



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

FERNANDA SILVA SOARES

**ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM FTALOCIANINA DE
FERRO PARA A DETERMINAÇÃO DE CARBARIL EM ÁGUAS PARA CONSUMO
HUMANO**

JOÃO PESSOA – PB

2019

FERNANDA SILVA SOARES

ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM FTALOCIANINA DE FERRO PARA A DETERMINAÇÃO DE CARBARIL EM ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO

Trabalho de Conclusão de Curso, requisito parcial para obtenção do grau de bacharel em Química Industrial, submetido ao curso de graduação em Química Industrial – Bacharelado, da Universidade Federal da Paraíba.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Kátia Messias Bichinho

Coorientadora: Flaviana Justino Rolim Severo

JOÃO PESSOA – PB

2019

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S676e Soares, Fernanda Silva.

Eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de ferro para determinação de carbaril em águas para consumo humano / Fernanda Silva Soares. - João Pessoa, 2019.

50 f. : il.

Orientação: Katia Messias Bichinho.

Coorientação: Flaviana Justino Rolim Severo.

Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. carbaril. 2. eletrodo modificado. 3. ftalocianina de ferro. I. Bichinho, Katia Messias. II. Título.

UFPB/BC



ATA DE DEFESA PÚBLICA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Aos 27 dias(s) do mês de setembro de 2019, às 16h00min foi realizada, na Sala de Reuniões do DECA, do Centro de Tecnologia – CT, a defesa pública do TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO TCC, da discente FERNANDA SILVA SOARES, mat. n° 11513346, cujo projeto de pesquisa intitula-se: “ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM FTALOCIANINA DE FERRO PARA A DETERMINAÇÃO DE CARBARIL EM ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO”.

A Banca Examinadora foi constituída pela orientadora, Profª. Drª. KATIA MESSIAS BICHINHO, Prof. Dr. RÊNIO FÉLIX DE SENA e Msc. MARIA DO SOCORRO RIBEIRO DANTAS, que emitiu o seguinte parecer:

Orientador (a): Profª. Drª. KATIA MESSIAS BICHINHO Nota: 10,0

1º Avaliador (a): Prof. Dr. RÊNIO FÉLIX DE SENA Nota: 10,0

2º Avaliador (a): Msc. MARIA DO SOCORRO RIBEIRO DANTAS Nota: 10,0

Foi aprovado com média GERAL 10,0

Eu, Profª. Drª. KATIA MESSIAS BICHINHO, orientadora do TRABALHO FINAL DE CURSO, lavrei a presente ata que segue por mim assinada e pelos demais membros da Banca Examinadora.


Profª. Drª. KATIA MESSIAS BICHINHO


Prof. Dr. RÊNIO FÉLIX DE SENA


Msc. MARIA DO SOCORRO RIBEIRO DANTAS

De acordo:


Secretaria CCQI


Coordenação CCQI

*À minha mãe de coração Nancy. E aos anjos em
forma de pessoas que encontrei ao longo desse
caminho, dedico.*

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo discernimento nos dias difíceis e por tudo que conquistei até aqui.

À minha mãe de coração – Nancy – pela compreensão e amor que me foi dado durante toda minha vida. “Você é o amor da minha vida, tudo que eu tenho, tudo que eu sou, é seu para sempre”. À minha mãe Divina por toda luta. E toda minha família materna.

À Prof.^a Dr.^a Katia Bichinho, pela oportunidade como aluna de iniciação científica e pela orientação na realização deste trabalho, bem como os ensinamentos na construção profissional e acadêmica.

À Flaviana, por todo o tempo e dedicação desde o início até aqui, obrigada por sua paciência e confiança.

Ao Prof. Dr. Marçal de Queiroz por todas as oportunidades que me concedeu e por acreditar no meu potencial.

Aos meus amigos de vida, em especial aos do apê 101 que sempre me acolheram em todos os momentos.

À Clarice por sua amizade e por ter passado tantos momentos comigo entendendo meu silêncio e vivendo todas as loucuras comigo, à sua família por ter me acolhido durante esses anos. E aos meus amigos Camila e Dayvisson, por serem um dos maiores presentes que ganhei durante esses anos e por terem sido minha luz.

À Thaís e Tanayhã pela amizade e por estarem comigo em todos os momentos me apoiando.

Aos amigos de curso Joanderson, Larissa, Luiza e Valéria que desde o início estiveram comigo e mesmo longe, estiveram sempre por perto. À Amanda e Haydee pela amizade e por estarem sempre dispostas a me ajudar e ouvir. À Pedro por todos os momentos de risadas.

Aos amigos do LPBS, Francinara, Michelle, Minfú, Rafael, Priscila, Thamires, Welisson e Verônica. À Helivaldo por me incentivar e me ajudar sempre que precisei. À Emmely por sua amizade, pelos memes que compartilhamos e pelo incentivo. E ao meu amigo Thalisson pelas nossas conversas, sorrisos, por me encorajar e por ter se mostrado um amigo tão leal, obrigada por ter sido uma parte leve nos meus dias no laboratório.

Ao professor Rênio Félix e a Socorro Ribeiro por terem aceitado fazer parte da banca avaliadora deste trabalho.

A todos os colegas do LAQA.

À UFPB e aos professores os do Departamento de Química e Centro de Tecnologia.

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e apoio financeiro.

Por fim, a todos as pessoas que diretamente ou indiretamente estiveram comigo ao longo desses anos.

*“Oh, my beautiful mother
She told me: son, in life you’re gonna go
far
If you do it right, you’ll love where you are
Just know, wherever you go
You can always come home.”*

*“Oh, minha bela mãe
Ela me disse: filho, você irá longe na vida
Se fizer isso certo, amarás o lugar onde
está
Apenas saiba, onde quer que vá
Você pode sempre voltar pra casa.”*

(93 Million Miles – Jason Mraz)

Até lá, no que podemos chamar de pior dos tempos, tudo que eu conseguia fazer era agradecer a Deus. Agradecer a todos os deuses que existiram ou irão existir, e ao universo inteiro e qualquer um mais que eu puder agradecer.

(- How I Met Your Mother)

RESUMO

Um novo sensor eletroquímico simples e de baixo custo foi preparado por modificação da pasta de carbono com ftalocianina de ferro (EPC–FePC) para a determinação indireta de carbaril em águas para consumo humano. Usualmente, a oxidação de carbaril não ocorre, pode ocorrer de forma lenta ou ocorre em potencial fora da janela de trabalho do eletrodo. No entanto, a determinação de 1-naftol metilcarbamato, principal produto de hidrólise de carbaril, viabiliza a determinação indireta de carbaril. A forma hidrolisada é a principal via de degradação não biológica de carbaril em águas naturais. O Conselho Nacional de Meio Ambiente permite valor máximo de carbaril de $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas doces, classe 1 e 2, e de $70 \mu\text{g L}^{-1}$ para a classe 3 e limite de $0,32 \mu\text{g L}^{-1}$ para águas salinas e salobras. As técnicas eletroanalíticas apresentam-se como alternativa às cromatográficas, mais utilizadas, por apresentarem baixo custo de aquisição e alta sensibilidade analítica. O preparo do eletrodo de trabalho envolveu a mistura de pó de grafite, ftalocianina de ferro e óleo mineral, sendo estudados eletrodos contendo de 1 a 3 % (m m^{-1}) de FePC. O eletrodo confeccionado foi submetido a estudos eletroquímicos utilizando a técnica de voltametria cíclica (VC) e de onda quadrada (VOQ), sendo realizados estudos de pH e otimização dos parâmetros eletroquímicos. A maior resposta analítica de 1-naftol metilcarbamato foi registrada para o eletrodo contendo 1% FePC, significativamente superior àquela obtida para o eletrodo de pasta de carbono não modificado (EPC). Ainda, percentagens maiores de 1% FePC resultaram em diminuição da intensidade de corrente elétrica. Por voltametria cíclica, foi observado apenas um pico de oxidação em 0,54 V indicando que se trata de um processo irreversível. Para o estudo de pH em eletrólito de suporte Britton Robson $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 1,8 a 10), foi escolhido o pH 4,5 por apresentar maior sensibilidade analítica. Entre os parâmetros experimentais de VOQ estudados, foram escolhidos: frequência de 60 s^{-1} , amplitude de pulso de 50 mV e incremento de potencial de 6 mV. A faixa linear foi de $72,08 \mu\text{g L}^{-1}$ a $457,02 \mu\text{g L}^{-1}$, limite de detecção de $1,63 \mu\text{g L}^{-1}$ e de quantificação igual a $4,94 \mu\text{g L}^{-1}$. Os estudos indicaram alta sensibilidade analítica para 1-naftol metilcarbamato em EPC–FePC, comprovando a viabilidade da determinação indireta de carbaril em águas por VOQ.

Palavras-chave: carbaril, eletrodo modificado, ftalocianina de ferro.

ABSTRACT

A new low cost simple electrochemical sensor was prepared by modification of the iron phthalocyanine carbon paste CPE–FePC for the indirect determination of carbaryl in drinking water. Usually, carbaryl oxidation does not occur, may occur slowly, or potentially occurs outside the working potential window of the electrode. However, the determination of 1-naphthol methylcarbamate, the main product of carbaryl hydrolysis, enables the indirect determination of carbaryl. The hydrolysed form is the main non-biological degradation pathway of carbaryl in natural waters. The Brazilian National Environment Council allows a maximum carbaryl value of $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ in freshwater, class 1 and 2, and $70 \mu\text{g L}^{-1}$ for class 3 and a limit of $0.32 \mu\text{g L}^{-1}$ for freshwater saline and brackish waters. The electroanalytical techniques are an alternative to the most used chromatographic techniques, because they have low acquisition cost and high analytical sensitivity. The preparation of the working electrode involved the mixture of graphite powder, iron phthalocyanine and mineral oil, being studied electrodes containing from 1 to 3% (m m^{-1}) of FePC. The electrode was submitted to electrochemical studies using the cyclic voltammetry (CV) and square wave (SWV) techniques, being performed studies of pH and optimization of the electrochemical parameters. The highest analytical response of 1-naphthol methylcarbamate was recorded for the electrode containing 1% FePC, significantly higher than that obtained for the unmodified carbon paste CPE electrode. Also, higher percentages of 1% FePC resulted in a decrease in electric current intensity. Using cyclic voltammetry, only a 0.54 V oxidation peak was observed indicating that this may be an irreversible process. For the study of pH in Britton Robson support electrolyte 0.1 mol L^{-1} (pH 1.8 to 10), pH 4.5 was chosen because it has higher analytical sensitivity. From the experimental VOQ parameters studied, we chose: 60 s^{-1} frequency, 50 mV pulse amplitude and 6 mV potential increment. The linear range was from $72.08 \mu\text{g L}^{-1}$ to $457.02 \mu\text{g L}^{-1}$, detection limit of $1.63 \mu\text{g L}^{-1}$ and quantification of $4.94 \mu\text{g L}^{-1}$. The studies indicated high analytical sensitivity for 1-naphthol methylcarbamate in CPE–FePC, proving the feasibility of indirect determination of carbaryl in water by SWV.

