



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

**ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM
FTALOCIANINA DE FERRO(II) PARA DETERMINAÇÃO
SIMULTÂNEA DE CARBENDAZIM E
NAFTOL EM SUCO DE FRUTAS**

Flaviana Justino Rolim Severo

**João Pessoa – PB - Brasil
Março, 2024**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM FTALOCIANINA DE FERRO(II) PARA DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE CARBENDAZIM E NAFTOL EM SUCO DE FRUTAS

Flaviana Justino Rolim Severo *

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciências, área de concentração Química Analítica.

ORIENTADOR (a): Prof.^a Dr.^a Kátia Messias Bichinho

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Marcelo Batista de Lima

***Bolsista:** CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S498e Severo, Flaviana Justino Rolim.

Eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de ferro(II) para determinação simultânea de carbendazim e 1-naftol em suco de frutas / Flaviana Justino Rolim Severo. - João Pessoa, 2024.

89 f. : il.

Orientação: Kátia Messias Bichinho.

Coorientação: Marcelo Batista de Lima.

Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Química analítica. 2. Carbendazim. 3. Carbaril. 4. 1-naftol. 5. Suco de frutas. 6. Eletrodo de pasta de carbono. 7. Ftalocianina de ferro. I. Bichinho, Kátia Messias. II. Lima, Marcelo Batista de. III. Título.

UFPB/BC

CDU 543(043)

Elaborado por Larissa Silva Oliveira de Mesquita - CRB-15/746

**Eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de ferro(II)
para determinação simultânea de carbendazim e
1-naftol em suco de frutas**

Tese de Doutorado apresentada pela aluna Flaviana Justino Rolim Severo e aprovada pela banca examinadora em 22 de março de 2024.

Documento assinado digitalmente
 **KATIA MESSIAS BICHINHO**
Data: 25/03/2024 18:54:47-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profª. Dra. Kátia Messias Bichinho
DQ/UFPB
Orientadora/Presidente

Documento assinado digitalmente
 **MARCELO BATISTA DE LIMA**
Data: 25/03/2024 20:03:26-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marcelo Batista de Lima
UAST/UFRPE
Coorientador

Documento assinado digitalmente
 **MARILZA CASTILHO TEREZO**
Data: 26/03/2024 09:22:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profª. Dra. Marilza Castilho Terezo
DQ/UFMT
Examinadora

Documento assinado digitalmente
 **SEVERINO CARLOS BEZERRA DE OLIVEIRA**
Data: 26/03/2024 11:01:19-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Severino Carlos Bezerra de Oliveira
DQ/UFRPE
Examinador

Documento assinado digitalmente
 **FAUSTHON FRED DA SILVA**
Data: 18/09/2024 11:00:45-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Dr. Fausthon Fred da Silva
DQ/UFPB
Examinador

Documento assinado digitalmente
 **SHERLAN GUIMARAES LEMOS**
Data: 19/09/2024 17:04:23-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Sherlan Guimarães Lemos
DQ/UFPB
Examinador

DEDICATÓRIA

*Dedico essa conquista ao
meu amor Pedro Jaime e
ao nosso filho Mathias.
Amo vocês!*

AGRADECIMENTOS

Toda a minha gratidão a Deus, meu senhor e meu Deus, a quem segurou na minha mão e disse que essa conquista seria possível.

Gratidão ao meu marido **Pedro Jaime e ao nosso filho Mathias**, como vocês me ajudaram a ser forte e resistir às dificuldades com resiliência.

Gratidão **a todos que fazem parte do LAQA**, e aos que também já fizeram parte do grupo desde quando comecei **na iniciação científica**. Em especial, a minha gratidão ao professor **Dr. Mário César Ugulino e a professora Dra. Amanda Cecília da Silva** por todo apoio e ensinamentos a mim dedicados.

Agradeço **a Natália, Daniella, Fernanda, , Rossana, Luciano, Tássio, Diana, Wallis, Andrea, Kelly, Wellington, Edilene, Anabel, Socorro** pela amizade e parceria ao longo desses últimos anos.

Agradeço a toda minha família, meus pais e irmãos pelo apoio. Gratidão a **Dona Iracema, (in memória)**, a senhora fez parte desta conquista.

Gratidão à minha orientadora, a **Profª. Dra. Kátia Messias Bichinho** pelo apoio e oportunidades a mim concedidas ao longo dos anos, desde a minha iniciação científica.

Agradeço ao meu coorientador, **Dr. Marcelo Batista de Lima**, que idealizou e desenhou o sistema em fluxo para que eu pudesse desenvolver o projeto.

Aos professores, **Dr. Sherlan Guimarães Lemos e a Profa. Dra. Liliana de Fátima Bezerra Lira de Pontes**, pelas valiosas contribuições na etapa de qualificação.

Agradeço ao Núcleo de Pesquisa e Extensão de Combustíveis e de Materiais da UFPB, em especial **a Dra. Ana Flávia Felix Farias e a Dra. Laís Chantelle de Lima** pelo apoio no preparo das amostras e caracterização das pastas de EPC e EPC-MePC.

Meu agradecimento ao **Dr. Renato Allan Navarro Andrade**, técnico do laboratório de ensino de Química da UFPB, pela ajuda na montagem do sistema em fluxo.

Gratidão ao Laboratório de Tecnologia de Novos Materiais, localizado no Centro de Tecnologia da UFPB (**TECNOMAT**), e ao **professor Dr. Sandro Marden Torres** pela disponibilidade na realização das imagens e contribuição na interpretação dos resultados adquiridos no microscópio eletrônico de varredura/EDS para a caracterização das pastas de EPC e EPC-MePC.

