{-1}$	60
Amplitude de pulso, mV	70

### 5.7 Estudo de pré-concentração

A capacidade de adsorção de CBZ em EPC-FePC no pH 4,5 foi avaliada através do estudo do tempo de pré-concentração (**Figura 18**).

**Figura 18** - Estudo de pré-concentração para 50  $\mu\text{L}$  de uma solução de CBZ  $1,912 \times 10^4 \mu\text{g L}^{-1}$  em eletrólito suporte BR pH 4,5: Branco (—); 0 s (—); 10 s (—); 20 s (—); 30 s (—); 40 s (—); 50 s (—); 60 s (—); 70 s (—).

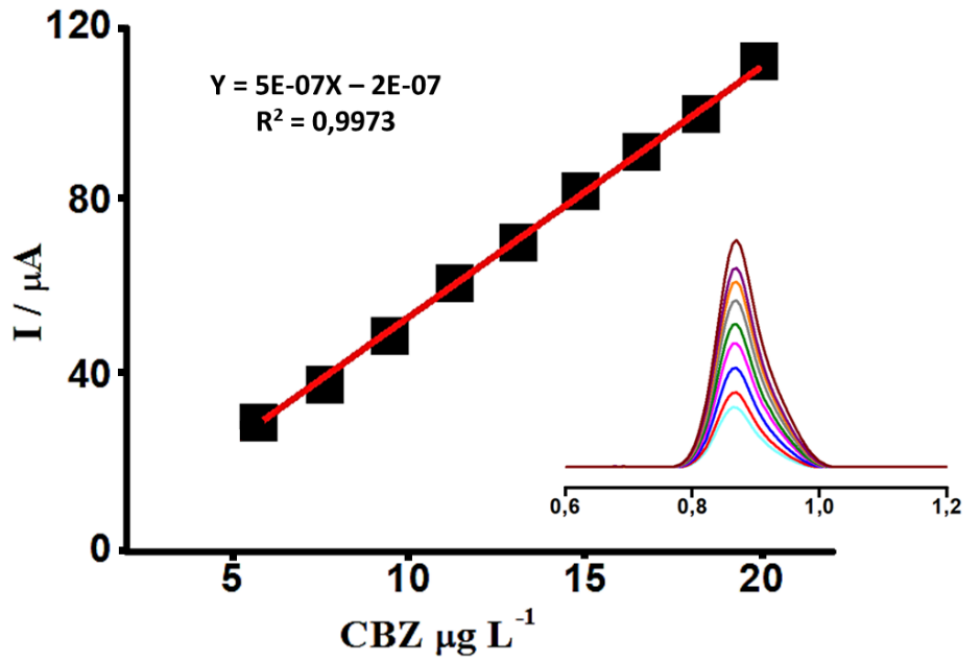


Na **Figura 18a** estão os voltamogramas referentes ao estudo de tempo de adsorção realizado de 0 s a 70 s. No gráfico da corrente versus o tempo de adsorção (**Figura 18b**), verificou-se que no tempo de pré-concentração de 50 s, houve um maior ganho de corrente frente a oxidação de CBZ em EPC-FePC, sendo este o valor escolhido para os próximos estudos.

## 5.8 Curva Analítica

Os voltamogramas de onda quadrada e a curva analítica para adições crescentes de CBZ  $1,912 \times 10^3 \mu\text{g L}^{-1}$  podem ser observados na **Figura 19**.

**Figura 19** - Curva analítica e voltamogramas de onda quadrada para adições crescentes de CBZ  $1,912 \times 10^3 \mu\text{g L}^{-1}$ , tampão BR (pH 4,5) sobre 1% FePC;  $f = 60 \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$ ,  $a = 70 \text{ mV}$ .



Utilizando uma faixa linear de  $5,71 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $20,80 \mu\text{g L}^{-1}$ , tampão BR (pH 4,5) e 1% EPC-FePC o sinal analítico para o processo de oxirredução de CBZ, pode ser observado em aproximadamente 0,86 V. O LD e LQ foram calculados de acordo com as **Equações 4.12.1** e **4.12.2**, e seus valores correspondem a  $0,00876 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $0,0292 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente e um valor de  $R^2$  igual a 0,9973.