Keywords: carbaryl, modified electrode, iron phthalocyanine.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1** – Consumo de agrotóxicos nas regiões brasileiras (Adaptado AGEITEC, 2019) .17
- Figura 2.2** – Estrutura química geral dos pesticidas carbamatos. Elaborada pela autora..... 19
- Figura 2.3** – Fórmula estrutural do carbaril. Elaborada pela autora.....21
- Figura 2.4** – Hidrólise básica do carbaril para obtenção do 1-naftol. Elaborada pela autora.. 21
- Figura 2.5** – Representação do sistema de eletrodos utilizado. Adaptado PACHECO et al., 2013.....24
- Figura 2.6** - 1) Sinal de excitação para VOQ; 2-a) Voltamogramas de onda quadrada para um sistema reversível; 2-b) Voltamogramas de onda quadrada para um sistema irreversível. Adaptado BRETT e BRETT, 1993; SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002.....25
- Figura 2.7** – (i) Sinal de excitação para voltametria cíclica em forma triangular; (ii) voltamograma cíclico para um sistema reversível; (iii) voltamograma cíclico para um sistema irreversível; (iv) voltamograma cíclico para um sistema quase reversível. Adaptado de BRETT e BRETT, 1993; SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002.....26
- Figura 2.8** - Estrutura das ftalocianinas: a) ftalocianina protonada; b) metaloftalocianina: M representa um metal; c) ftalocianina de ferro(II). Elaborada pela autora..... 28
- Figura 4.1** – Imagem do potenciostato/galvanostato modelo PGSTART® 302N Metrohm....30
- Figura 4.2** – Confecção do eletrodo EPC-FePC com o agente modificador FePC. Adaptado de Lourenço, 2016.....32
- Figura 5.1** – Voltamogramas de onda quadrada com linha de base corrigida obtidos para uma solução de 1-naftol 1×10^{-4} mol L⁻¹, registrados em diferentes eletrodos: (—) EPC; (—) 1% EPC-FePC em BR (pH 4,5); janela de potencial de 0,0 a 0,8 V.35
- Figura 5.2** – Voltamogramas de onda quadrada com linha de base corrigida obtidos para solução de 1-naftol 10^{-4} mol L⁻¹, registrados em superfícies eletródicas contendo diferentes percentagens de FePC, BR (pH 4,5): (—) 0,5; (—) 1%; (—) 3,0. Janela de potencial 0,0 a 0,8 V.36

Figura 5.3 - a): Voltamogramas de onda quadrada para estudo da amplitude de pulso: 10 (—); 20 (—); 30 (—); 40 (—); 50 (—); 60 (—); 70 (—); com linha de base corrigida de uma solução 1×10^{-4} mol L⁻¹ de 1- naftolem tampão BR (pH 4,5) sobre EPC-FePC. 36

Figura 5.4 - Estudo do incremento de potencial voltamogramas de onda quadrada com linha de base ΔE_s 1 (—); 2 (—); 3 (—); 4 (—); 5 (—); 6 (—); 7(—). Solução 1×10^{-4} mol L⁻¹ de 1-naftol em tampão BR (pH 4,5) sobre EPC-FePC. 37

Figura 5.5 - Voltamogramas de VOQ de estudo da frequência: 10 (—); 20 (—); 30 (—); 40 (—); 50 (—); 60 (—); 70 (—) com linha de base corrigida de uma solução 1×10^{-4} mol L⁻¹ de 1-naftol em tampão Briton Robson (pH 4,5) sobre EPC- FePC..... 38

Figura 5.6 – Voltamogramas cíclicos 1-naftol 1×10^{-2} mol L⁻¹ sobre EPC-FePC 1%: A (—) perfil voltamétrico; B (—) varreduras sucessivas em circuito aberto 0 a 1.4 V, velocidade de varredura $0,02 \text{ V s}^{-1}$; incremento de potencial $0,001 \text{ V}$, tampão BR (pH 4,5). 39

Figura 5.7 – Voltamogramas de onda quadrada com linha de base corrigida. Estudo de pH com solução tampão BR: 1,8 (—) pH 3,6 (—) pH 4,5 (—) pH 6,0 (—) pH 7,0 (—) pH 8,0 (—) pH 9,0 (—) pH 10,0 (—) 1-naftol 1×10^{-4} mol L⁻¹ sobre o 1% FePC; $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $a = 50 \text{ mV}$ 40

Figura 5.8 – Curva analítica e voltamogramas de onda quadrada para adições crescentes de 1-naftol 1×10^{-4} , tampão BR (pH 4,5) sobre 1% FePC; $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $a = 50 \text{ mV}$ 40

LISTA DE TABELA

Tabela 2.1 – Classificação dos pesticidas com base nos organismos-alvo.....	16
Tabela 2.2 – Classes toxicológicas de pesticidas conforme regulamentação da ANVISA.	18
Tabela 2.3- Estruturas químicas de pesticidas carbamatos.....	19
Tabela 2.4 – Possíveis processos de oxirredução no anel e no átomo central da ftalocianina de ferro. Adaptado de SISWANA, 2006.	28
Tabela 4.1 - Percentagem do agente modificador na composição da pasta de carbono.	31
Tabela 4.2 – Parâmetros otimizados por VOQ para 1×10^{-4} mol L ⁻¹ de 1-naftol em BR pH 4,5.	33
Tabela 5.1 – Parâmetros de VOQ definidos para os estudos subsequentes.....	38
Tabela 5.2 – Comparação entre os resultados publicados na literatura para determinação de pesticidas carbamatos por diferentes técnicas e o presente estudo.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGEITEC – Agência Embrapa de Informação Tecnológica

ANOVA – Análise de variância

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

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

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CoPC – Ftalocianina de cobalto

DDT– diclorodifeniltricloroetano

E_{pa} – Potencial de pico anódico

E_{pc} – Potencial de pico catódico

EPC – Eletrodo de pasta de carbono

EQMs – Eletrodos quimicamente modificados

FePC – Ftalocianina de ferro

IDA– Índice aceitável de ingestão diária

I_i – Intensidade de corrente

I_{pa} – Corrente de pico anódico

I_{pc} – Corrente de pico catódico

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

LD – Limite de detecção

LMR – Limite Máximo Residual

LQ – Limite de quantificação

NPIC – National Pesticide Information Center

PC – Ftalocianina

PARA– Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos

S_b – Desvio–padrão da média do sinal do branco em eletrólito puro

VC– Voltametria Cíclica

VOQ – Voltametria de Onda Quadrada

VPD – Voltametria de Pulso Diferencial

WHO –World Health Organization

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1	Pesticidas	16
2.1.1	<i>Toxicidade dos pesticidas</i>	17
2.2.1	<i>Pesticidas carbamatos</i>	18
2.2.1	<i>Carbaril</i>	20
2.2	Métodos analíticos aplicados à determinação de carbamatos	22
2.3	Técnicas voltamétricas	23
2.3.1	<i>Voltametria de onda quadrada</i>	24
2.3.2	<i>Voltametria cíclica</i>	25
2.4	Eletrodos quimicamente modificados	26
2.4.1	<i>Ftalocianinas</i>	27
3	OBJETIVOS	29
3.1	Objetivo geral	29
3.2	Objetivos específicos	29
4	METODOLOGIA	30
4.1	Reagentes e soluções	30
4.2	Equipamentos e técnicas	30
4.3	Percentagem do agente modificador para confecção do eletrodo de trabalho	31
4.4	Confecção do eletrodo	31
4.5	Estudo de EPC-FePC nas técnicas VC e VOQ	32
4.6	Estudo de pH	32
4.7	Otimização das condições experimentais	33
4.8	Parâmetros de desempenho analítico	33
4.9	Curva analítica para carbaril	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1	Escolha do eletrodo de trabalho	34
5.3	Estudo de parâmetros	36
5.4	Voltametria cíclica	38
5.5	Estudo de pH	39
6	CONCLUSÃO	42
6.1	Perspectivas futuras	42

REFERÊNCIAS	43
--------------------------	-----------

1 INTRODUÇÃO

Pesticidas são substâncias químicas utilizadas para o controle de pragas, incluindo insetos, roedores, fungos e plantas indesejáveis. Na agricultura eles agem aumentando a produtividade, diminuindo os custos com energia e redução do trabalho. Contudo, esses compostos vêm causando preocupação em diversas áreas por causar danos à saúde humana e ao meio ambiente devido ao seu potencial toxicológico (WHO, 2019).

Impactos ambientais são decorrentes do consumo de pesticidas no Brasil, que contaminam diretamente as águas doces superficiais e podem comprometer a qualidade da água para consumo humano. Acrescenta-se o fato de que os pesticidas carbamatos, entre outras classes, são solúveis em águas. A exemplo, o carbaril um pesticida carbamato. Estudos têm comprovado que carbaril afeta o sistema imunológico, promove estresse oxidativo celular, inibe a enzima acetilcolinesterase e afeta o sistema endócrino (BERNIER et al., 1995; CHA et al., 2000; EL-BINIDHOUIB et al., 2014). A hidrólise é a principal via de degradação não-biológica do carbaril em água, que resulta na formação de 1-naftol metilcarbamato (EXTONE, 2019). O Conselho Nacional de Meio Ambiente permite valor máximo de carbaril de $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas doces, classe 1 e 2, e de $70 \mu\text{g L}^{-1}$ para a classe 3 e limite de $0,32 \mu\text{g L}^{-1}$ para águas salinas e salobras (CONAMA, 2005).

As técnicas cromatográficas são as mais utilizadas para a determinação de teores de pesticidas em águas (COSTA, 2017). Apesar da vantagem de facilidade de separação e identificação de espécies presentes na amostra, ainda são dispendiosas para fins de controle da qualidade da água potável, tanto para prestadores de serviços públicos quanto privados. São ainda economicamente menos viáveis para órgãos públicos responsáveis pela fiscalização da produção de água potável. Neste contexto, as técnicas eletroanalíticas têm a vantagem de apresentarem facilidade de operação, alta sensibilidade e menor tempo de análise (LUCIO et al., 2015). Especialmente os métodos voltamétricos representam uma alternativa analítica e têm sido aplicados para a determinação de diferentes pesticidas da classe dos carbamatos a exemplo, carbaril, em diferentes matrizes (SANTOS, 2016; COSTA, 2017; SEVERO, 2018).

Eventualmente a oxidação de carbaril não ocorre, pode ocorrer de forma lenta ou ainda ocorre com valor de potencial fora da janela de potencial de oxidação do eletrodo, sendo possível a determinação indireta de 1-naftol metilcarbamato (SALIH et al., 2017).

Deste modo, neste trabalho foi desenvolvido um novo sensor eletroquímico simples e de baixo custo e com alta sensibilidade analítica preparado por modificação da pasta de carbono com ftalocianina de ferro EPC-FePC e óleo mineral e testadas diferentes

percentagens de FePC, para a determinação indireta de carbaril, visando a aplicação em águas para consumo humano.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Pesticidas

Os pesticidas são definidos como substâncias destinadas a mitigar os efeitos de pragas em culturas agrícolas. Portanto, trata-se de qualquer substância química utilizada para controlar, prevenir ou destruir pragas animais, microbiológicas ou plantas (IUPAC, 2014). Algumas outras terminologias são utilizadas para definir esse tipo de substância química tais como praguicidas, defensivos agrícolas e agroquímicos. No Brasil usa-se também o termo agrotóxico, definido pela legislação ambiental vigente como:

[...] produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, pastagens, proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou fauna (ANVISA, 2016).

Neste trabalho, o termo pesticidas será utilizado para denominar substâncias potencialmente tóxicas para o organismo humano, capazes de causar efeitos agudos e crônicos sobre a saúde, dependendo da quantidade e da exposição humana a essas substâncias (WHO, 2019). Os pesticidas podem ser classificados de acordo com os organismos-alvo (NPIC, 2019), conforme descrito na **Tabela 2.1**.

Tabela 2.1 – Classificação dos pesticidas com base nos organismos-alvo.

Tipo de pesticida	Organismo-alvo
Bactericidas	Bactérias
Fungicidas	Fungos
Herbicidas	Ervas daninhas
Inseticidas	Insetos
Acaricidas	Ácaros
Moluscicidas	Lesmas e caracóis

Adaptado de NPIC, 2019.

No Brasil, a utilização de pesticidas difere nas regiões do país. As regiões Sudeste, Sul e Centro-Oeste correspondem a 92 % de todo o pesticida consumido em diferentes atividades agrícolas (**Figura 2.1**). Na região Centro-Oeste, o aumento de uso de pesticidas ocorreu a partir das décadas de 70 e 80 devido à ocupação dos Cerrados e continua crescendo pelo aumento da área plantada de soja e algodão naquela região. Quando comparadas as regiões Norte e Nordeste, a região Norte possui uma menor utilização de pesticidas, visto que isso pode estar associado pela a prática de agricultura irrigada recorrente no Nordeste (AGEITEC, 2019).