Agradeço aos órgãos de fomento, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (**CNPq**) pela bolsa doutorado a mim concedida e ao Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (**INCTAA**), pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
1.1 Objetivo geral.....	19
1.2 Objetivos específicos	19
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1 Carbendazim	21
2.2 Carbaril.....	23
2.3 Eletrodos de carbono quimicamente modificados	24
2.4 Ftalocianinas metálicas	25
2.5 Revisão da literatura sobre aplicabilidade de eletrodos de carbono quimicamente modificados para determinação de pesticidas carbamatos em diferentes matrizes	28
2.6 Sistema automático em fluxo-batelada para determinação de pesticidas carbamatos	32
3 EXPERIMENTAL	35
3.1 Reagentes e soluções.....	35
3.2 Instrumentação e técnicas utilizadas	35
3.3 Hidrólise alcalina de carbaril	36
3.4 Preparo dos eletrodos	36
3.5 Estudo da percentagem do agente modificador	37
3.6 Estudo do tratamento de EPC e EPC-FePC	38
3.7 Estudo de pH.....	38
3.8 Estudo de velocidade de varredura	39
3.9 Otimização dos parâmetros de voltametria de onda quadrada.....	39
3.10 Estudo do efeito de memória.....	39
3.11 Estudo do tempo de pré-concentração para carbendazim e 1-naftol.....	40
3.12 Curva Analítica	40
3.13 Estudo de recuperação e análises químicas.....	41
3.14 Tratamento dos dados voltamétricos.....	42
3.15 Descrição do sistema fluxo-batelada adaptado	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.1 Estudo da percentagem de FePC e escolha do eletrodo	46
4.2 Tratamento do eletrodo de trabalho EPC-FePC.....	47
4.3 Caracterização das pastas de carbono	48

4.4	Influência do pH nos estudos de carbendazim.....	49
4.5	Estudos de velocidade de varredura para carbendazim.....	50
4.6	Mecanismo de oxidação de carbendazim.....	51
4.7	Estudo de parâmetros de voltametria de onda quadrada para carbendazim.....	51
4.8	Estudo do efeito de memória para carbendazim	52
4.9	Curva analítica de carbendazim em EPC-FePC.....	53
4.10	Estimativa de precisão para carbendazim em EPC-FePC.....	54
4.11	Avaliação da exatidão para carbendazim em EPC-FePC	55
4.12	Hidrólise alcalina do carbaril	58
4.13	Perfil voltamétrico de 1-naftol e estudo de velocidade de varredura.....	59
4.14	Escolha do eletrodo e da percentagem de FePC para NAF	59
4.15	Influência do pH para 1-naftol.....	60
4.16	Otimização de parâmetros de voltametria de onda quadrada para 1-naftol.....	61
4.17	Estimativa da sensibilidade e precisão do método para 1-naftol	62
4.18	Estudo de pH para quantificação simultânea de carbendazim e 1-naftol.....	65
4.19	Estudo de otimização do tempo de pré-concentração para carbendazim e 1-naftol	66
4.20	Curva analítica simultânea de carbendazim e 1-naftol	67
4.21	Análises nas amostras e estudo de recuperação	68
4.22	Comparação entre os resultados publicados na literatura e o presente estudo.....	72
4.23	Estudo de carbendazim em sistema fluxo-batelada	74
4.23.1	<i>Estudo da precisão das válvulas solenoides</i>	74
4.23.2	<i>Estudo preliminar: perfis voltamétricos de CBZ e NAF em sistema fluxo-batelada</i>	75
4.23.3	<i>Estudo preliminar do sistema fluxo-batelada para CBZ.....</i>	75
5	CONCLUSÃO.....	78
	PERPECTIVAS.....	80
	REFERÊNCIAS.....	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química CBZ. Fonte: a autora.	21
Figura 2 – Hidrólise básica do carbaril a 1-naftol. Fonte: a autora.	24
Figura 3 – Estrutura das ftalocianinas: A) ftalocianina protonada; B) ftalocianina de ferro(II). Fonte: a autora.	26
Figura 4 – Esquema das etapas de preparo dos eletrodos modificados com MPC. Fonte: a autora.	37
Figura 5 – Diagrama esquemático do sistema automático fluxo-batelada: CBP1-4: canais da bomba peristáltica; V_E (válvula do eletrólito); V_P (válvula das soluções-padrão); V_L (válvula de limpeza) e V_D (válvula de descarte); CME (câmara de mistura eletroquímica); BM: (barra magnética); AM: (agitador magnético); VTCE: (vista superior da tampa da câmara de mistura eletroquímica); $E_{Ag/AgCl}$ (eletrodo de referência prata/cloreto de prata); WE: (eletrodo de trabalho); E_{Pt} : (fio de platina como contra eletrodo). Fonte: a autora.	43
Figura 6 – Fotografia da confecção da câmara eletroquímica de mistura. Fonte: a autora.	44
Figura 7 – Escolha do eletrodo de trabalho: (A) Voltamogramas de OQ de CBZ $24,95 \mu\text{mol L}^{-1}$ nas superfícies eletródicas em estudo; (B) Voltamogramas em diferentes percentagens de FePC; $f = 60 \text{ s}^{-1}$; $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$; $a = 60 \text{ mV}$; $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ tampão BR pH 4,5; $\Delta E_w = +0,7$ a $+1,1 \text{ V}$	46
Figura 8 – Tratamento do eletrodo. Voltamogramas de OQ, varreduras sucessivas EPC-FePC, em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ BR pH 4,5, sobre 1,0 % EPC-FePC. Medida do branco analítico após 10 varreduras em eletrólito suporte; (a) $= 60 \text{ mV}$; (ΔE_s) $= 1,0 \text{ mV}$; $f = 60 \text{ s}^{-1}$, com janela de potencial ΔE_w variando de $+0,2$ a $+1,2 \text{ V}$	47
Figura 9 – Imagens obtidas por MEV: micrografias para as pastas EPC e EPC-MPC; ampliação de 5.000 x.	48
Figura 10 – Resultados de EDS.	49
Figura 11 – (A) Voltamogramas de onda quadrada em EPC-FePC CBZ $49,75 \mu\text{mol L}^{-1}$ em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ BR pH variando de 1,8 a 10,0. (B) Potencial de pico (E_p) versus curva de pH; $f =$ 60 s^{-1} , $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $a = 60 \text{ mV}$ e $\Delta E_w = +0,4$ a $+1,2 \text{ V}$	49
Figura 12 – (A) Voltamogramas cíclicos de varredura entre 20 mV/s a 110 mV/s ; CBZ $0,25 \mu$ mol L^{-1} ; EPC-FePC $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ BR pH 7,0; (B) I_p vs $v^{1/2} (\text{s}^{-1})^{1/2}$; (C) Relação $\log v$ vs $\log$ (I_{pa} e $\log I_{pc}$). $\Delta E_w = +0,0$ a $+1,4 \text{ V}$	50
Figura 13 – Otimização dos parâmetros de VOQ na presença de CBZ $49,75 \mu\text{mol L}^{-1}$, $0,10$ mol L^{-1} BR pH 7,0. (A) Estudo de amplitude de pulso de 10 a 70 mV; (B) Incremento potencial de 1 a 7 mV; (C) Frequência variando de 10 a 80 s^{-1} e $\Delta E_w = +0,4$ a $+1,2 \text{ V}$	52
Figura 14 – Estudo do efeito de memória na presença de CBZ $59,64$ e $249,37 \text{ nmol L}^{-1}$ em BR $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0. (A) voltamogramas de OQ; (B) (I_p) versus número de repetições; $f = 60$ s^{-1} , $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $a = 60 \text{ mV}$ e $\Delta E_w = +0,4$ a $+1,2 \text{ V}$	53
Figura 15 – (A) voltamogramas de OQ CBZ; (B) Curva analítica de adições crescentes de solução CBZ $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$; $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ BR pH 7,0; 1,0 % FePC; $f = 60 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, a $= 60 \text{ mV}$ e $\Delta E_w = +0,4$ a $+1,2 \text{ V}$	54
Figura 16 – Hidrólise básica de carbaril. Voltamogramas de OQ registrados após hidrólise em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ BR pH 4,5 em EPC-FePC, $\Delta E_w = +0,4$ a $+1,0 \text{ V}$	58