A análise de variância evidenciou significância de regressão, sem evidência de falta de ajuste para o modelo de regressão linear, pois a probabilidade do valor de  $F_{\text{tabelado}}$  ser maior ou igual ao valor de  $F_{\text{calculado}}$  é muito baixo (**Tabela 7**).

**Tabela 7** - Resultados da análise de variância para a curva analítica em uma solução de CBZ  $1,912 \times 10^3 \mu\text{g L}^{-1}$  em uma faixa linear de  $5,71 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $20,80 \mu\text{g L}^{-1}$ .

ANOVA	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Razão estatística F calculado	Prob $\geq$ F
Regressão	$8,7171 \times 10^{-11}$	1	$8,7171 \times 10^{-11}$	4218,98	$3,5109 \times 10^{-12}$
Erro puro	$1,6529 \times 10^{-13}$	8	$2,0661 \times 10^{-14}$		
Total	$8,7336 \times 10^{-11}$	9			

### 5.9 Estudo de precisão do método

A precisão do método proposto foi avaliada em termos de repetibilidade, ou seja, nas mesmas condições de operação (mesmo equipamento, dia, analista, reagente, local) em curto espaço de tempo e calculada em termos de coeficiente de variação (**Tabela 8**) (INMETRO, 2020). A repetibilidade foi estimada realizando-se 10 medidas sucessivas de VOQ em triplicatas, utilizando uma concentração inicial de CBZ  $1,912 \times 10^3 \mu\text{g L}^{-1}$  e suas respectivas diluições, realizadas diretamente na célula eletroquímica.

**Tabela 8** - Resultado do estudo da precisão do método desenvolvido de CBZ em EPC-FePC.

C/Inic ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Vol/Adic (mL)	Vol/Cél (mL)	C/Cél ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Média de três medidas sucessivas de corrente (A)	CV (%)
$1,912 \times 10^3$	0,02	20,02	1,91	$1,24 \times 10^{-6}$	14,0
$1,912 \times 10^3$	0,04	20,04	3,82	$2,15 \times 10^{-6}$	5,20
$1,912 \times 10^3$	0,06	20,06	5,72	$2,88 \times 10^{-6}$	2,24
$1,912 \times 10^3$	0,08	20,08	7,62	$3,69 \times 10^{-6}$	4,45
$1,912 \times 10^3$	0,10	20,10	9,51	$4,74 \times 10^{-6}$	4,24
$1,912 \times 10^3$	0,12	20,12	11,4	$5,82 \times 10^{-6}$	4,82
$1,912 \times 10^3$	0,14	20,14	13,3	$6,86 \times 10^{-6}$	2,68
$1,912 \times 10^3$	0,16	20,16	15,2	$8,29 \times 10^{-6}$	3,15
$1,912 \times 10^3$	0,18	20,18	17,1	$8,94 \times 10^{-6}$	2,10
$1,912 \times 10^3$	0,20	20,20	18,9	$9,80 \times 10^{-6}$	2,38

C/Inic: concentração inicial; Vol/Adic: volume adicionado; Vol/Cél: volume na célula; C/Cél: concentração de CBZ na célula.

Valores satisfatórios de coeficiente de variação para o estudo de repetibilidade entre as medidas para o método proposto foram obtidos e apresentados na **Tabela 8**. Coeficientes de variação inferiores a 20% são considerados aceitáveis para pesticidas nas concentrações estudadas (VALERA-TARIFA *et al.*, 2020).

## 5.10 Comparação entre os métodos cromatográficos e eletroanalíticos com o método proposto

Na **Tabela 9** estão apresentados trabalhos recentes de determinação de CBZ por técnicas cromatográficas e eletroanalíticas e sua comparação com o método desenvolvido neste trabalho.