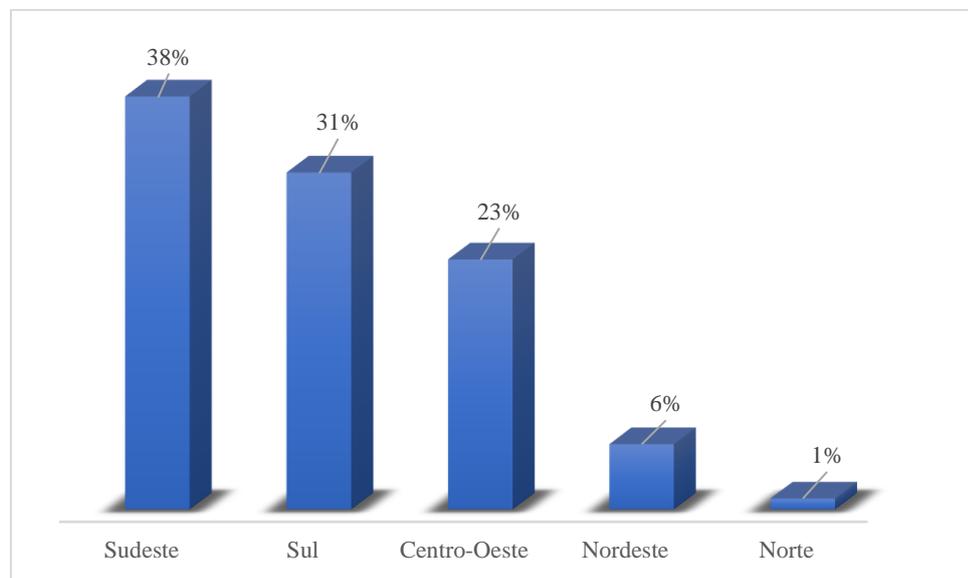


Figura 2.1 – Consumo de agrotóxicos nas regiões brasileiras (Adaptado AGEITEC, 2019)

Outro fato relevante refere-se a mortes de pessoas por exposição a pesticidas: segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), 20 mil mortes por ano, especialmente em países de baixa e média renda. Dependendo do produto químico utilizado, a quantidade absorvida pelo organismo e o tempo de exposição podem acarretar sérios problemas de saúde por efeitos de exposição aguda ou crônicos (INCA, 2018; WHO, 2019).

2.1.1 Toxicidade dos pesticidas

A toxicidade é medida através do parâmetro DL₅₀ (dose letal), comumente utilizado para representar a concentração do pesticida que pode matar 50 % dos organismos testados. Os efeitos tóxicos podem ser agudos ou crônicos. Desse modo, a toxicidade de uma

substância não depende apenas do tipo, mas também da quantidade introduzida no organismo (MELO et al., 2010).

A ANVISA tem como competência avaliar e classificar toxicologicamente os pesticidas e seus componentes. Os resultados obtidos através dos estudos toxicológicos são usados para estabelecer a classificação toxicológica dos produtos (ANVISA, 2014). Nesse contexto, os pesticidas são classificados de acordo com sua classe toxicológica, indicadas por rótulos com faixas de cores que indicam seu respectivo grau de toxicidade (**Tabela 2.2**).

Tabela 2.2 – Classes toxicológicas de pesticidas conforme regulamentação da ANVISA.

Classificação	Rótulo	DL ₅₀ Oral (mg kg ⁻¹)		DL ₅₀ dérmica (mg kg ⁻¹)	
		Sólido	Líquido	Sólido	Líquido
Classe I Extremamente tóxico	Faixa vermelha	≤ 5	≤ 20	≤ 10	≤ 20
Classe II Altamente tóxico	Faixa amarela	> 5 ≤ 50	> 20 ≤ 200	> 10 ≤ 100	> 40 ≤ 400
Classe III Medianamente tóxico	Faixa azul	> 50 ≤ 500	> 200 ≤ 2000	> 100 ≤ 1000	> 400 ≤ 4000
Classe IV Pouco tóxico	Faixa verde	> 500	> 2000	> 1000	> 4000

Adaptado ANVISA, 2016.

2.2.1 Pesticidas carbamatos

Os carbamatos compõem uma das classes de pesticidas mais utilizados mundialmente, pois abrangem as funções de inseticida, fungicida e herbicida. São sais de ésteres ou ácidos carbâmicos, com substituições dos hidrogênios hidroxílicos e amínicos por átomos, grupos funcionais ou radicais (**Figura 2.2**) (GALLI, et al. 2006; DHOUIB, et al., 2016).

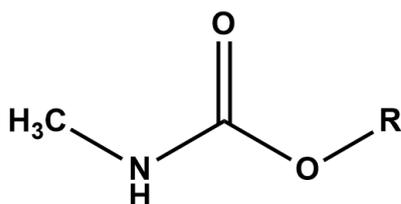


Figura 2.2 – Estrutura química geral dos pesticidas carbamatos. Elaborada pela autora.

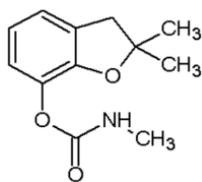
Outra característica dos carbamatos é a instabilidade em condições ácidas, neutras e alcalinas e à temperatura ambiente. Esta classe de pesticidas tornou-se importante nos últimos anos devido à sua persistência no meio ambiente e por possuir um amplo espectro de atividade biológica para controle de pragas. Podem ser absorvidas pelo organismo por vias oral, respiratória ou dérmica. Uma vez introduzido, os carbamatos são rapidamente distribuídos nos tecidos e órgãos, causando a inibição da enzima acetilcolinesterase (GALLI et al., 2006; FILHO et al., 2008).

O uso de carbamatos na agricultura é devido à eficiência, no entanto são extremamente tóxicos para organismos não alvos, incluindo mamíferos e peixes. A contaminação da água através de resíduos de pesticidas carbamatos não só pode prejudicar a saúde do ser humano, mas também a fauna e flora dos ambientes aquáticos (GOULART et al., 2010).

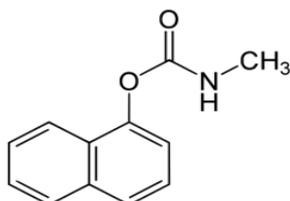
Na **Tabela 2.3** encontra-se um resumo de informações sobre alguns pesticidas pertencentes ao grupo dos carbamatos, entre eles: carbendazim, carbofurano, carbaril e metomil.

Tabela 2.3- Estruturas químicas de pesticidas carbamatos.

Estrutura química	Nome oficial IUPAC/ massa molar	Função	*Classe Toxicológica
Carbendazim 	Metil benzimidazol-2-il carbamato Massa molar: 191,19 g mol ⁻¹	Fungicida inibidor da enzima acetilcolinesterase.	III
Carbofurano 	2,3-diidro-2,2- dimetilbenzofuranil metilcarbamato Massa molar: 221,26 g mol ⁻¹	Inseticida inibidor da enzima acetilcolinesterase; atua também como cupinicida, acaricida e nematicida.	I



Carbaril



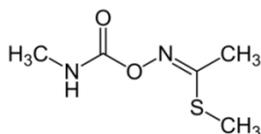
1-naftilmetilcarbamato

Massamolar: 201,22 g mol⁻¹

Inseticida inibidor da enzima acetilcolinesterase.

II

Metomil

S-metil-*N*-(metilcarbamoiloxi)tioacetimidatoMassa molar: 162,20 g mol⁻¹

Inseticida inibidor da enzima acetilcolinesterase; possui ação acaricida.

I

 Adaptado de Kataoka, 2015; *Classe toxicológica: classificação ANVISA.

2.2.1 Carbaril

O carbaril, 1-naftilmetilcarbamato (**Figura 2.3**) é um inseticida de classe toxicológica II (altamente tóxico), tendo aplicação foliar permitida nas culturas de abacaxi, banana, algodão, feijão, repolho, tomate, entre outros. No Brasil, segundo a ANVISA, o carbaril é utilizado para controle de insetos, lesmas, caracóis. É aplicado em cerca de quatorze culturas agrícolas como frutas (tomate, banana, maçã e pêssego), legumes (batata, pepino e cebola) e hortaliças (couve-flor e repolho), sendo também utilizado como regulador no crescimento de plantas e agente desfoliante. A Ingestão Diária Aceitável (IDA) é de 0,003 mg kg⁻¹ em relação ao peso corpóreo (ANVISA, 2019).

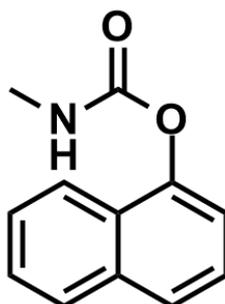


Figura 2.3 – Fórmula estrutural do carbaril. Elaborada pela autora.

A exposição oral aguda e/ou crônica ao carbaril em humanos pode causar inibição reversível da enzima acetilcolinesterase (AChE), que hidrolisa o neurotransmissor acetilcolina, que é a responsável pela transmissão de impulsos nervosos (OKAZAKI et al., 2000). Pode hiperestimular o sistema nervoso central causando dores de cabeça, náuseas, tontura, confusão mental, parada respiratória e morte (SUPHAROEK et al., 2019).

Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos classificou o carbaril como provável carcinogênico para o ser humano, com base no aumento da incidência de tumores vasculares em camundongos (USEPA, 2004). Entretanto, em relação aos riscos à saúde do ser humano, investigar a ação que o produto possui de inibir a enzima acetilcolinesterase tem sido mais preocupante do ponto de vista toxicológico do que a carcinogênica desse produto (USEPA, 2006).

No meio ambiente, o carbaril tem uma baixa persistência no solo e sua degradação é devido principalmente à ação da luz solar; nas águas superficiais, o carbaril é decomposto por bactérias e por hidrólise (**Figura 2.4**); na vegetação, sua degradação também ocorre por hidrólise no interior das plantas (EXTONE, 2019). A transformação química do carbaril ocorre mais rapidamente no solo do que no subsolo. Por meio de hidrólise básica, o composto 1-naftol é a forma mais estável no meio ambiente, sendo o principal produto de degradação por via não-biológica do carbaril em água (PULGARÍN, BERMEJO, DURÁN, 2018; EXTONE, 2007).

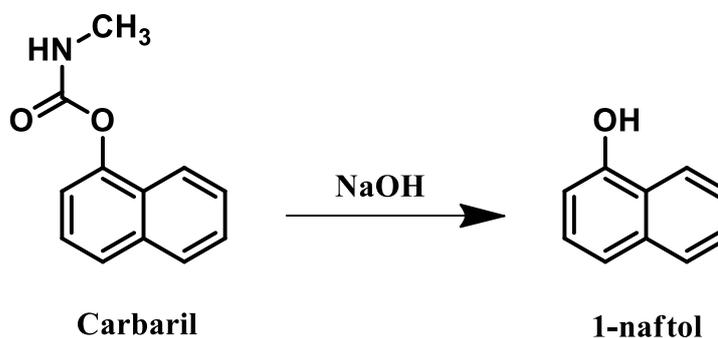


Figura 2.4 – Hidrólise básica do carbaril para obtenção do 1-naftol. Elaborada pela autora.

Assim, o limite máximo de resíduo (LMR) de carbaril estabelecido pelo CONAMA é de 0,02 $\mu\text{g L}^{-1}$ em águas doces de classes 1 e 2, mas de 70 $\mu\text{g L}^{-1}$ para a classe 3 e limite de 0,32 $\mu\text{g L}^{-1}$ para águas salinas e salobras. Desse modo, o que mais tem se buscado é o

desenvolvimento de metodologias analíticas que apresentem como características rapidez analítica, fácil manutenção e baixo custo de aquisição de equipamentos e materiais para o monitoramento dessas substâncias no ambiente aquático (SEVERO, 2018).

2.2 Métodos analíticos aplicados à determinação de carbamatos

A determinação sensível e rápida de resíduos de pesticidas é importante para a proteção do meio ambiente e para saúde humana. Dessa maneira, os métodos mais utilizados para a determinação do carbaril baseiam-se em técnicas cromatográficas, devido à capacidade de promover separações, identificar e quantificar as espécies presentes na amostra, utilizando detectores específicos. Entretanto, o uso de técnicas cromatográficas apresenta algumas desvantagens, que incluem um tempo elevado de pré-tratamento da amostra como também o uso e a geração de resíduos orgânicos, o que pode impactar em maior custo. Dessa maneira, as técnicas eletroanalíticas, por apresentarem facilidade de operação e baixo custo aliados à alta sensibilidade analítica, apresentam-se como alternativa eficiente para determinação de pesticidas carbamatos (SEVERO, 2018; MORAES et al., 2009; GARBELLINI, AVACA, SALAZAR-BANDA, 2010).

Na literatura são descritas metodologias analíticas que foram empregadas para determinação de pesticidas carbamatos:

a) MORAES, et al. (2009) desenvolveram um estudo para a determinação quantitativa de carbaril em águas naturais, utilizando um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas e ftalocianina de cobalto.

b) SANTOS (2016) estudou o comportamento eletroquímico de carbofurano e metomil utilizando voltametria de onda quadrada, voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial com eletrodo de diamante dopado com boro, desenvolvendo metodologias para estudo simultâneo por VOQ e VPD.

c) SALIH et al. (2017) propuseram uma nova abordagem para a determinação de carbaril em amostras de tomates utilizando eletrodo de pasta de carbono modificado com zeólito e baixo teor de sílica.

d) SALIH et al. (2018) descreveram um método para a determinação de carbaril utilizando eletrodo de pasta de carbono modificado com compósito à base de polímero condutor/líquido iônico, por VPD e espectroscopia de impedância eletroquímica.

e) SEVERO (2018) realizou a determinação de carbendazim em suco de laranja utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de cobalto, por VC e VOQ.

f) HASHEMI et al. (2019) desenvolveram um novo sensor eletroquímico baseado no eletrodo de carbono vítreo modificado com nanocompósito de óxido de grafeno reduzido para a análise simultânea de carbaril e fenamifos em amostras de frutas e vegetais, utilizando VPD.