Figura 17 – Voltamogramas cíclicos de NAF 243,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ EPC-FePC 1,0 %, 0,10 mol BR L^{-1} pH 4,5; (A) Perfil voltamétrico de NAF; (B) Estudo de velocidade de varredura, $\Delta E_W = +0,0$ a $+1,4$ V.....	59
Figura 18 – Escolha do eletrodo de trabalho (A) Voltamogramas de OQ de NAF 476,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em 0,10 mol L^{-1} BR pH 4,5 para os eletrodos estudados; (B) Voltamogramas de onda quadrada registrados para diferentes % de FePC em EPC-FePC $\Delta E_W =$ de $+0,1$ a $+0,9$ V.....	60
Figura 19 – (A) Voltamogramas de OQ para o estudo de pH em EPC-FePC, obtidas usando 476,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de NAF; 0,10 mol L^{-1} BR pH 4,5 variando de 1,8 a 10,0. (B) I_p vs pH; E_p vs pH e $f = 20 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 1 \text{ mV}$, $a = 30 \text{ mV}$ e $\Delta E_W =$ de $0,0$ a $+1,0$ V.....	61
Figura 20 – Otimização dos parâmetros de VOQ na presença de NAF $0,75 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em 0,10 mol L^{-1} BR pH 4,5. (A) Voltamogramas de OQ amplitude de pulso de 10 a 70 mV; (B) incremento potencial de 1 a 7 mV; (C) frequência variando de 10 a 70 s^{-1} e $\Delta E_W =$ de $0,3$ a $+0,9$ V.	62
Figura 21 – (A) Voltamogramas de OQ (B) Curva analítica medições em triplicadas de solução padrão de 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de NAF variando de 9,99 nmol a 89,10 nmol L^{-1} ; EPC-FePC; 0,10 mol L^{-1} BR pH 4,5; $f = 60 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $a = 60 \text{ mV}$, $\Delta E_W = +0,4$ a $+0,8$ V.	63
Figura 22 – Estudo de pH simultâneo. Voltamogramas de OQ de CBZ e NAF 24,95 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em 0,10 mol L^{-1} BR pH 3,5 e 4,5; EPC-FePC 1,0 %, $f = 60 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $a = 60 \text{ mV}$, $\Delta E_W = +0,2$ a $+1,2$ V.....	66
Figura 23 – Estudo de otimização do tempo de pré concentração 24,95 $\mu\text{mol L}^{-1}$ CBZ e NAF em 0,10 mol L^{-1} BR pH 4,5, $f = 60 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $a = 60 \text{ mV}$ e (t_p) = 0, 10, 20, 30 e 40 s.	66
Figura 24 – (A) Voltamogramas de OQ CBZ e NAF. (B) Curva analítica de adições crescentes solução CBZ e NAF 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ variando de 49,8 a 244,0 nmol L^{-1} em 0,10 mol L^{-1} BR pH 4,5; 1,0 % FePC; $f = 60 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $a = 60 \text{ mV}$, $\Delta E_W = +0,4$ a $+1,2$ V.	67
Figura 25 – EJCR construída usando concentrações adicionadas e encontradas de CBZ E NAF em testes de recuperação. A marca preta no EJCR (●) é o ponto ideal (inclinação = 1 e intercepto = 0).....	72
Figura 26 – voltamograma OQ CBZ e NAF 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ registrado pelo sistema em fluxo-batelada em 0,10 mol L^{-1} BR pH 4,5; 1,0 % FePC; $f = 60 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $a = 60 \text{ mV}$, $\Delta E_W = +0,5$ a $+1,1$ V.....	75
Figura 27 – (A) Voltamogramas de VOQ registrados pelo sistema em fluxo-batelada, (B) curva analítica com adições crescentes solução CBZ 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ variando de 333 a 1180,0 nmol L^{-1} em 0,10 mol L^{-1} BR pH 4,5; 1,0 % FePC, $f = 60 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $a = 60 \text{ mV}$, $\Delta E_W = +0,6$ a $+1,1$ V.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Toxicidade do CBZ.....	22
Tabela 2 – Percentagens em massa dos constituintes dos eletrodos de pasta de carbono.....	36
Tabela 3 – Percentagem do agente modificador para confecção do eletrodo de trabalho.....	38
Tabela 4 – Parâmetros de VOQ estudados.	39
Tabela 5 – Resultados da ANOVA para a curva analítica CBZ com nível de confiança de 95 %.	54
Tabela 6 – Resultado do estudo da precisão do método desenvolvido CBZ sob EPC-FePC...	55
Tabela 7 – Valores médios das recuperações de CBZ nas amostras de suco de laranja e abacaxi usando o método proposto.	56
Tabela 8 – Resultados da análise de variância para a curva analítica 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ NAF na faixa linear de 9,99 nmol a 89,10 nmol L^{-1}	63
Tabela 9 – Estudo da precisão do método para NAF sob EPC-FePC.	64
Tabela 10 – Correntes e potenciais de pico de CBZ e NAF 24,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 0,10 mol L^{-1} BR pH 1,80 a 10,0 em superfície de EPC-FePC.....	65
Tabela 11 – Resultados da ANOVA para a curva analítica CBZ e NAF com nível de confiança de 95 %.	68
Tabela 12 – Resultados do estudo de recuperação de CBZ e NAF 24,90 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 0,10 mol L^{-1} BR pH 1,80 a 10,0 simultaneamente em superfície de CBZ e NAF em sucos de laranja e abacaxi utilizando o método EPC-FePC proposto.	68
Tabela 13– Comparação entre os resultados publicados na literatura para a determinação voltamétrica de CBZ e NAF com o método simultâneo.	73
Tabela 14 – Estudo de vazão das válvulas solenoides.....	75
Tabela 15 – Comparação do método CBZ EPC-FePC/VOQ sem e com em fluxo-batelada...	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA – Análise de variância