**Tabela 9** - Comparação entre métodos para determinação de carbendazim em diferentes matrizes.

Técnica	Pesticidas	Matriz	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Referências
SPME/ Coluna monolítica híbrida $\beta$ -ciclodextrina-sílica acrilolada/ HPLC	Carbendazim e carbaril	Vegetais	1,0	CHEN <i>et al.</i> , 2018
Solvente supramolecular / HPLC-DAD	Carbendazim, fipronil e picoxistrobina	Águas	0,45	SCHEEL; TARLEY, 2019
QuEChERS/ CL-MS/MS	Carbendazim e tebuconazol	Repolho	0,5	PALLAVI <i>et al.</i> , 2021
EPC/ZnWO <sub>4</sub> dopado com Ce	Carbendazim	–	0,63	ZHOU <i>et al.</i> , 2019
EPC/Biocarvão/(rGO)	Carbendazim	Suco de laranja, folhas de alface, águas	0,44	SANT'ANNA <i>et al.</i> , 2020
GCE/C-ZIF67@Ni/ MIP	Carbendazim	Solo e água	0,0000258	LI <i>et al.</i> , 2022
EPC-FePC	Carbendazim	–	0,00876	Neste trabalho

SPME, microextração em fase sólida; HPLC, cromatografia líquida de alto desempenho; DAD, arranjo de Diodos; QuEChERS, rápido, fácil, barato, eficaz, robusto e seguro; CL, cromatografia líquida; MS-MS, espectrometria de massas acoplada; EPC, eletrodo de pasta de carbono; GCE, Eletrodo de carbono vítreo.

Comparando os valores de limites de detecção descritos na **Tabela 9** entre diferentes métodos, observa-se que as metodologias voltamétricas desenvolvidas para a determinação de CBZ superam os métodos cromatográficos, os quais são tradicionalmente usados na determinação de pesticidas. O método proposto apresenta-se como uma alternativa a ser considerada por apresentar baixo valor de limite de detecção, que o torna promissor para aplicação em amostras de água.

## 6 CONCLUSÃO

Na etapa de escolha do melhor sensor para a oxidação de CBZ, foram testados o eletrodo de pasta de carbono sem modificação (EPC) e o eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de ferro (EPC-FePC), e o melhor sinal analítico obtido foi para EPC-FePC. Este fato é verificado pois o modificador químico atua como mediador de elétrons, proporcionando um aumento da sensibilidade comparado ao EPC, o que justifica seu uso para o desenvolvimento de uma nova metodologia para determinação de CBZ.

Os resultados obtidos para a variação de 1, 3 e 5% na percentagem do agente modificador (FePC) na pasta de carbono indicaram 1% como melhor modificação.

Para o estudo de pH realizado em tampão Britton Robinson variando de 1,8 a 10, a melhor resposta voltamétrica obtida foi em pH 7,0, porém o pH 4,5 foi escolhido com a finalidade de investigar uma melhor sensibilidade do eletrodo em um pH próximo ao valor de  $pK_a$  do CBZ.

Estudos realizados por VC sob superfície eletródica EPC-FePC demonstraram que CBZ sofre processo reversível de oxidação e redução em aproximadamente 0,92 V e - 0,83 V, respectivamente. Os estudos relacionados à velocidade de varredura por VC indicam tratar-se de um processo difusional com reação redox controlada por adsorção do CBZ sob a superfície EPC-FePC.

Os parâmetros eletroquímicos de VOQ escolhidos foram: incremento de potencial de 6 mV, frequência  $60 \text{ s}^{-1}$  e amplitude de pulso de 70 mV.

A capacidade de adsorção de CBZ em EPC-FePC em pH 4,5 foi avaliada através do estudo do tempo de pré-concentração, onde se obteve um maior sinal analítico no tempo correspondente a 50 s.

A curva analítica para CBZ foi construída numa faixa linear de concentração de  $5,71 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $20,80 \mu\text{g L}^{-1}$  e valores de LD de  $0,00876 \mu\text{g L}^{-1}$ , LQ de  $0,0292 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $R^2$  igual a 0,9973 foram obtidos. O modelo de regressão linear apresenta significância de regressão e não há evidência de falta de ajuste. Os estudos da precisão do método resultaram em valores de coeficientes de variação entre 2,24 a 14,0%, dentro do permitido para pesticidas, menor que 20%.