2.3 Técnicas voltamétricas

A eletroanalítica é um ramo da Química em que as técnicas são empregadas para obter informações sobre espécies químicas com respeito a suas quantidades e propriedades. Existe uma crescente demanda por técnicas analíticas aperfeiçoadas, especialmente para fármacos, aditivos alimentares e poluentes ambientais, devido ao amplo cuidado com a saúde humana (CHILLAWAR, TAI, MOTGHARE, 2015).

A principal vantagem da utilização da eletroanalítica é a possibilidade, na maioria das vezes, da análise direta da amostra, sem a necessidade de etapas de separação ou pré-tratamento. As vantagens que as técnicas voltamétricas possuem em relação as técnicas tradicionais como cromatográfica e espectrométricas estimularam avanços significativos na instrumentação, tornando-se uma técnica mais sensível para análises de pesticidas (GALLI et al., 2006).

As células eletroquímicas utilizadas na voltametria são compostas por um sistema de três eletrodos imersos em uma solução contendo o analito, no qual são denominados como eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e o contra eletrodo (**Figura 2.5**). O eletrodo de trabalho é onde o analito sofre oxirredução e o seu potencial em relação a um eletrodo de referência varia linearmente com o tempo. A corrente flui entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo (SKOOG, HOLLER. NIEMAN, 2006). Entre as técnicas voltamétricas mais utilizadas, destacam-se a voltametria de onda quadrada (VOQ) e a voltametria cíclica (VC).



Figura 2.5 – Representação do sistema de eletrodos utilizado. Adaptado PACHECO et al., 2013.

2.3.1 Voltametria de onda quadrada

A voltametria de onda quadrada (VOQ) é considerada atualmente como uma das técnicas voltamétricas de alta velocidade e elevada sensibilidade. Os estudos realizados por Baker em 1957 definiram o surgimento dessa técnica. Na época, sua utilização era limitada pela falta de tecnologia eletrônica. Nos anos 80, com o progresso das tecnologias analógica e digital, devido ao avanço tecnológico no mundo, a VOQ passou a ser incorporada aos polarógrafos nas pesquisas realizadas por Osteryoung, permitindo a popularização e sofisticação dessa técnica (BRETT e BRETT, 1996).

A VOQ caracteriza-se por sua variação de potencial ser realizada na forma de uma escada de potenciais de largura ΔE_s (incremento de varredura de potenciais), de igual amplitude e sobrepostos a uma escada de potencial de altura constante ΔE_p e duração $2\tau_p$ (período). Ao final dos pulsos direto (A-catódico) e reverso (B-anódico) são medidas as correntes elétricas, originando-se um pico simétrico com posição, largura e altura característico do sistema avaliado (ΔI) (**Figura 2.6**). (BARD; FAULKNER, 2001; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

Do ponto de vista prático é uma técnica que possui alto conteúdo de informação, principalmente se referindo aos voltamogramas das correntes diretas e reversas, possuindo a capacidade de verificar os processos dos eletrodos em um amplo intervalo de potencial em curto tempo. Esta técnica se mostra mais eficiente comparada com a VC para estudos quantitativos, pois em geral os sistemas podem ser examinados em concentrações mais baixas do que com a VC e obter uma resposta com maior precisão. Portanto, a VOQ é geralmente a melhor escolha entre os métodos voltamétricos, devido ao tempo mais rápido de varredura e redução no ruído de fundo por meio de varreduras repetitivas (BARD, FAULKNER, 2001; WANG, 2000).

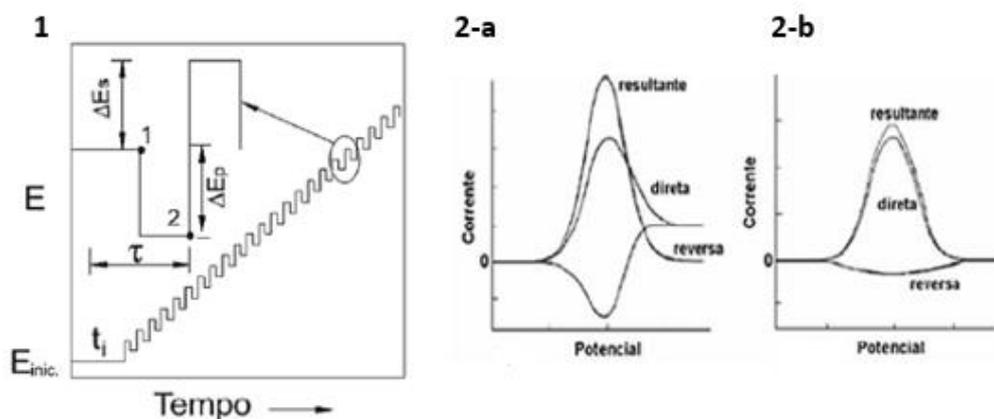


Figura 2.6 - 1) Sinal de excitação para VOQ; 2-a) Voltamogramas de onda quadrada para um sistema reversível; 2-b) Voltamogramas de onda quadrada para um sistema irreversível. Adaptado BRETT e BRETT, 1993; SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002.

2.3.2 Voltametria cíclica

A técnica de voltametria cíclica é comumente utilizada para a obtenção de informações qualitativas sobre processos eletroquímicos. A VC consiste na aplicação de uma onda periódica triangular entre um intervalo de potencial. A eficiência desta técnica é consequência das informações sobre a cinética das reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre a termodinâmica de processos redox (PACHECO et al., 2013).

Na **Figura 2.7**, observam-se: (i) um voltamograma com a aplicação do potencial para voltametria cíclica na forma de onda triangular, no qual o potencial é varrido linearmente em função do tempo; (ii) voltamogramas cíclicos registrados que caracterizam a reversibilidade e (iii) a irreversibilidade de um processo eletroquímico; (iv) voltamograma representativo de um sistema quase-reversível. Os parâmetros mais importantes destacados nos estudos de reversibilidade dos processos eletroquímicos são os potenciais de pico catódico e anódico (E_{pc} e E_{pa}), potenciais de meia onda ($E_{1/2}$) e as correntes de pico catódico e anódico (I_{pc} e I_{pa}) (PACHECO et al., 2013; FERNANDES et al., 2015; WANG, 2000).

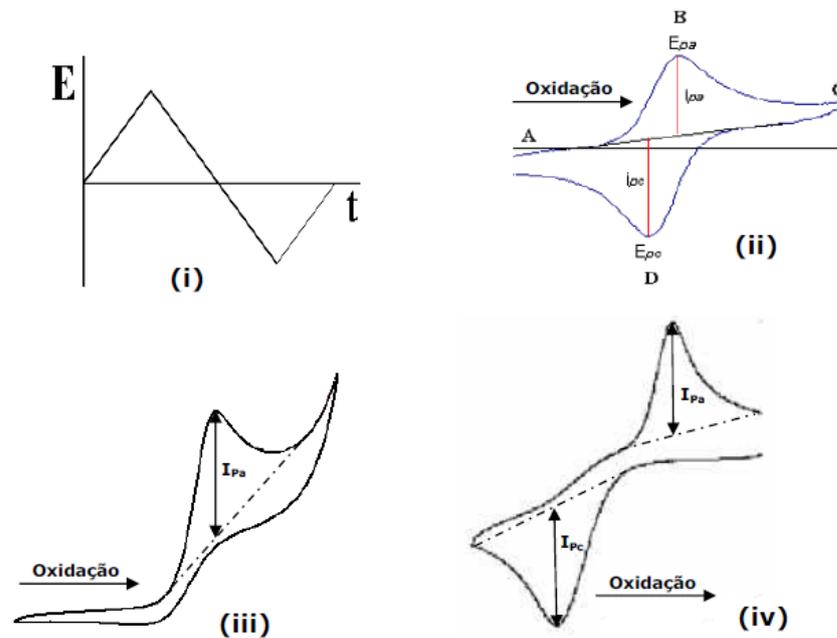


Figura 2.7 – (i) Sinal de excitação para voltametria cíclica em forma triangular; (ii) voltamograma cíclico para um sistema reversível; (iii) voltamograma cíclico para um sistema irreversível; (iv) voltamograma cíclico para um sistema quase reversível. Adaptado de BRETT e BRETT, 1993; SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002.

2.4 Eletrodos quimicamente modificados

Os eletrodos quimicamente modificados (EQMs) têm sido muito utilizados na eletroquímica devido a sua vantagem de melhorar determinadas propriedades como sensibilidade, estabilidade química e seletividade. Murray e colaboradores introduziram o termo EQM na eletroquímica na década de 70, definindo-os como eletrodos contendo espécies quimicamente ativas convenientemente imobilizadas na superfície desses dispositivos. O objetivo é alterar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução, favorecendo assim, o desenvolvimento de eletrodos para vários fins e aplicações. EQMs são confeccionados para catalisar a oxirredução de espécies, ou seja, diminuir os potenciais de pico e facilitando a transferência de elétrons para moléculas de interesse (PEREIRA, SANTOS, KUBOTA, 2002).

Até os anos 70, quando foram publicados os primeiros trabalhos utilizando os EQMs, eram utilizados apenas os eletrodos convencionais como de platina, ouro, pasta de carbono e mercúrio. Desse modo, um EQM consiste do eletrodo sólido como base recoberto por uma fina camada de um modificador químico, sendo o tipo de modificação determinado pelas características analíticas desejadas do sensor (PEREIRA, SANTOS, KUBOTA, 2002;

CHILLAWAR, TAI, MOTGHARE, 2015). A utilização dos EQMs tem se desenvolvido e cada vez mais são descritos novos métodos de preparo. Entretanto, os mais utilizados para a introdução de um agente modificador sobre o eletrodo base consistem em adsorção, ligação covalente, deposição de filmes poliméricos e materiais compósitos (PEREIRA, SANTOS, KUBOTA, 2002).

Os materiais compósitos são formados pela combinação de duas ou mais fases de diferentes naturezas, na qual cada fase mantém suas características individuais, mas a mistura pode apresentar novas características físicas, químicas ou biológicas. Entre os eletrodos modificados por materiais compósitos destacam-se os à base de pasta de carbono (PEREIRA, SANTOS, KUBOTA, 2002).

O primeiro eletrodo preparado à base de carbono foi proposto por Adams em 1958, consistindo de uma mistura de grafite em pó e um líquido orgânico que é imiscível em contato com soluções aquosas. O líquido orgânico denomina-se aglutinante, que serve para fixar a pasta, preencher as cavidades entre as partículas de grafite e isolar o mesmo de contato com soluções aquosas. Assim, os eletrodos de pasta de carbono (EPC) oferecem versatilidade, baixa corrente de fundo, baixo ruído, baixo custo, modificação conveniente e facilidade de renovação da superfície (PEREIRA, SANTOS, KUBOTA, 2002; MORAES et al, 2019; SUN et al, 2013; ROSENBERGER, 2017). Outros materiais que vêm sendo utilizados como agentes modificadores de eletrodos à base de pasta de carbono são as ftalocianinas metálicas, pois constituem uma classe visivelmente versátil e promissora na eletrocatalise e na aplicação em sensores eletroquímicos (ARAGÃO et al., 2017).

2.4.1 Ftalocianinas

As ftalocianinas pertencem à classe de compostos aromáticos e são formadas por quatro unidades isoindólicas unidas por átomos de nitrogênio. São geralmente planares e com elevada conjugação eletrônica (**Figura 2.8a**). No início do século XX, as ftalocianinas foram primeiramente obtidas como subprodutos na síntese da orto-cianobenzamida, sendo sua estrutura caracterizada por volta de 1930 por R. P. Linstead e R. M. Robertson. A partir disso, as ftalocianinas ocuparam um lugar de destaque nas indústrias têxtil e de corantes (DE OLIVEIRA et al., 2015; GOBO, 2013).