Anvisa – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CAR – Carbaril

CBZ – Carbendazim

CME – Câmara de mistura eletroquímica

CoPC – Ftalocianina de cobalto

CuPC – Ftalocianina de cobre

EDS – Fluorescência de raios-X por energia dispersiva (do inglês, *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*)

EJCR – Região de confiança conjunta elíptica (do inglês, *Elliptical Joint Confidence Region*)

Epa – Potencial de pico anódico

EPC – Eletrodo de pasta de carbono

Epc – Potencial de pico catódico

EPC-CoPC – Eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de cobalto

EPC-CuPC – Eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de cobre

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

EPC-NiPC – Eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de níquel

EPC-ZnPC – Eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de zinco

EQMs – Eletrodos quimicamente modificados

FePC – Ftalocianina de ferro

HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês, *High Performance Liquid Chromatography*)

HPLC-DAD – Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (do inglês, *High Performance Liquid Chromatography Diode Array*)

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IDA – Índice aceitável de ingestão diária

Ipa – Corrente de pico anódico

Ipc – Corrente de pico catódico

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*)

LD – Limite de detecção

LMR – Limite máximo de resíduos

LQ – Limite de quantificação

MPc – complexo metaloftalocianina

NAF – 1-naftol

NiPC – Ftalocianina de níquel

NTC – Nanotubo de carbono

NTCPM – Nanotubos de carbono de paredes múltiplas

PC – Ftalocianinas

QuEChERS – Rápido, Fácil, Barato, Eficaz, Robusto e Seguro (do inglês, *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged e Safe*).

tp – Tempo de pré-concentração

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos.

VC – Voltametria Cíclica

VOQ – Voltametria de Onda Quadrada

VPD – Voltametria de Pulso diferencial

ZnPC – Ftalocianina de zinco

RESUMO

Neste estudo, eletrodos de pasta de carbono modificados com ftalocianinas de Co, Cu, Fe, Ni, e Zn foram confeccionados para comparação da resposta eletroanalítica de carbendazim (CBZ) e 1-naftol (NAF), o principal metabólito do carbaril (CAR). CBZ e NAF são considerados interferentes endócrinos e com potencial ação carcinogênica, segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. Assim, um método voltamétrico simples, seletivo, sensível, rápido e de baixo custo para determinação simultânea de CBZ e NAF em suco de laranja e abacaxi foi desenvolvido, por modificação do eletrodo de pasta de carbono com ftalocianina de ferro (EPC-FePC), utilizando-se as técnicas de voltametria cíclica e de onda quadrada. Adicionalmente, uma proposta de determinação voltamétrica simultânea de CBZ e NAF, em um sistema em fluxo-batelada adaptado, foi estudada. O estudo de pH em tampão 0,10 mol L⁻¹ Britton-Robinson na faixa de 1,80 a 10,0 foi realizado, em pH 4,5. Parâmetros eletroquímicos de VOQ foram otimizados e a faixa linear de 49,80 a 244,0 nmol L⁻¹ valores de limites de detecção (LD) de 0,59 e 1,80 nmol L⁻¹ e de quantificação entre 0,72 e 2,40 nmol L⁻¹, para CBZ e NAF respectivamente, foram calculados. O estudo da precisão do método analítico resultou em coeficientes de variação menores do que 1,0 %. O método de adição de padrão foi empregado para compensar o efeito de matriz nas amostras, sendo obtidos valores satisfatórios de recuperação entre 82,80 a 105,2 % e coeficientes de variação inferiores a 2,0 %.

Palavras – chave: carbendazim, carbaril, 1-naftol, suco de frutas, eletrodo de pasta de carbono modificado, ftalocianina de ferro.