Este trabalho demonstrou a eficiência do EPC-FePC na determinação de CBZ por VOQ, quando comparado a outros métodos eletroquímicos e cromatográficos descritos na literatura para determinação de CBZ. O método proposto utiliza um eletrodo que é de simples confecção,

fácil renovação da superfície, rápida resposta analítica e de baixo custo, quando comparado a outros eletrodos modificados e a métodos cromatográficos.

Os estudos demonstraram que o sensor EPC–FePC possui alta sensibilidade, baixos valores de LD e LQ e repetibilidade para determinação de CBZ em baixas concentrações, sendo, portanto, um método promissor para aplicação em amostras de água.

## REFERÊNCIAS

- ADAMS, R. N. Carbon Paste Electrodes. **Review of Polarography**, v. 11, n. ½, p. 71-78, 1963.
- AGYEMAN, A. O. Adsorption studies and selective determination of epinephrine at glycerol-clay modified glassy carbon electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 12, n.10, p. 9601–9618, 2017.
- ALEIXO, L. M. Voltametria: Conceitos e Técnicas. **Chemkeys**, 2003.
- ALGHAMDI, A. H. Applications of stripping voltammetric techniques in food analysis. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 1–7, 2010.
- ALMEIDA, E. M. F. **Determinação eletroanalítica de pesticidas carbamatos e ditiocarbamatos**. 2021. 77 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Patos de Minas, 2021.
- ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Nova metodologia define reavaliação de agrotóxicos**. Brasília: ANVISA, 2019. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2019/nova-metodologia-define-reavaliacao-de-agrotoxicos>. Acesso em: 23 mar 2022.
- ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Carbendazim reunião site**. Brasília: ANVISA, 2020a. Disponível em: <http://antigo.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Carbendazim+reuniao+site.pdf/42e06681-9b0f-461a-bc6d-2f9dd6a93875>. Acesso em: 22 mar. 2022.
- ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Anvisa inicia a reavaliação do carbendazim**. Brasília: ANVISA, 2020b. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2020/anvisa-inicia-a-reavaliacao-do-carbendazim>. Acesso em: 23 mar 2022.
- ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Agrotóxicos em alimentos**. Brasília: ANVISA, 2020c. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acesoainformacao/perguntasfrequentees/agrotoxicos/agrotoxicos-em-alimentos#:~:text=Os%20agrot%C3%B3xicos%20podem%20ser%20classificados%20em%20dois%20grandes,uma%20quantidade%20possa%20ser%20absorvida%20pelas%20partes%20internas>. Acesso em: 04 abr. 2022.
- ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **VOTO Nº 22/2022/SEI/DIRE3/ANVISA**: Processo nº 25351.945793/2019-57. Brasília: ANVISA, 2022. Disponível em: [https://www.gov.br/anvisa/pt-br/composicao/diretoria-colegiada/reunioes-da-diretoria/votos/2022/copy2\\_of\\_rop-03.2022/item-2-2-1-voto-22-2022-dire3.pdf/view](https://www.gov.br/anvisa/pt-br/composicao/diretoria-colegiada/reunioes-da-diretoria/votos/2022/copy2_of_rop-03.2022/item-2-2-1-voto-22-2022-dire3.pdf/view). Acesso em: 24 maio 2022.
- AGOSTINHO, S. M. L.; VILLAMIL, R. F. V. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 813-817, 2004.

APVMA. Australian Pesticide and Veterinary Medicines Authority. **Carbendazim – Review Findings Report**: The reconsideration of the active constituent carbendazim, registration of products containing carbendazim and approvals of their associated labels. Sydney: APVMA, 2012. Disponível em: <https://apvma.gov.au/sites/default/files/publication/14541-carbendazim-review-findings-report.pdf>. Acesso em: 30 maio 2022.

ASHRAFI, A. M. *et al.* Trace Determination of Carbendazim Fungicide Using Adsorptive Stripping Voltammetry with a Carbon Paste Electrode Containing Tricresyl Phosphate. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, n. 10, p. 9717-9731, 2012.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, INC, 2001.