O anel macrociclo possui uma alta densidade eletrônica, podendo doar pares de elétrons e coordenando-se com um centro metálico. As ftalocianinas podem conter no interior do macrociclo metais de transição como níquel, cobre, cobalto, zinco e ferro; uma vez

coordenadas com um centro metálico, denominam-se metalofteralocianinas (**Figura 2.8b**) (CARNEIRO et al., 2011; ALLISSON, SIBATA, 2010). O metal de transição atua como o centro ativo, e a atividade catalítica depende principalmente das propriedades redox do eletrodo modificado. Entre os diferentes metais que podem ser incorporados como centros metálicos, o ferro tem se destacado como promissor, por apresentar uma boa atividade electrocatalítica e estabilidade (CHAVES et al., 2003).

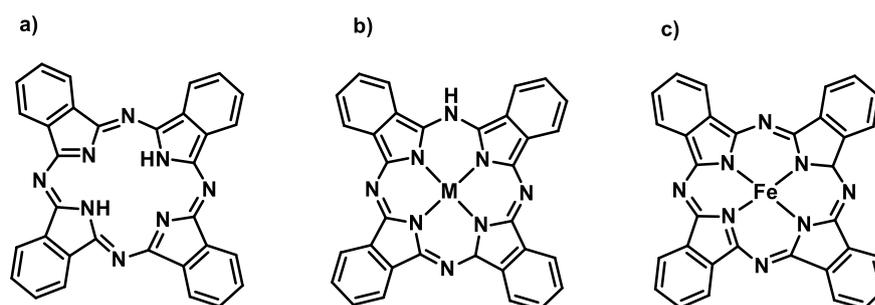


Figura 2.8 - Estrutura das ftalocianinas: a) ftalocianina protonada; b) metalofteralocianina: M representa um metal; c) ftalocianina de ferro(II). Elaborada pela autora.

A ftalocianina de ferro (**Figura 2.4c**) tem sido incorporada como agente modificador em compósitos de pastas de carbono para aplicação em técnicas eletroquímicas por possuírem vantagens de sensibilidade e fácil fabricação (SISWANA, OZOEMENA, NYOKONG, 2006). O FePC e seus complexos são de interesse especial devido às suas elevadas atividades electrocatalíticas. CHAVES et al. (2003) estudaram os processos de oxirredução do ferro envolvendo o anel macrociclo da ftalocianina (Pc), constatando que possíveis processos de oxirredução podem ocorrer tanto no anel como no metal, apresentados na **Tabela 2.4** (CHAVES, 2003).

Tabela 2.4 – Possíveis processos de oxirredução no anel e no átomo central da ftalocianina de ferro. Adaptado de SISWANA, 2006.

Processo Redox	Par redox
Oxidação do Fe (II)	Fe (II)PC ⁻² / Fe (III)PC ⁻²
Oxidação do anel da ftalocianina	Fe (III)PC ⁻² / Fe (III)PC ⁻¹
Redução do Fe (II)	Fe (II)PC ⁻² / Fe (I)PC ⁻²
Redução do anel da ftalocianina	Fe (I)PC ⁻² / Fe (I)PC ⁻³

A determinação do pesticida carbaril sobre eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de ferro ainda não foi estudada até o momento, sendo este um estudo pioneiro na literatura. Entretanto, da revisão bibliográfica outros estudos utilizaram a FePC como agente modificador em técnicas voltamétricas. São exemplos:

a) CHAVES et al. (2003) realizaram estudos sobre as propriedades eletroquímicas de eletrodos de grafite modificados, em níveis de monocamadas, com ftalocianina tetracarboxilada de ferro, FeTcPC, em soluções aquosas.

b) SISWANA et al. (2006) estudaram o comportamento eletrocatalítico de eletrodo de pasta de carbono modificado com FePC, na detecção do herbicida amitrol.

c) MUGADZA, NYOKONG, 2010 propuseram um sensor eletroquímico a partir da modificação da superfície de carbono vítreo com tetraaminofthalocianinas de ferro e dendrímeros de nanotubos de carbono, FeTAPc-SWCNT-CV para determinação de amitrol e diuron.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Desenvolver um sensor eletroquímico de pasta de carbono modificado com ftalocianina de ferro para determinar carbaril de forma indireta em águas para consumo humano.

3.2 Objetivos específicos

- ✓ Avaliar a resposta eletroquímica de carbaril em eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados com ftalocianina de ferro.
- ✓ Estudar a percentagem de ftalocianina de ferro na pasta de carbono.
- ✓ Otimizar as condições experimentais da análise voltamétrica.
- ✓ Estimar os parâmetros de desempenho analítico.
- ✓ Avaliar o desempenho do eletrodo para a determinação de carbaril em água para consumo humano.

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados foram de grau de pureza analítico 1-naftol metilcarbamato (pureza $\geq 97\%$ Sigma Aldrich). A solução estoque de 1-naftol de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e subsequentes diluições foram feitas em acetonitrila. As soluções utilizadas como eletrólito suporte durante as medidas voltamétricas foram preparadas com água ultrapura obtida através de sistema Millipore Milli-Q System (condutividade $\leq 0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$). Todas as soluções foram mantidas sob refrigeração após preparadas. Solução tampão Britton-Robinson (BR) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pela mistura dos ácidos: acético, bórico e fosfórico, de acordo com os procedimentos descritos por (ENSAFI, et al., 2004): pH ajustado de 1,8 a 10 com adições de uma solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

As pastas de carbono, foram feitas com pó de grafite (pureza $\geq 99\%$), óleo mineral (nujol) e FePC (pureza $\geq 97\%$), obtidos da Sigma Aldrich.

4.2 Equipamentos e técnicas

As medidas de voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada foram feitas utilizando o potenciostato/galvanostato modelo PGSTART®302N Metrohm (**Figura 4.1**) conectado a um computador para registros das medidas voltamétricas.



Figura 4.1– Imagem do potenciostato/galvanostato modelo PGSTART® 302N Metrohm.

As medidas voltamétricas foram realizadas utilizando uma célula eletroquímica contendo um agitador magnético, equipada com um sistema de três eletrodos, onde o eletrodo

de referência foi o Ag/AgCl KCl (3,0 mol L⁻¹), o contra eletrodo utilizado foi o fio de platina, e o eletrodo de trabalho foi a pasta de carbono modificado com ftalocianina de ferro. As medidas de pH foram realizadas utilizando um medidor de pH 713 da Metrohm. Para as medidas eletroquímicas, foram utilizadas as técnicas de voltametria cíclica e de onda quadrada. Os parâmetros eletroquímicos foram otimizados com a técnica de voltametria de onda quadrada como frequência, incremento e amplitude de pulso.

4.3 Percentagem do agente modificador para confecção do eletrodo de trabalho

Foi realizado o estudo de melhor percentagem do agente modificador para a confecção do eletrodo de trabalho para aplicação dos estudos do carbaril, utilizando mistura de ftalocianina de ferro, pó de grafite e óleo mineral (**Tabela 4.1**).

Tabela 4.1 - Percentagem do agente modificador na composição da pasta de carbono.

FePC (% m m ⁻¹)	Pó de grafite (% m m ⁻¹)	Óleo mineral (% m m ⁻¹)
0,0	60,0	40
0,5	59,5	40
1,0	59,0	40
3,0	57,0	40

4.3 Confecção do eletrodo

Utilizando uma balança analítica, fez-se a medida de massa do pó de grafite, que foi transferida para um béquer de 10 mL. Em seguida, adicionou-se um volume suficiente de acetona ao pó de grafite. A mistura foi submetida à agitação magnética, sob temperatura ambiente de 23 °C até total evaporação da acetona, visando adequada homogeneização por cerca de 40 minutos. Após, fez-se a medida de massa do óleo mineral, que foi adicionado e homogeneizado. 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 utilizado como contato elétrico. Para o preparo do eletrodo de trabalho modificado com FePC, foi realizado o mesmo procedimento, agora com adição de diferentes massas de FePC, conforme esquema apresentado na **Figura 4.2**.

Após a confecção desses eletrodos, eles foram submetidos a polimento em papel sulfite e em seguida lavados com água ultrapura. Sempre que necessário, esse procedimento é repetido para a renovação da superfície eletródica.

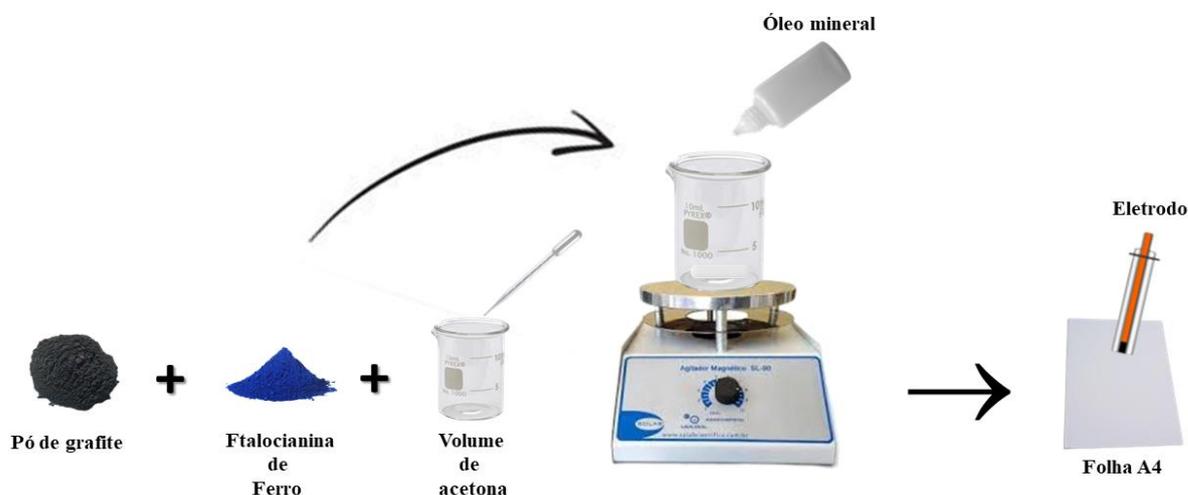


Figura 4.2 – Confecção do eletrodo EPC-FePC com o agente modificador FePC. Adaptado de Lourenço, 2016.

4.5 Estudo de EPC-FePC nas técnicas VC e VOQ

A voltametria cíclica foi utilizada para verificação de processos redox associados à reversibilidade ou irreversibilidade do sistema, sendo obtidos voltamogramas cíclicos de oxidação do 1-naftol em EPC-FePC, utilizando uma célula eletroquímica contendo 20 mL de eletrólito de suporte tampão BR pH 4,5, na presença de 1×10^{-2} mol L⁻¹ de 1-naftol. A janela de potencial foi de 0 a 1,4 V, utilizando velocidade de varredura 200 mV s⁻¹ e incremento de 0,001 V.

A voltametria de onda quadrada foi utilizada para estudos de pH, otimização dos parâmetros de VOQ e verificação da sensibilidade do método. Os voltamogramas foram registrados utilizando uma célula eletroquímica contendo 20 mL de eletrólito de suporte tampão BR pH 4,5 na presença de 1×10^{-4} mol L⁻¹ de 1-naftol, utilizando uma janela de potencial de 0 a 0,8 V.

4.6 Estudo de pH

Foi utilizado para o estudo do eletrólito suporte uma solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹ preparada com a mistura de ácido acético, ácido bórico e ácido fosfórico, de acordo com

ENSAFI, et al., 2004: 11,4 mL de ácido acético, 12,4 g de ácido bórico e 11,6 mL de ácido fosfórico, ajustando-se o volume em um balão para 1.000 mL. Para ajustar os valores de pH entre 2 e 10 são feitas adições de uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

4.7 Otimização das condições experimentais

Para a determinação do carbaril utilizando o eletrodo EPC-FePC foram otimizados os valores de frequência, amplitude de pulso e incremento de potencial, conforme descritos na **Tabela 4.2**.

Tabela 4.2 – Parâmetros otimizados por VOQ para 1 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ de 1-naftol em BR pH 4,5.

Parâmetros	Intervalo estudado
Incremento de potencial (mV)	1 a 7
Frequência (s ⁻¹)	10 a 70
Amplitude de pulso (mV)	10 a 70

4.8 Parâmetros de desempenho analítico

A avaliação da qualidade de um método analítico é necessária para obtenção de informações confiáveis sobre a amostra em análise para estabelecer parâmetros de desempenho analíticos. Os parâmetros de validação de métodos analíticos envolvem sensibilidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), precisão (repetibilidade e reprodutibilidade), seletividade e linearidade (BRITO et al., 2003).