ABSTRACT

In this study, carbon paste electrodes modified with cobalt, copper, iron, nickel, and zinc phthalocyanines were fabricated to compare the electroanalytical response of carbendazim (CBZ) and 1-naphthol (NAF), the main metabolite of carbaryl (CAR). CBZ and NAF are considered endocrine disruptors with potential carcinogenic effects, according to the United States Environmental Protection Agency (USEPA). Thus, a simple, selective, sensitive, rapid, and low-cost voltammetric method for the simultaneous determination of CBZ and NAF in orange and pineapple juices was developed by modifying the carbon paste electrode with iron phthalocyanine using cyclic voltammetry and square wave techniques. Additionally, a proposal for simultaneous voltammetric determination of CBZ and NAF using a batch-flow system was studied. The pH study in 0.10 mol L⁻¹ Britton-Robinson buffer over the range of 1.80 to 10.0 was conducted, with pH 4.5 being chosen. Square wave voltammetry parameters were optimized, and the linear range of 49.80 to 244.0 nmol L⁻¹ with limits of detection values of 0.59 and 1.80 nmol L⁻¹, and limits of quantification between 0.72 and 2.40 nmol L⁻¹, for CBZ and NAF respectively, were calculated. Precision study of the analytical method resulted in coefficients of variation less than 1,0 %. The standard addition method was employed to compensate for matrix effects in samples, yielding satisfactory recovery values between 82.8 % to 105.2 % and coefficients of variation below 2.0 %.

Keywords: carbendazim, carbaryl, 1-naphthol, fruit juice, modified carbon paste electrode, iron phthalocyanine.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O fungicida carbendazim (CBZ) e o inseticida carbaril (CAR) são exemplos de compostos carbamatos categorizados como interferentes endócrinos e com potencial ação carcinogênica, segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA). Ainda, possuem ação tóxica e potencial de bioacumulação (Wang et al., 2024). No ambiente natural, CAR é degradado por hidrólise em meio alcalino, formando o 1-naftol (NAF). Além disso, NAF é o principal metabólito do carbaril, que por contato ou ingestão acidental pode causar danos significativos ao corpo humano (Gunasekara et al., 2008; Liu et al., 2023).

Tradicionalmente, o monitoramento de compostos carbamatos é feito de forma eficiente através do uso de técnicas cromatográficas. A cromatografia líquida de alta eficiência – HPLC (do inglês, *High Performance Liquid Chromatography*), acoplada a detectores espectrofotométricos com arranjo de diodo (DAD) e fluorescência, além de espectrômetro de massa, são eficientes, mas apresentam desvantagens como a complexidade das etapas laboriosas de preparo da amostra, incluindo instrumentação de custo elevado, além de não serem adequadas para monitoramento *in loco* (Xei et al., 2019; Suresh, 2021; Yola et al., 2022).

Como alternativa analítica, eletrodos de pasta de carbono (EPC) são amplamente utilizados para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos devido a propriedades como baixa corrente de fundo, limite de detecção, baixo custo, simplicidade de modificação e renovação da superfície (Adani et al., 2023a). Além disso, eletrodos de pasta de carbono (EPC) modificados com metaloftalocianinas (MPC), por exemplo, catalisam reações químicas, sendo utilizados na confecção de sensores eletroquímicos (Ribeiro et al., 2016). A modificação de eletrodos reduz interferências e aumenta a resposta eletroquímica do analito, melhorando a seletividade e a sensibilidade dos métodos eletroanalíticos (Killedar et al., 2022; Prabhu et al., 2022; Adane et al., 2023b; Manasa et al., 2023). Assim, combinando com as seguintes vantagens: fornecem medições rápidas, confiáveis e de baixo custo para uma variedade aplicações, principalmente na fabricação de sensores químicos e biológicos para quantificação de poluentes inorgânicos e orgânicos (Hanrahan et al., 2004).

Neste estudo, um método voltamétrico simples, seletivo, sensível, rápido e de baixo custo foi desenvolvido. Eletrodos de trabalho de pasta de carbono modificados com ftalocianinas de Co, Cu, Fe, Ni, e Zn foram confeccionados para comparação da resposta eletroanalítica e sensibilidade analítica. O eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de ferro (EPC-FePC) e a técnica de VOQ foram escolhidos para a determinação

simultânea de CBZ e NAF em sucos de laranja e abacaxi. O método de adição de padrão foi empregado para compensar possível efeito de matriz. Por fim, uma proposta de detecção voltamétrica simultânea de CBZ e NAF utilizando um sistema em fluxo-batelada foi apresentada.

1.1 Objetivo geral

Estudar a oxidação eletroquímica simultânea de carbendazim e 1-naftol em eletrodos de pasta de carbono modificados com ftalocianinas metálicas e quantificá-los em suco de laranja e abacaxi por voltametria de onda quadrada.

1.2 Objetivos específicos

- ✓ Estudar a sensibilidade analítica de CBZ e NAF em eletrodos de pasta de carbono modificados com ftalocianinas de cobalto, cobre, ferro, níquel e zinco;
- ✓ Caracterizar as pastas de carbono modificadas e não modificada por microscopia eletrônica de varredura e por espectrometria de raios-X por energia dispersiva a fim de avaliar aspectos morfológicos e identificar a incorporação dos agentes modificadores;
- ✓ Estudar a percentagem do agente modificador na pasta de carbono visando a sensibilidade do sensor para CBZ e NAF;
- ✓ Estudar e estimar os parâmetros de desempenho analítico por voltametria de onda quadrada, sensibilidade, precisão e exatidão do método proposto para a determinação simultânea de CBZ e NAF;
- ✓ Determinar CBZ e NAF através do método proposto em amostras de suco de laranja e abacaxi;
- ✓ Adaptar e utilizar um sistema de fluxo-batelada para aplicação em eletroanalítica.
- ✓ Comparar a automatização do sistema eletroquímico ao convencional nos parâmetros de volume da célula eletroquímica, frequência analítica, geração de resíduos químicos e exposição do analista a substâncias tóxicas como os pesticidas.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Carbendazim

Carbendazim (CBZ), methyl (1H-1,3-benzimidazol-2-ylcarbamate), **Figura 1**, é um pesticida de ação fúngica, possui amplo espectro de ação, utilizado para o controle de pragas em frutas, grãos e cereais visando à produtividade e qualidade dos alimentos (Li et al., 2023; Özcan et al., 2021). CBZ tem ação sistêmica e considerado persistente no ambiente (Hernandez et al., 1996; Wu et al., 2009). De acordo com Qin et al., 2021; Kumar et al., 2022; Yao et al., 2014; Dornellas et al., 2013, resíduos de pesticidas provocam sérios problemas à saúde humana e ao meio ambiente, incluindo o ambiente aquático.