BARROS NETO, BENICIO DE; SCARMINIO, IEDA SPACINO; BRUNS, ROY EDWARD. Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na Ciência e na indústria 4ª. ed. Porto Alegre: Bookman, p.414, 2010.

BRASIL. Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, [...] e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, ano 139, n. 5, p. 1-12.

BRASIL. Ministério da saúde. **Portaria de consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017**. Brasília, DF: Ministério da saúde, 28 set. 2017. Disponível em: [https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005\\_03\\_10\\_2017.html#CAPITULO VSECII](https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html#CAPITULO_VSECII). Acesso em: 30 mar. 2022.

BRASIL. Ministério da saúde. **Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021**. Brasília, DF: Ministério da saúde, 4 maio 2021. Disponível em: [https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2021/prt0888\\_07\\_05\\_2021.html](https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2021/prt0888_07_05_2021.html). Acesso em: 30 mar. 2022.

BRASIL é principal mercado de agrotóxicos 'altamente perigosos', diz ONG. **BBC News Brasil**, São Paulo, 23 fev. 2020. Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/geral-51597054>. Acesso em: 5 abr. 2022.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A.; **Eletroquímica princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Livraria Almedina, 1996.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electroanalysis**. Oxford: Oxford University Press, 1998.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651–666, 2007.

BRITO, N. M. *et al.* Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: Revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, v. 13, 129-146, 2003.

CALDAS, S. S. *et al.* Determination of pharmaceuticals, personal care products, and pesticides in surface and treated waters: Method development and survey. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 5855–5863, 2013.

CHEN, L. *et al.* One-pot preparation of an acryloyled  $\beta$ -cyclodextrin-silica hybrid monolithic column and its application for determination of carbendazim and carbaryl. **Food Chemistry**, v. 269, p. 181-186, 2018.

CLARKE, Joe Sandler. Brazil pesticide approvals soar as Jair Bolsonaro moves to weaken rules. **UNEARTHED**, London, 12 jun. 2019. Disponível em: <https://unearthed.greenpeace.org/2019/06/12/jair-bolsonaro-brazil-pesticides/>. Acesso em: abr. 2022.

COSTA, E. P. **Degradação de carbendazim em água por foto-fenton solar em um fotorreator semipiloto do tipo RPR**. 2017. 104 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

COMPTON, R. G.; BANKS, C. E. **Understanding voltammetry**. 3rd. ed. Singapore: World Scientific, 2018.

DEMIR, E.; SILAH, H.; USLU, B. Phthalocyanine Modified Electrodes in Electrochemical Analysis. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 52, n. 2, p. 425-461, 2022.

DEMIR, E. *et al.* Development and characterization of iron (III) phthalocyanine modified carbon nanotube paste electrodes and application for determination of fluometuron herbicide as an electrochemical sensor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 895, p. 115389, 2021.

DEVASENATHIPATHY, R. *et al.* Determination of 4-nitrophenol at Iron Phthalocyanine Decorated Graphene Nanosheets Film Modified Electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, p. 1384-1392, 2015.

DE OLIVEIRA, K. T. *et al.* Conceitos Fundamentais e Aplicações de Fotossensibilizadores do Tipo Porfirinas, Clorinas e Ftalocianinas em Terapias Fotônicas. **Revista Virtual Química**, v. 7, n. 1, p. 310-335, 2015.

EDWARDS, G. A; BERGREN, A. J.; PORTER, M. D. Handbook of Electrochemistry. 8 - Chemically Modified Electrodes, p. 295-327, 2007.

ENSAFI, A. A., KHAYAMIAN T., KHALOO, S. S. Application of adsorptive cathodic differential pulse stripping method for simultaneous determination of copper and molybdenum using pyrogallol red. **Analytica Chimica Acta**, v. 505, v. 2, p. 201- 207, 2004.

FURINI, L. N. *et al.*, Adsorption of carbendazim pesticide on plasmonic nanoparticles studied by surface-enhanced Raman scattering. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 465, p. 183 – 189, 2016.