A sensibilidade analítica é geralmente dependente da concentração e demonstra a variação da resposta em função da concentração do analito, sendo expressa pela inclinação da curva de regressão linear. O LD é o critério de capacidade mais utilizado e se trata da menor concentração que pode ser distinguida com um certo nível de confiança (**Equação 4.1**). O LQ é a menor concentração de analito na amostra que pode ser medida utilizando um procedimento experimental, e pode ser expresso pela **Equação 4.2**. Portanto, a sensibilidade da metodologia foi avaliada pelo cálculo do LD e LQ (SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002).

$$LD = \frac{3S_b}{b} \quad (4.1)$$

$$LQ = \frac{10S_b}{b} \quad (4.2)$$

Onde:

S_b = Desvio-padrão da média do sinal do branco em eletrólito puro

b = sensibilidade da curva analítica ou coeficiente angular da reta.

A precisão foi avaliada com base na repetibilidade e de reprodutibilidade das medidas. Para descrever a precisão das medidas, foram estimados e calculados em termos de coeficiente de variação, a partir da **Equação 4.3** (SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002).

$$CV (\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (4.3)$$

Onde: s = desvio padrão do conjunto de medidas;

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

O coeficiente de variação foi estimado a partir de dez medidas sucessivas, realizada nas mesmas condições para o teste de repetibilidade e três medidas realizadas em dias diferentes e com soluções diferentes para o teste de reprodutibilidade. Os dois testes foram realizados utilizando soluções de 1-naftol $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e de $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

4.9 Curva analítica para carbaril

Estabelecidas as melhores condições para a oxidação do 1-naftol, a curva analítica foi construída, calculados os LD e LQ, sendo os voltamogramas de onda quadrada obtidos por adições crescentes de 100 uL de uma solução padrão de 1-naftol $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em 20 mL do eletrólito de suporte tampão BR pH 4,5, faixa linear de $72,08 \mu\text{g L}^{-1}$ a $457,02 \mu\text{g L}^{-1}$ sobre 1% EPC-FePC, utilizando os parâmetros otimizados de VOQ.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Escolha do eletrodo de trabalho

Uma comparação de sensibilidade analítica para o EPC e o EPC-FePC está mostrada na **Figura 5.1**.

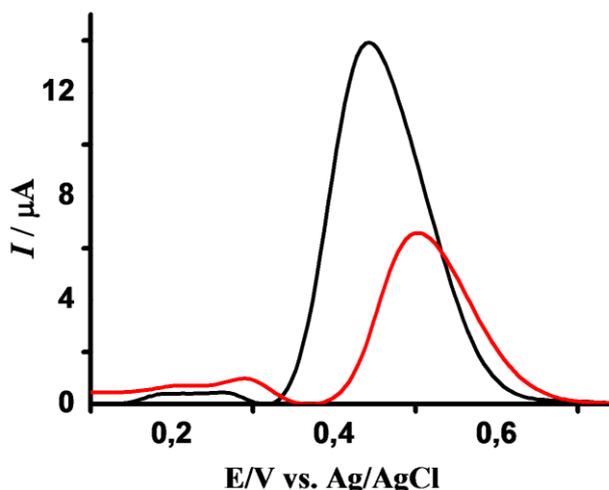


Figura 5.1 – Voltamogramas de onda quadrada com linha de base corrigida obtidos para uma solução de 1-naftol 1×10^{-4} mol L⁻¹, registrados em diferentes eletrodos: (—) EPC; (—) 1% EPC-FePC em BR (pH 4,5); janela de potencial de 0,0 a 0,8 V.

Pode-se observar que a maior intensidade de corrente para 1-naftol 1×10^{-4} mol L⁻¹ foi obtida na superfície eletródica do EPC-FePC quando comparado com EPC, sinal referente ao processo de oxidação de 1-naftol em potencial de 0,44 V, indicando um ganho expressivo de sensibilidade analítica. A atividade eletrocatalítica da FePC aumenta a sensibilidade do sensor, comportamento que está associado tanto a processos de oxirredução que ocorrem no anel da ftalocianina quanto a processos reversíveis relacionados ao centro metálico ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), (SISWANA et al., 2006). Desse modo, EPC-FePC foi escolhido para quantificação de carbaril de forma indireta, a baixas concentrações.

5.2 Influência da percentagem de EPC

As respostas mais sensíveis para as modificações feitas na pasta de carbono foram obtidas para o eletrodo modificado com 0,5 e 1% de FePC (**Figura 5.2**). No entanto, percebe-se que com 0,5 % de FePC há alargamento de pico e, para concentrações de 3 % FePC, ocorre uma significativa diminuição da intensidade de corrente. Dessa forma, foi escolhida a modificação com 1% FePC.

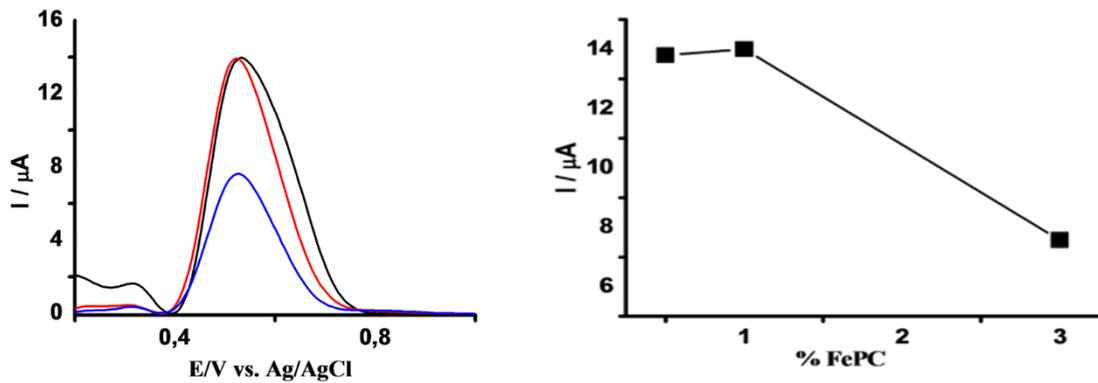


Figura 5.2 – Voltamogramas de onda quadrada com linha de base corrigida obtidos para solução de 1-naftol 10^{-4} mol L⁻¹, registrados em superfícies eletródicas contendo diferentes percentagens de FePC, BR (pH 4,5): (—) 0,5; (—) 1%; (—) 3,0. Janela de potencial 0,0 a 0,8 V.

5.3 Estudo de parâmetros

Este estudo tem a finalidade de encontrar condições ótimas a partir da avaliação dos parâmetros eletroquímicos, estes influenciam na sensibilidade da técnica, (BARD et al., 2001). Neste trabalho, foram avaliados os parâmetros de VOQ de amplitude, incremento e frequência.

Assim, a influência da amplitude do pulso sobre a intensidade da corrente de pico foi estudada considerando valores na faixa de 10 a 70 mV, **Figura 5.3**.

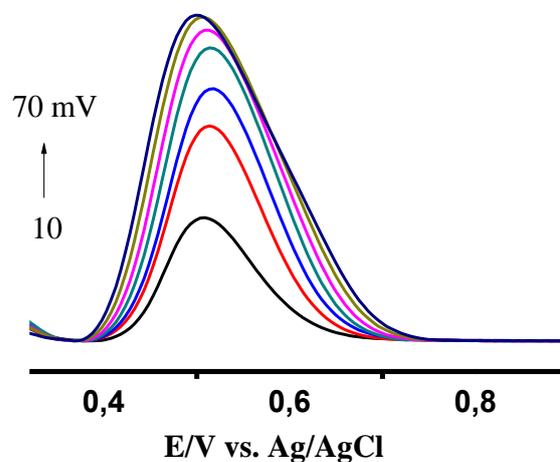


Figura 5.3 - a): Voltamogramas de onda quadrada para estudo da amplitude de pulso: 10 (—); 20 (—); 30 (—); 40 (—); 50 (—); 60 (—); 70 (—); com linha de base corrigida de uma solução 1×10^{-4} mol L⁻¹ de 1- naftolem tampão BR (pH 4,5) sobre EPC-FePC.

A variação da amplitude influencia diretamente na seletividade do pico, que tende a alargar para maiores valores de amplitude (ZOSKI, 2006). Desse modo, por apresentar satisfatória intensidade de corrente e de resolução de pico, a amplitude de 50 mV foi escolhida.

Outro parâmetro avaliado foi o incremento de potencial, o estudo envolveu uma faixa de 1,0 a 7,0 mV, **Figura 5.4**.

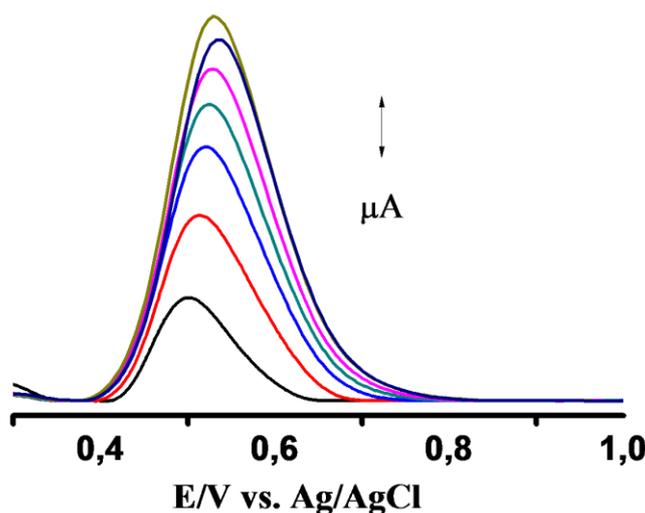


Figura 5.4 -Estudo do incremento de potencial voltamogramas de onda quadrada com linha de base ΔE_s 1 (—); 2 (—); 3 (—); 4 (—); 5 (—); 6 (—); 7 (—). Solução 1×10^{-4} mol L^{-1} de 1- naftol em tampão BR (pH 4,5) sobre EPC-FePC.

Pode-se observar que houve aumento da intensidade de corrente à medida que varia o incremento de potencial (ΔE_s) (**Figura 5.4**). À medida que os valores de incremento aumentam, a sensibilidade analítica também aumenta, porém este efeito é observado até o incremento de 6 mV, em 7mV ocorre decaimento da intensidade de corrente. Diante desse comportamento, o incremento 6 mV foi escolhido para os próximos estudos, por apresentar maior sensibilidade analítica.

Para o estudo de frequência, uma faixa de 10 a 70 Hz foi estudada, **Figura 5.5**.

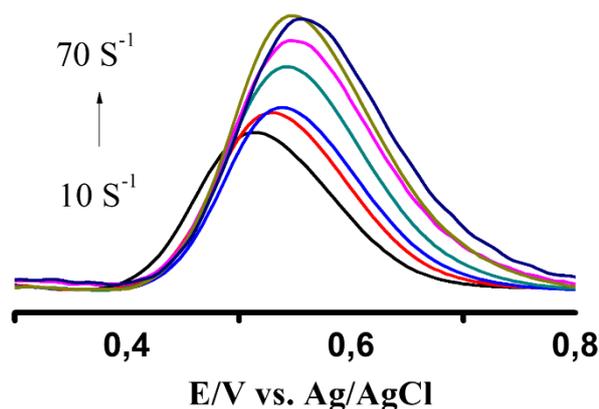


Figura 5.5 - Voltamogramas de VOQ de estudo da frequência: 10 (—); 20 (—); 30 (—); 40 (—); 50 (—); 60 (—); 70 (—) com linha de base corrigida de uma solução 1×10^{-4} mol L⁻¹ de 1-naftol em tampão Britton Robson (pH 4,5) sobre EPC- FePC.

Nos voltamogramas de onda quadrada apresentados na **Figura 5.5**, pode-se observar a influência da frequência sobre a corrente de pico para 1-naftol. Houve um aumento considerável na intensidade de corrente apenas a partir de valores de frequência acima de 30 s^{-1} , além de deslocamento de potencial para valores mais positivos. Assim, a frequência de 60 s^{-1} apresentou relação satisfatória entre sensibilidade e largura de pico, sem perdas significativas de resolução por alargamento de pico, sendo escolhida para os estudos quantitativos.

Na **Tabela 5.1** estão apresentados os valores ótimos dos parâmetros de VOQ definidos para estudos subsequentes.

Tabela 5.1– Parâmetros de VOQ definidos para os estudos subsequentes.