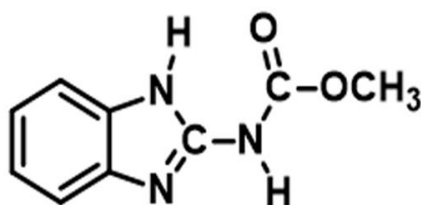


Figura 1 – Estrutura química CBZ. Fonte: a autora.

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) é o órgão que fiscaliza, monitora e estabelece os limites máximos de resíduos (LMR) de pesticidas em alimentos. A utilização de CBZ em culturas de algodão, cevada, frutas cítricas, feijão, arroz, milho e trigo foi permitida até 2022, sendo os limites máximos de resíduos para CBZ em amostras de laranjas e abacaxi de 26 e 2,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente (Anvisa, 2022).

Atualmente, segundo a Resolução da Diretoria Colegiada – RDC N° 739, de 8 de agosto de 2022, o uso agrícola de CBZ está proibido no Brasil. Foi concluído que o fungicida possui potencial carcinogênico para seres humanos em doses de ingestão diária acima de 0,0225 mg/kg, em relação ao peso corpóreo, como também possui potencial de causar toxicidade reprodutiva em seres humanos. Cabe salientar a ocorrência da continuidade do uso ilegal de agrotóxicos, ainda que proibidos pela legislação vigente, que chegam ao país por regiões de fronteira (Senado Notícias, 2019).

Desse modo, as informações sobre o uso agrícola do CBZ no índice monográfico C24 foram mantidas até a data de 1º de dezembro de 2024 para fins de monitoramento de resíduos de agrotóxicos nos alimentos (Anvisa, 2022). Assim, justifica-se o desenvolvimento de métodos analíticos que sejam capazes de monitorar resíduos de CBZ em alimentos de forma rápida e baixo custo.

Um resumo da avaliação da toxicidade do CBZ segundo a Anvisa, encontra-se descrito na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Toxicidade do CBZ

Classificação de Perigo	Toxicidade	Categoria	Advertência	Saúde Humana	Risco à saúde humana
Toxicidade para órgão alvo específico por exposição única	≥ 50 mg/kg p.c	1	Perigo	Provoca danos aos testículos	
Toxicidade para órgão alvo específico por exposição repetida	16 mg/kg p.c./dia	2	Atenção	Pode provocar danos ao fígado por exposição repetida ou prolongada	
Mutagenicidade	Ausência de limiar de dose	1B	Perigo	Pode provocar defeitos genéticos	
Toxicidade reprodutiva	Ausência de limiar de dose	1B	Perigo	Pode prejudicar a fertilidade e o feto	
Carcinogenicidade	Limiar de dose = 0,0225 mg/kg p.c./dia de limiar de dose	1B	Perigo	Pode provocar câncer de fígado	

Adaptado de Anvisa 2016.

2.2 Carbaril

Carbaril (1-naphthyl-N-methylcarbamate) é um inseticida carbamato solúvel em água que possui um longo período residual no solo, resultando na contaminação de culturas e alimentos (Liu et al., 2023). É utilizado para aplicação foliar em culturas de abacaxi, abóbora, algodão, alho, banana, batata, cebola, couve-flor, feijão, maçã, pastagem, pepino, repolho e tomate, segundo informações contidos no índice monográfico C03 – Carbaril (Anvisa).

O principal modo de ação de CAR em vertebrados e insetos ocorre pela inibição da enzima acetilcolinesterase, causando problemas neurológicos (Silva et al., 2024). CAR possui toxicidade sistêmica; quando ingerido é metabolizado, processo que resulta na formação de 1-naftol (NAF) como principal produto. A exceção ocorre por via urinária, que pode causar danos a diferentes órgãos do corpo humano (Liu et al., 2023).

NAF, além de ser um dos principais metabólicos de CAR, também é um dos principais metabólicos do naftaleno, amplamente utilizado como matéria-prima para cimento, corantes, surfactantes, pesticidas, medicamentos, borracha, entre outros. Tanto CAR como naftaleno atuam como poluentes ambientais, são tóxicos para a saúde humana, incluindo efeitos mutagênicos e carcinogênicos (Chen et al., 2020).

Da literatura, sabe-se que NAF foi reconhecido como o biomarcador mais importante empregado para avaliar a presença de CAR em amostras de urina humana (Zhao et al., 2020). Pesquisas relataram que NAF foi detectado em 86% de 1.000 amostras de urina de indivíduos adultos que viviam nos EUA (Chen et al., 2020). Adicionalmente, o estudo da presença de NAF em urina de trabalhadores rurais que aplicavam CAR em lavouras evidenciou concentrações de 0,07 a 1,7 mg L⁻¹ do composto químico (Chen et al., 2020). Além disso, estudos apontam que NAF pode reduzir níveis de testosterona, diminuir a qualidade do sêmen em humanos e comprometer seu DNA (Brocenschi et al., 2017).

Segundo Chen e colaboradores, 2020, a determinação analítica de CAR pode ser realizada por técnicas cromatográficas bem como por métodos eletroquímicos via oxidação direta, com o uso de biossensores, por via indireta pela imobilização da enzima acetilcolinesterase (AChE) ou por hidrólise alcalina do CAR, que resulta na formação de NAF (**Figura 2**). Comumente, a oxidação de CAR pode ocorrer de forma lenta ou não ocorrer dentro da faixa de potencial do eletrodo de trabalho, dependendo da superfície eletródica. Nesses casos, é possível promover a hidrólise básica e utilizar a resposta da oxidação do NAF para fins analíticos.