GALAL ELDIN, A. et al. Screen-printed Microsensors Using Polyoctyl-thiophene (POT) Conducting Polymer as Solid Transducer for Ultratrace Determination of Azides. **Molecules**, v. 24, n. 7, p. 1392, 2019.

GALLI, A. et al. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 105–112, fev. 2006.

GOBO, N. R. S. **Estratégias sintéticas para preparação de novos fotossensibilizadores do tipo ftalocianinas**. 2013. 173 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

INMETRO. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. **Orientação sobre validação de métodos analíticos: DOQ-CGCRE- 008: Revisão 09 – JUN/2020**. Brasília: INMETRO, 2020.

INCA. INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER. **Agrotóxico**. Rio de Janeiro: INCA, 2021. Disponível em: <https://www.inca.gov.br/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/agrotoxicos>. Acesso em: 1 abr. 2022.

INCA. INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER. **Posicionamento do Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva Acerca dos Agrotóxicos**. Rio de Janeiro: INCA, 2015. Disponível em: <https://www.inca.gov.br/sites/ufu.sti.inca.local/files/media/document/posicionamento-do-inca-sobre-os-agrotoxicos-06-abr-15.pdf>. Acesso em: 4 abr. 2022.

IUPAC. Carbendazim, 2022. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/116.htm>. Acesso em: 22 mar. 2022.

KOTTWITZ, J.; LIMA, F.; ARRUDA, G. J.; FIORUCCI, A. R. Determinação voltamétrica do carbendazim em eletrodo de pasta de carbono utilizando voltametria de pulso diferencial. *In*: XLVI Congresso brasileiro de Química- ABQ, 2006, Salvador, BA. Anais de congresso. Disponível em: <https://abq.org.br/cbq/2006/trabalhos2006/3/695-887-3-T1.htm>. Acesso em: 11 abr. 2022.

LI, Y. et al. A novel electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer-modified C-ZIF67@Ni for highly sensitive and selective determination of carbendazim. **Talanta**, v. 237, p. 122909, 2022.

LOMAX, S. Q. Phthalocyanine and quinacridone pigments: their history, properties and use. **Reviews in Conservation**, v. 6, p. 19–29, 2005.

LOURENÇO, A. S. **Determinação voltamétrica de ácido tartárico/ íon tartárico por oxidação eletrocatalítica em eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de cobalto II**. 2016. 39 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal Rural do Pernambuco, Recife, 2016.

LOURENÇO, A. S. **Ftalocianinas metálicas como mediadores de elétrons para determinação voltamétrica de ácido tartárico e amins biogênicas em vinhos**. 2020. 93 f. Tese (Doutorado em ciências) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2020.

LÚCIO, M. M. L. M. **Determinação voltamétrica de triclocarban e carbendazin em produtos de higiene pessoal e água potável**. 2015. 97 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015.

LOWINSOHN, D; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1318-1325, 2006.

LUO, Y. *et al.* A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473–474, p. 619–641, 2014.

MAHANTHESHA, K. R. *et al.* Cyclic Voltammetric Investigations of Dopamine at Alizarin Modified Carbon Paste Electrode. **International Journal of electrochemical science**, vol. 5, p. 1962 - 1971, 2010.

MAXIMIANO, E. M.; CARDOSO, C. A. L.; DE ARRUDA, G. J. Detecção Eletroquímica de Carbendazim em Sucos de Frutas Cítricas Utilizando Eletrodo de Pasta de Carbono. **Orbital**, v. 8, n. 4, p. 232-239, 2016.

MELO, I. S. de.; SILVA, C. M. M. S. Biodegradação de fungicidas benzimidazóis. In: MELO, I.S. de; AZEVEDO, J.L. de. (ed). **Microbiologia ambiental**. Jaguariúna: EMBRAPA-CNPMA, 1997. p. 141-165. Disponível em: [https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Melo\\_BiodegradacaoFungicidasBenzimidazois\\_000fdqbaqe302wx5eo0a2ndxyjebw1mn.pdf](https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Melo_BiodegradacaoFungicidasBenzimidazois_000fdqbaqe302wx5eo0a2ndxyjebw1mn.pdf). Acesso em: 01 jun. 2022.