Parâmetros escolhidos	Valores escolhido
Incremento de potencial, mV	6,0
Frequência, s ⁻¹	60
Amplitude de pulso, mV	50

5.4 Voltametria cíclica

Os voltamogramas cíclicos de 1-naftol 1×10^{-2} mol L⁻¹ permitem avaliar os processos eletroquímicos, informando sobre a reversibilidade e a possível adsorção de moléculas na superfície do eletrodo. Pode-se observar na **Figura 5.6-A** que o 1-naftol apresenta um pico de oxidação em 0,54 V, sem registro de sinal na varredura reversa, voltamograma típico de

processo irreversível. Varreduras cíclicas sucessivas foram realizadas (**Figura 5.6-B**), evidenciando diminuição do sinal de intensidade de corrente, fato que indica processos de adsorção de espécies químicas na superfície do eletrodo, que ocupam sítios de reação. Nessa condição, quantidade menor de moléculas do 1-naftol oxidam, resultando em perda de sinal analítico.

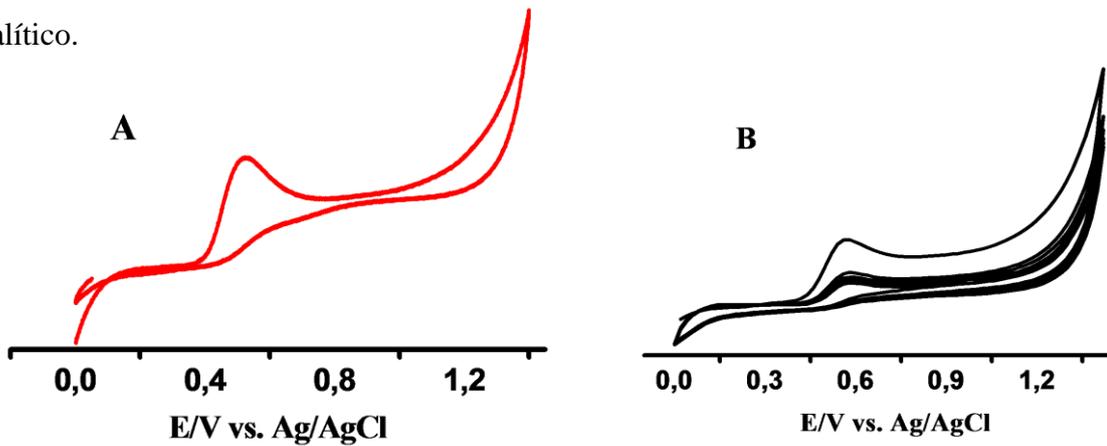


Figura 5.6 – Voltamogramas cíclicos 1-naftol 1×10^{-2} mol L⁻¹ sobre EPC-FePC 1%: A (—) perfil voltamétrico; B (—) varreduras sucessivas em circuito aberto 0 a 1.4 V, velocidade de varredura 0,02 V s⁻¹; incremento de potencial 0,001 V, tampão BR (pH 4,5).

5.5 Estudo de pH

Para os estudos de pH realizados em solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹ na faixa de pH 1,8 a 10, observou-se que a maior intensidade de corrente foi registrada em pH 4,5, sendo este o pH escolhido para os estudos subsequentes (**Figura 5.7**).

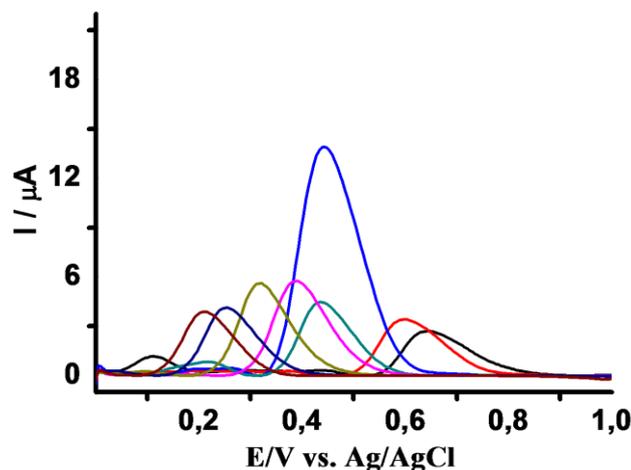


Figura 5.7 – Voltamogramas de onda quadrada com linha de base corrigida. Estudo de pH com solução tampão BR:1,8 (—) pH 3,6 (—) pH 4,5 (—) pH 6,0 (—) pH 7,0 (—) pH 8,0 (—) pH 9,0 (—) pH 10,0 (—) 1-naftol $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ sobre o 1% FePC; $f = 60 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $a = 50 \text{ mV}$.

5.6 Curva analítica e parâmetros de desempenho analítico

Na **Figura 5.8**, encontram-se os voltamogramas de onda quadrada da curva analítica para 1-naftol $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com os parâmetros de VOQ otimizados. A faixa linear da curva analítica corresponde às concentrações de $72,08 \mu\text{g L}^{-1}$ a $457,02 \mu\text{g L}^{-1}$ com $R^2 = 0,9969$. Os valores encontrados para o LD e LQ foram $1,63 \mu\text{g L}^{-1}$ e $4,94 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente, calculados de acordo com a **Equação 4.1 e 4.2**.

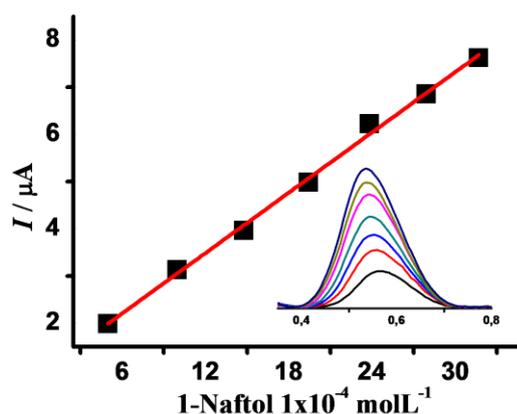


Figura 5.8– Curva analítica e voltamogramas de onda quadrada para adições crescentes de 1-naftol $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, tampão BR (pH 4,5) sobre 1% FePC; $f = 60 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $a = 50 \text{ mV}$.

A sensibilidade analítica alcançada pelos baixos valores de LD e LQ no desenvolvimento desta metodologia para 1-naftol, utilizando EPC- FePC, pode ser comparada com outros trabalhos encontrados na literatura listados na **Tabela 5.2**.

Tabela 5.2 – Comparação entre os resultados publicados na literatura para determinação de pesticidas carbamatos por diferentes técnicas e o presente estudo.

Eletrodos modificados e a técnica	Pesticidas	LD	Amostras	Faixa linear	Referências
(CG/MWCNT/CoPc) VOQ	Carbaril	1,09 $\mu\text{g L}^{-1}$	Água natural	0,33 a 6,61 mol L^{-1}	Moraes et al., 2009
(EPC CoPC) VOQ	Carbendazim	12,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	Suco de laranja	(95,11 a 667,9) $\mu\text{g L}^{-1}$	Severo, 2018
(EPC-FePC) VOQ	Carbaril	1,63 $\mu\text{g L}^{-1}$		(72,08 a 457,02) $\mu\text{g L}^{-1}$	Neste trabalho

Ao avaliar o comportamento dos eletrodos modificados com as ftalocianinas metálicas encontrados na literatura, observa-se no trabalho de Moraes e colaboradores, 2009, que obtiveram limite de detecção de 1,09 $\mu\text{g L}^{-1}$ para carbaril, de forma direta, aplicado em água natural usando um eletrodo modificado com ftalocianina de cobalto e nanotubos de carbono. No entanto, dois agentes modificadores da pasta de carbono foram utilizados, o que eleva os custos de construção deste sensor. Se compararmos com o eletrodo proposto por Severo, 2018, que também propôs um sensor à base de carbono modificado com ftalocianina de cobalto, utilizando apenas 1% de CoPC para quantificar carbendazim em suco de laranja, o valor de LD foi igual a 12 $\mu\text{g L}^{-1}$, estando este valor bem abaixo do limite permitido pela ANVISA deste pesticida em alimento, o que permite dizer que a modificação utilizando o mínimo de agente modificador foi suficiente para garantir sensibilidade para a finalidade analítica proposta. Numa comparação geral dos trabalhos apresentados, o limite de detecção alcançado para carbaril em EPC-FePC 1% foi bastante satisfatório (LD = 1,63 $\mu\text{g L}^{-1}$), ou seja, sensível para 1-naftol nas condições estudadas. Ainda, trata-se de um sensor eletroquímico de simples confecção, que possibilita fácil renovação da superfície, apresenta baixo custo e a vantagem de rápida confecção quando comparado com as modificações propostas nos trabalhos acima citados e que esta metodologia é promissora para ser aplicada em diferentes matrizes, tanto em águas como em alimentos, atendendo à legislação vigente.

5.7 Precisão do método

A precisão foi avaliada em termos de repetibilidade e reprodutibilidade de acordo com a **Equação 4.3**. Um desvio padrão relativo obtido foi 16,5 % para 10 medidas sucessivas e de reprodutibilidade um desvio padrão de 8 % para 6 varreduras sucessivas realizadas durante diferentes dias e eletrodos diferentes com solução de 1-naftol 1×10^{-4} mol L⁻¹. Estes valores de repetibilidade e reprodutibilidade são considerados aceitáveis para pesticidas, ou seja, abaixo de 20% (GALLI et al., 2006).

6. CONCLUSÃO

Este trabalho é pioneiro nos estudos de oxidação eletroquímica do 1-naftol sobre EPC-FePC. O estudo para a escolha do eletrodo evidenciou que o eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de ferro apresentou maior sensibilidade analítica frente ao eletrodo de pasta de carbono, sendo este o eletrodo escolhido. A maior sensibilidade analítica foi obtida com eletrodo contendo 1% de FePC. A técnica de voltametria de onda quadrada foi utilizada para estudos de parâmetros eletroquímicos e estudo de pH. Foi escolhida uma frequência 60 s⁻¹, amplitude de 50 mV e incremento de potencial de 6,0 mV. O estudo de pH em solução tampão Britton Robson evidenciou maior sensibilidade analítica para pH 4,5, sendo este o pH escolhido.

Os estudos para determinação de carbaril foram realizados de forma indireta através do seu produto de hidrólise 1-naftol, utilizando as técnicas de VOQ e VC. Através da VC, foi observado apenas um pico de oxidação em 0,54 V, indicando se tratar de um processo irreversível. Utilizando VOQ o potencial de oxidação foi observado em 0,44 V.

A curva analítica resultou em faixa linear de 72,08 µg L⁻¹ a 457,02 µg L⁻¹, com LD de 1,63 µg L⁻¹ e de LQ de 4,94 µg L⁻¹. Estes limites estão dentro da faixa de valores LMR que prevê para consumo humano a ingestão do valor máximo de carbaril de 0,02 µg L⁻¹ em águas doces, classe 1 e 2, e de 70 µg L⁻¹ para classe 3 e limite de 0,32 µg L⁻¹ para águas salinas e salobras (CONAMA, 2005).

Desse modo, este estudo apresenta uma metodologia de fácil confecção do sensor, eficiente, alta sensibilidade analítica e pioneiro na determinação de carbamatos em superfície de EPC-FePC, promissor para a determinação de carbaril em águas e alimentos.

6.1 Perspectivas futuras

- ✓ Realizar estudo da exatidão do método pela aplicação da metodologia proposta em amostras de água para consumo humano.
- ✓ Comparar com uma metodologia padrão (cromatografia).

REFERÊNCIAS

AGEITEC. **Agência Embrapa de Informação Tecnológica**. Disponível em: <<https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agricultura_e_meio_ambiente/arvore/CONTAG01_40_210200792814.html> Acesso em: Junho, 2019.

ANVISA. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. 2018. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/4016300/GUIA++Elabora%C3%A7%C3%A3o+de+R%C3%B3tulo+e+Bula+-+vers%C3%A3o+28-9-2017+DIARE.pdf/85a0fb5f-a18b-478c-b6ea-e6ae58d9202a?version=1.0>> Acesso em: Junho, 2019.

ANVISA. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/C03%2B%2BCarbaril.pdf/f2b52d86-280c-4899-8ec2-7ba6b929433f>> Acesso em Junho, 2019.

ANVISA. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. 2016. Disponível em: <<https://www2.camara.leg.br/atividade-legislativa/comissoes/comissoes-temporarias/especiais/55a-legislatura/pl-3200-15-regula-defensivos-fitossanitarios-1/documentos/audiencias-e-eventos/caio-augusto-de-almeida-gerente-de-avaliacao-de-seguranca-toxicologica-da-agencia-nacional-de-vigilancia-sanitaria-anvisa>> Acesso em: agosto de 2019.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA)**. Relatório complementar relativo à segunda etapa das análises de amostras coletadas em 2012. Brasília/DF. 2014.