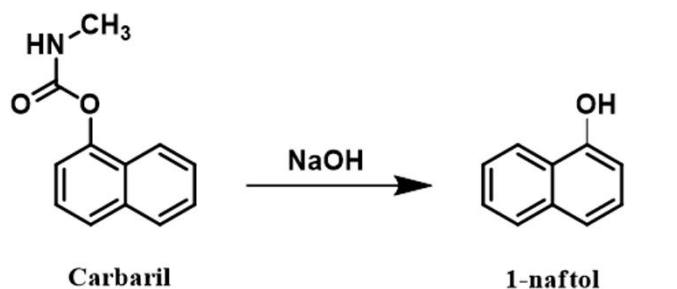


Figura 2 – Hidrólise básica do carbaril a 1-naftol. Fonte: a autora.

Atualmente, muitos países e organizações estabeleceram limites máximos de resíduos para CAR em culturas de alimentos ou no solo, a exemplo da China, União Europeia e Estados Unidos. No Brasil, em frutas, a Anvisa estabelece a Ingestão Diária Aceitável (IDA) de 0,003 mg kg⁻¹ em relação ao peso corpóreo do indivíduo (Anvisa, 2023). Contudo, não foram estabelecidos limites máximos específicos de resíduos para NAF (Chen et al., 2020). A presença de resíduo de CAR em frutas e em sucos pode ser uma rota significativa de exposição humana, pois o ambiente ácido dos sucos de frutas fornece condições adequadas para sua estabilidade (Ozhan et al., 2003). Assim, o monitoramento dessas substâncias em suco de frutas cítricas pode representar uma opção importante na tomada de decisão, relativamente à autorização de uso e ao consumo seguro desses alimentos.

2.3 Eletrodos de carbono quimicamente modificados

Eletrodos modificados desempenham um papel importante na determinação de substâncias nocivas ao homem e ao meio ambiente, como exemplos, contaminantes e poluentes ambientais, substâncias e metais tóxicos. Eles oferecem maior seletividade, reduzem a interferência da amostra e aumentam a resposta eletroquímica do analito, melhorando assim a sensibilidade do método (Killedar et al., 2022; Prabhu et al., 2022).

Em alguns casos, a modificação também contribui para a estabilidade e durabilidade do eletrodo, possibilitando análises repetidas ao longo do tempo (Manasa et al., 2022; Manasa et al., 2023). Os eletrodos podem ser miniaturizados para aplicações em campo, o que é útil para monitoramento ambiental *in situ*, tornando-os valiosos em situações de resposta a emergências ou locais onde a coleta e o transporte de amostras são impraticáveis (Hanrahan et al., 2004). A escolha do tipo de eletrodo modificado depende das características do analito e da amostra.

O grafite, é amplamente utilizado em eletrodos de pasta de carbono (CPEs) pela facilidade de ser confeccionado. Ocorre apenas pela mistura do pó de grafite e um aglutinante líquido, óleo mineral, por exemplo. Os CPEs têm diversas vantagens, incluindo baixo custo, fabricação simples, baixa corrente residual, renovação simples da superfície e estabilidade (Maximiano et al., 2018).

Atualmente, os substratos mais utilizados na confecção de sensores e biossensores eletroquímicos para modificação de eletrodos à base de carbono são os materiais nanoestruturados, como nanotubos de carbono, grafeno, nanopartículas metálicas e de metais semicondutores e os complexos metálicos de ftalocianina (MPc). Sendo os (MPc) uma alternativa para o desenvolvimento de novos sensores eletroquímicos para a detecção de pesticidas em alimentos, bebidas, indústria, esgotos e outras matrizes (Demir et al., 2020; Ribeiro, 2016; Moraes et al., 2009; Annu et al., 2020).

A modificação de eletrodos é justificada quando, na utilização de um eletrodo sem modificação, a depender do tipo de substrato, a reação de oxirredução ocorre por processo de cinética lenta, onde a transferência de elétrons requer potenciais elevados, inviabilizando o registro analítico de picos voltamétricos (Fagan-Murphy et al., 2015). Tal fato pode ser contornado pela utilização das ftalocianinas metálicas, por exemplo, usados como agentes modificadores na pasta de carbono, visando favorecer uma cinética de reação mais rápida durante a reação redox (Fagan-Murphy et al., 2015; Lourenço et al., 2018).

2.4 Ftalocianinas metálicas

As ftalocianinas (PC), **Figura 3A**, são macrociclos aromáticos sintéticos e de estrutura planar, que apresentam estabilidade química e térmica elevadas, sendo utilizadas em aplicações tecnológicas. Quimicamente, são definidas como heterocíclicos aromáticos que consistem de quatro anéis de isoindol, os quais formam um sistema de 18 elétrons π altamente conjugados e deslocalizados sobre um arranjo de átomos de nitrogênio e dois átomos centrais de hidrogênio (Demir et al., 2020; Manjunatha et al., 2018).

As PC são consideradas não tóxicas, possuem capacidade de coordenação e propriedades redox determinadas, o que as tornam eletroquimicamente interessantes (Arıcan et al., 2013; Nas et al., 2017). São capazes de promover uma resposta rápida na transferência de elétrons durante o processo de oxirredução, com baixo gasto de energia. Ainda, podem

apresentar sensibilidade, estabilidade e seletividade em medidas eletroquímicas. (Ribeiro et al., 2018; Severo et al., 2024).

Na forma ácida, as PC apresentam dois átomos de hidrogênios centrais ligados a grupo NH quando desprotonados, favorecem a coordenação de cátions de metais de transição como níquel, cobre, cobalto, zinco e ferro, originando as metalofalocianinas (MPc), **Figura 3B**. (Lourenço et al., 2018; Severo et al., 2024).