MELO, Luísa. Brasil usa 500 mil toneladas de agrotóxicos por ano, mas quantidade pode ser reduzida, dizem especialistas. **G1**, Rio de Janeiro, 27 maio 2019. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2019/05/27/brasil-usa-500-mil-toneladas-de-agrotoxicos-por-ano-mas-quantidade-pode-ser-reduzida-dizem-especialistas.ghtml>. Acesso em: 16 jun. 2022.

MONTAGNER, C. C. *et al.* Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of São Paulo (Brazil). **Analytical Methods**, v. 6, n. 17, p. 6668, 2014.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes Emergentes em Matrizes Aquáticas do Brasil: Cenário Atual e Aspectos Analíticos, Ecotoxicológicos e Regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.

MONTEIRO, M. D. S.; SANTOS JÚNIOR, J. C.; SUSSUCHI, E. M. Eletroquímica: Eletrodos Modificados e suas Potencialidades. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 5, p. 1145-1160, 2020.

MUGADZA, T.; NYOKONG, T. Electrocatalytic oxidation of amitrole and diuron on iron (II) tetraaminophthalocyanine-single walled carbon nanotube dendrimer. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 8, p. 2606-2613, 2010.

NUNES, A. M. F. **Desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica utilizando a voltametria de pulso diferencial para a determinação de benznidazol**. 2021. 79 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2021.

Osteryoung, J. G.; Osteryoung, R. A. Square wave voltammetry. **Analytical Chemistry**, vol. 57, n. 1, p. 101-110, 1985.

ÖZÇEŞMECI, I. *et al.* Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical properties of phthalocyanines having extended  $\pi$ -electrons conjugation. **Electrochimica Acta**, v. 89, p. 270–277, 2013.

PACHECO, W. F. *et al.* Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.

PALLAVI, M. S. *et al.*, Simultaneous determination, dissipation and decontamination of fungicides applied on cabbage using LC-MS/MS. **Food Chemistry**, v. 355, p. 129523, 2021.

PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Liquid chromatography–mass spectrometry in the analysis of emerging environmental contaminants. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 385, p. 422–424, 2006.

PEREIRA, A. C; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 1012-1021, 2002.

PEREIRA, A. R. **Remoção de carbendazim de água por processo de clarificação acoplado à adsorção ou cloração**. 2018. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2018.

PMRA. Pest Management Regulatory Agency. **Re-evaluation of Carbendazim**. Re-evaluation Note. REV2006-3. Ottawa: PMRA, 2006. Disponível em: <https://publications.gc.ca/collections/Collection/H113-5-2006-3E.pdf>. Acesso em: 31 maio 2022.

PMRA. Pest Management Regulatory Agency. **Registration decision. Carbendazim**. REV2011-11. Ottawa: PMRA, 2011. Disponível em: [https://publications.gc.ca/collections/collection\\_2011/sc-hc/H113-25-2011-11-eng.pdf](https://publications.gc.ca/collections/collection_2011/sc-hc/H113-25-2011-11-eng.pdf). Acesso em: 31 mar 2022.

RAIMUNDO, C. C. M. **Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica**. 2011. 172 p. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2011.

RELATÓRIO toxicológico da Anvisa recomenda proibição do carbendazim. **UOL**, São Paulo, 23 fev. 2022. Disponível em: <https://noticias.uol.com.br/ultimas-noticias/agencia->

brasil/2022/02/23/relatorio-toxicologico-da-anvisa-recomenda-proibicao-do-carbendazim.htm. Acesso em: 23 mar 2022.

RIBEIRO, M. C. M. **Desenvolvimento de fotocatalisadores solares à base de ferro e nióbio para remoção de compostos orgânicos em águas e efluentes**. 2018. 153 p. Tese (doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

RIBEIRO, A. C. A. *et al.* Resíduos de pesticidas em águas superficiais de área de nascente do rio São Lourenço - MT: validação de método por extração em fase sólida e cromatografia líquida. **Química Nova**, v. 36, n. 2, p. 284–290, 2013.