ALLISSON, R. R.; SIBATA, C.H. Oncologic photodynamic therapy. Photodiagnosis and photodynamic therapy. v. 7, 61-75, 2010.

ARAGÃO, J. S.; RIBEIRO, F. W. P.; PORTELA, R. R.; SANTOS, V. N.; SOUSA, C. P.; BECKER, H.; CORREIA, A. N.; LIMA-NETO, P. **Electrochemical determination diethylstilbestrol by a multi-walled carbon nanotube/cobalt phthalocyanine film electrode.** Sensors and actuators b: chemical. 239, p. 933-942, 2017.

BAKIRHAN, N. K.; USLU, B.; OZKAN, S. A.; **The detection of pesticide in food using electrochemical sensors.** Food safety and preservation. Cap. 5, p. 91-141, 2018.

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

BERNIER, J.; GIRARD, D.; KRZYSTYNIAK, K.; CHEVALIER, G.; TROTTIER, B.; NADEAU, D.; ROLA-PLESZCZYNSKI, M.; FOURNIER, M. **Immunotoxicity of aminocarb. III. Exposure route-dependent immune modulation by aminocarb in mice.** Toxicology, v. 99, p. 135-146, 1995.

BRAIBANTE, M. E. F.; ZAPPE, J. A.; **A Química dos Agrotóxicos.** Química Nova na Escola, vol.34, No. 1, p. 10-15, 2012.

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

BRITO, N. M.; AMARANTE JR. O. P. de; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. **Validação de métodos analíticos: Estratégia e discussão.** Pesticidas: revista de ecotoxicologia e meio ambiente. 13, 129, 2003.

CARNEIRO, Z. A.; BIAZZOTTO, J. C.; RODRIGUES F. P.; LIMA, R. G.; CURTI, C.; DA ROCHA, Z. N.; PAULO, M.; BENDHACK, L. M.; TEDESCO, A. C.; SILVA, R. S. **Photocytotoxic activity of a nitrosylphthalocyanin eruthenium complex – a system capable of producing nitric oxide and single toxygen (In press).** Journal of inorganic biochemistry. v. 105, 1035-1043, 2011.

CHA, S.W.; GU, H. K.; LEE, K. P.; LEE, M. H.; HAN, S. S.; JEONG, T. C. **Immunotoxicity of ethyl carbamate in female BALB/c mice: role of esterase and cytochrome P450.** Toxicology Letters, v. 115, n. 3, p. 173–181,2000.

CHAVES, J. A. P.; ARAÚJO, M. F.; A.; JÚNIOR, J. J. G. V.; TANAKA, A. A. **Eletrocatalise da reação de redução de oxigênio sobre eletrodos de grafite modificados com ftalocianina tetracarboxilada de ferro.** Ecléticaquímica, Vol 28, No 2, 9-20, 2003.

CHILLAWAR, R. R.; TADI, K. K; MOTGHARE, R.V. **Voltammetric Techniques at Chemically Modified Electrodes.** Journal of Analytical Chemistry, Vol. 70, No. 4, 399-418, 2015.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 357/2005**, 17 de março de 2005. Disponível em <http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUCAO_CONAMA_n_357.pdf>. Acesso em: setembro de 2019.

COSTA, D. J. E.; S. J. C. S.; SANCHES, B. F. A. C.; RIBEIRO, W. F.; SALAZAR, B. G. R.; ARAUJO, M. C. U. **Boron-doped diamond electrode acting as a voltammetric sensor for the detection of methomyl pesticide.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 789, p. 100-107, 2017.

DE OLIVEIRA, K. T.; DE SOUZA, J. M.; GOBO, N. R. S.; DE ASSIS, F. F.; BROCKSON, T. J. **Conceitos Fundamentais e Aplicações de Fotossensibilizadores do Tipo Porfirinas, Clorinas e Ftalocianinas em Terapias Fotônicas.** Rev. Virtual Quím. Vol. 7, p. 310-335, 2015.

DHOUIB, I.; ANNABI, A.; JALLOULI, M.; MARZOUKI, S.; GHARBI, N; ELFAZAA, S.; LASRAM, M. M. **Carbamates pesticides induced immune toxicity and carcinogenicity in human: A review.** Journal of applied biomedicine, p. 2, 2016.

EL-BINIDHOUIB, I.; LASRAM, M. M.; ABDELADHIM, M.; GHARBI, N.; BEN AHMED, M.; EL-FAZAA, S. **Immuno suppression and oxidative estress induced by subchronic**

exposure to carbosulfan in rat spleen; immunomodulatory and antioxidant role of N-acetylcysteine. *Toxicol. Mech. Methods.* v. 24, n. 6, p. 417–427, 2014.

EXTONET. **The Extension Toxicology Network.** Pesticide information profile. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/carbaryl.htm>> Acesso em agosto: 2019.

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

FILHO, J. S.; AVELINO, A. M.; ALBUQUERQUE, I. M. A. N.; PINTO, V. P. T. **Intoxicação alimentar provocada por consumo de tapiocas contaminadas com carbamato em Sobral-CE.** *SANARE.* v.7, n.1, p. 50-55, 2018.

GARBELLINI, G. S.; AVACA, L. A.; SALAZAR-BANDA, G. R. **Potencialidades do uso de ultrassom na determinação do pesticida carbaril empregando eletrodos de diamante.** *Quím. Nova.* Vol. 33, No. 10, 2261-2265, 2010.

GALLI, A.; DE SOUZA, D.; GARBELLINI, G. S.; COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. **Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos.** *Quím. Nova*, Vol. 29, No. 1, 105-112, 2006.

GOBO, N. R. S. **Estratégias sintéticas para preparação de novos fotossensibilizadores do tipo ftalocianinas.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2013.

GOULART, S. M.; ALVES, R. D.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, J. H.; ASSIS, T. C.; QUEIROZ, M. E. L. R. **Optimization and validation of liquid-liquid extraction with low temperature partitioning for determination of carbamates in water.** *Analytica chimica acta.* 671, p. 41-47, 2010.

HASHEMI, P.; KARIMIAN, N.; KHOSHSAFAR, H.; ARDUINI, F.; MESRI, M.; AFKHAMI, A.; BAGHERI, H. **Reduced graphene oxide decorated on Cu/CuO-Ag nanocomposite as a high-performance material for the construction of a non-enzymatic**

sensor: Application to the determination of carbaryl and fenamiphos pesticides. Materials Science & Engineering C. V.102, pag 764-772,2019.

IBGE. **Indicadores de Desenvolvimento Sustentável.** Biblioteca IBGE. 2015. Disponível em: <<https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv94254.pdf>>. Acesso em: agosto, 2019.

INCA. **National Cancer Institute,** 2018. Disponível em:<<https://www.inca.gov.br/en/node/1909>> Acesso em: junho, 2019.

IUPAC. **União Internacional de Química Pura e Aplicada.** Disponível em: <<https://goldbook.iupac.org/terms/view/P04519>> 2014. Acesso em: agosto de 2019.

KATAOKA, M. E. **Determinação de carbendazin em amostras de laranja por técnicas eletroquímicas. Uma avaliação estatística de desempenho.** Dissertação de Mestrado - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo SP, São Paulo, 2015.

LOURENÇO, S. A. **Determinação voltamétrica de ácido tartárico/ íon tartárico por oxidação eletrocatalítica em eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de cobalto II.** Tese de Doutorado Universidade Federal Rural do Pernambuco – UFRPE, 2016.

LÚCIO, M. M. L. M. **Determinação voltamétrica de triclocarban e carbendazin em produtos de higiene pessoal e água potável.** Tese doutorado – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015.

MELO, R. F.; BRITO, L. T. de L.; GIONGO, V.; ANGELOTTI, F.; MIGUEL, A. A. **Pesticidas e seus impactos no ambiente.** Embrapa Semiárido. Cap.4, p. 101-136.

MORAES, F. C.; MASCARO, L. H.; MACHADO, S. A. S.; BRETT, C. M. A. **Direct Electrochemical determination of carbaryl using a multi-walled carbon nanotube/cobalt Phthalocyanine modified electrode.** Talanta. v.79, p. 406–411, 2009.

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

NPIC. **National Pesticide Information Center.** Disponível em: <<http://npic.orst.edu/ingred/ptype/index.html>> Acesso em: agosto de 2019.

OKAZAKI, S.; NAKAGAWA, H.; FUKUDA, K.; ASAKURA, S.; KIUCHI, H.; SHIGEMORI, T. & TAKAHASHI, S. **Re-activation of anamperometric organophosphate pesticide biosensor by 2-pyridinealdoxime methochloride.** *Sensor and Actuators.* v. 66, p.131-134, 2000.

PACHECO, W. F.; SEMANN, F.S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. **Voltametria: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos.** *Rev. Virtual Quím.* vol. 5, No. 4, 516-537, 2013.

PULGARÍN, J. A. M.; BERMEJO, L. F. G.; DURÁN, A. C. **Simultaneous chemiluminescent determination of carbaryl and 1-naphtol in soils using a flow-injection system.** *International journal of environmental analytical chemistry.* Vol. 98, No. 2, 111-123, 2018.

ROSENBERGER, A. G. **Eletrofição no prepare de sensor eletroquímico a base de nanotubos de carbono.** Dissertação de mestrado – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo – Paraná, 2017.

SANTOS, J. C. D. S. **Desenvolvimento de metodologias voltamétricas para determinação simultânea de carbofurano e metomil usando eletrodo de diamante dopado com boro.** Tese doutorado - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

SALLIH, F. E.; ACHIOU, B.; OUAMMOU, M.; BENNAZHA, J.; OUARZANE, A.; YOUNSSI, S. A.; EL RHAZI, M. **Electrochemical sensor based on low sílica x zeolite modified carbono paste for carbaryl determination.** *Journal of advanced research.* 2017.

SALLIH, F. E.; OULARBI, L.; HALIM, E.; ELBASRI, M.; OUARZANE, A.; EL RHAZI, M. **Conducting Polymer/ionic liquid composite modified carbono paste electrode for the determination of carbaryl in real samples.** *Electroanalysis*. 30, 1-11, 2018.

SEBRAE. **Agronegócio – Fruticultura.** Bibliotecas Sebrae. 2015. Disponível em: <[http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/64ab878c176e5103877bfd3f92a2a68f/\\$File/5791.pdf](http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/64ab878c176e5103877bfd3f92a2a68f/$File/5791.pdf)>. Acesso em: agosto, 2019.

SEVERO, F. J. R. **Eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de cobalto para determinação de carbendazim em laranjas.** Dissertação de mestrado em Química Analítica, Universidade Federal da Paraíba, UFPB, João Pessoa, 2018.

SOUZA, D.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L. A.; **Voltametria de Onda Quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos.** *Quím. Nova*, Vol. 26, No. 1, 81-29, 2003.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T. A.; **Fundamentos de Química Analítica.** Tradução da 8ª Ed. norte-americanada, Editora Thomson, São Paulo-SP. 2006.

SUN, W.; WANG, X. Z.; WANG, Y. H.; JU, X. M.; XU, L.; LI, G. J. and SUN, Z. F. **Application of graphene-SnO₂ nano composite modified electrode for the sensitive electrochemical detection of dopamine.** *Electrochimica Acta*. v. 87, p. 317-322, 2013.

SUPHAROEK, S.; PONHONG, K.; SIRIANGKHAWUT, W.; GRUDPAN, K. **A new method for spectrophotometric determination of carbaryl based on rubber treebark peroxidase enzymatic reaction.** *Microchemical Journal*. 144, 56-63, 2019.

USEPA. Interim Reregistration Eligibility Decision (IREL) for Carbaryl. Washington, DC: US Environmental Protection Agency, **Office of Prevention, Pesticides, and Toxic Substances**, 2004.

USEPA. Chemicals evaluated for carcinogenic potential. **Office of Pesticide Programs, Health Effects Division.** Science Information Managemement Branch, 2006.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. **Aquatic life ambient and water quality criteria for carbaryl**. Office of water 4304T, 2012.

WHO. World Health Organization. Disponível em:
<<https://www.who.int/topics/pesticides/en/>> Acesso em agosto, 2019.

WANG, J.; **Analytical electrochemistry**. 2^a edition, Wiley-VCH, 2000.

ZOSKI, C. G.; **Handbook of eletrochemistry**. 1a Ed. Netherlands: Elsevier, 2006.