RUPP, E. B.; ZUMAN, P.; Polarographic Determination of Some Pesticides. Application to a Study of Their Adsorption on Lignin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, n. 10, p. 2016-2021, 1992.

SANT'ANNA, M. V. S. *et al.* Electrochemical sensor based on biochar and reduced graphene oxide nanocomposite for carbendazim determination. **Talanta**, v. 220, p. 121334, 2020.

SEVERO, F. J. R. **Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado com Ftalocianinade Cobalto para Determinação de Carbendazim em Laranjas**. 2018. 76 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.

SHAI DAROVA, L. G.; BUDNIKOV, G. K.; ZARIPOVA, S. A. Electrocatalytic Determination of Dithiocarbamate-Based Pesticides Using Electrodes Modified with Metal Phthalocyanines. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 56, n. 8, p. 748-753, 2001.

SCHEEL, G. L.; TARLEY, C. R. T. Simultaneous microextraction of carbendazim, fipronil and picoxystrobin in naturally and artificial occurring water bodies by water-induced supramolecular solvent and determination by HPLC-DAD. **Journal of Molecular Liquids**, v. 297, p. 111897, 2019.

SILVA, R. C.; BARROS, K. A.; E PAVÃO, A. C. Carcinogenicidade do carbendazim e seus metabólitos. **Química Nova**, v. 37, n. 8, 1329-1334, 2014.

SISWANA, M.; OZOEMENA, K. I.; NYOKONG, T. Electrocatalytic behaviour of carbon paste electrode modified with iron (II) phthalocyanine (FePc) nanoparticles towards the detection of amitrole. **Talanta**, v. 69, n. 5, p. 1136-1142, 2006.

SISWANA, M.; OZOEMENA, K. I.; NYOKONG, T. Electrocatalytic Detection of Amitrole on the Multi-Walled Carbon Nanotube – Iron (II) tetra-aminophthalocyanine Platform. **Sensors**, v. 8, p. 5096-5105, 2008.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução: Grassi, M. T. 8. ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOUZA, D. DE; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de Onda Quadrada. Primeira Parte: Aspectos Teóricos. **Química Nova**, v. 26, p. 81- 89, 2003.

SOUZA, M. F. B. Eletrodos Quimicamente Modificados Aplicados à Eletroanálise: Uma Breve Abordagem. **Química Nova**, v. 20, n. 2, p. 191–195, 1997.

SPÍNDOLA, R. F. **Desenvolvimento de um sensor amperométrico baseado em ftalocianina de ferro, nanotubo de carbono oxidado e óxido de grafeno para determinação de isoniazida**. 2016. 88 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2016.

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, 2018.

TOMÉ, V. A. **Síntese de ftalocianinas biocompatíveis para potencial aplicação em imagiologia médica**. 2015. 95 p. Dissertação (Mestrado em Química Medicinal) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, 2015.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Thiophanate-Methyl and Carbendazim (MBC)**. Human Health Assessment Scoping Document in Support of Registration Review. Memorandum. Washington: USEPA, 2014.

VALERA-TARIFA, N. M.; SANTIAGO-VALVERDE, R.; HERNÁNDEZ-TORRES, E.; MARTÍNEZ-VIDAL, J. L.; GARRIDO-FRENICH, A. Development and full validation of a multiresidue method for the analysis of a wide range of pesticides in processed fruit by UHPLC-MS/MS. **Food Chemistry**, v. 315, p. 126304, 2020.

WANG, J. **Analytical electrochemistry**. 2nd. ed. Hoboken: Wiley-VCH, 2000.

ZAGAL, J. H. Metallophthalocyanines as catalysts in electrochemical reactions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 119, p. 89–136, 1992.

ZAGAL, J. H. et al. Metallophthalocyanine-based molecular materials as catalysts for electrochemical reactions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 23–24, p. 2755–2791, 2010.

ZHOU, Y. *et al.* Doping controlled oxygen vacancies of ZnWO<sub>4</sub> as a novel and effective sensing platform for carbendazim and biomolecule. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 296, p. 126680, 2019.