Nos complexos de MPc, os processos redox podem estar centrados no anel das ftalocianinas, no centro metálico ou em ambos, sendo influenciados por fatores como a natureza do estado de oxidação do metal central, as propriedades dos ligantes axiais, solventes utilizados e aos grupos substituintes no anel (Brown et al., 2001).

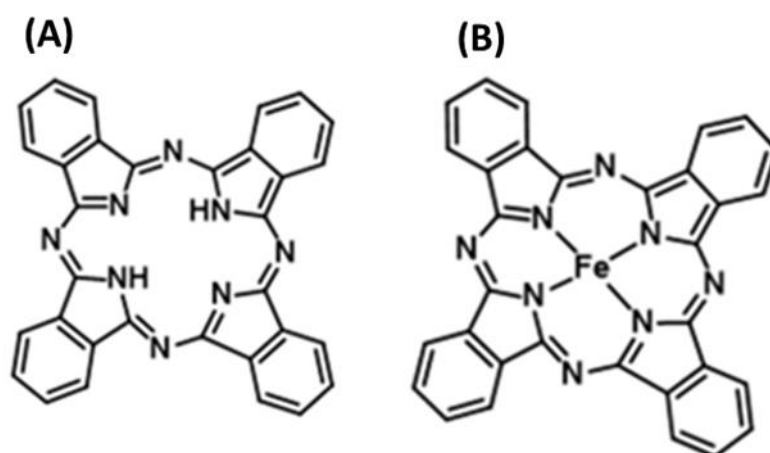


Figura 3 – Estrutura das ftalocianinas: **A)** ftalocianina protonada; **B)** ftalocianina de ferro(II). Fonte: a autora.

O processo de oxidação pode ocorrer no anel ou no centro metálico das MPc e depende dos níveis de energia relativos aos orbitais de fronteira, orbitais *d* para os metais de transição, e os orbitais do anel, particularmente os orbitais HOMO e LUMO. Se os orbitais metálicos apresentarem níveis de energia compreendidos entre os níveis de energia da lacuna HOMO e LUMO do anel, processos redox podem ser observados no centro metálico. Geralmente é possível observar duas oxidações e reduções sucessivas do anel de ftalocianina pela remoção de elétrons do orbital HOMO ou por adição de elétrons ao LUMO (Lourenço et al., 2018; Brown et al., 2001; Zagal et al., 1992).

A incorporação de diferentes metais no núcleo da ftalocianina e variações nos substituintes na periferia do anel, particularmente acoplando grupos aromáticos, resulta em compostos que possuem propriedades variadas, como a transferência de carga do metal para o

ligante ou a transferência de carga do ligante para o metal, que pode ocorrer acompanhada de alterações de cor. Ligantes π -doadores ou aceitadores podem alterar diretamente a posição dos orbitais metálicos em relação à lacuna HOMO-LUMO e afetar o processo eletroquímico. A variação do solvente também pode ter um efeito a este respeito (Brown et al., 2001).

Nesse contexto, um estudo realizado por Chaves e colaboradores, 2003, sobre as propriedades eletroquímicas de eletrodos de grafite modificados com ftalocianina de ferro tetracarboxilada em solução aquosa, foram verificados possíveis processos de oxirredução que podem ocorrer no anel e no átomo central.

Um estudo conduzido por Goel e colaboradores, 1979, sobre a variação do potencial redox do par $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ no complexo $[\text{FeTIM}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ frente a diferentes grupos substituintes no anel macrocíclico, concluiu que o efeito eletrônico provocado era transmitido diretamente ao ferro. Os estudos eletroquímicos evidenciaram que o estado de oxidação Fe^{3+} é estabilizado com o aumento da força de elétrons σ dos ligantes doadores macrocíclicos, enquanto que o estado de oxidação Fe^{2+} é estabilizado com o aumento da habilidade π aceptora dos ligantes.

Da literatura, as ftalocianinas de cobalto e de ferro são usualmente as mais utilizadas na confecção de sensores eletroquímicos pois, quando incorporadas à pasta de carbono, conferem capacidade eletrocatalítica e estabilidade (Chaves et al., 2003; Lourenço et al., 2018). Ainda, é importante destacar que poucos trabalhos relatam o emprego das FePC na modificação da pasta de carbono para a confecção de sensores eletroquímicos.

Moraes e colaboradores, 2009, modificaram a superfície de carbono vítreo com nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados e CoPC, visando a determinação eletroquímica direta de CAR em água natural. A superfície modificada do eletrodo resultou em aumento da intensidade de corrente de pico em 3,3 vezes em comparação ao eletrodo modificado somente com nanotubos de carbono. Como resultado, foi alcançado um limite de detecção $1,09 \mu\text{g L}^{-1}$ e taxas de recuperações de 91,9 a 97,6 %. A combinação das propriedades elétricas dos nanotubos de carbono, associada às propriedades eletromediadoras da CoPC, facilitou a ocorrência de uma cinética de reação mais rápida, que contribuiu com o deslocamento do potencial de oxidação de CAR para potencial menos positivo, favorecendo a sua determinação direta (Moraes et al., 2009).

Outro trabalho relatado foi o de Siswana e coautores, 2006, que propuseram um eletrodo de pasta de carbono modificado com nanopartículas de FePC para detecção do herbicida amitrol em formulação comercial e em amostras de água potável.

Até o momento, não há relatos de trabalhos publicados com a utilização de MPC visando a determinação eletroquímica simultânea de CBZ e NAF em sucos de laranja e abacaxi utilizando um sensor de pasta de carbono modificado com FePC.

2.5 Revisão da literatura sobre aplicabilidade de eletrodos de carbono quimicamente modificados para determinação de pesticidas carbamatos em diferentes matrizes

Nesta unidade será apresentada uma revisão bibliográfica de estudos realizados incluindo os mais recentes em aplicações de métodos voltamétricos desenvolvidos a partir de eletrodos de carbono modificados com diferentes substratos para determinação de pesticidas carbamatos em água e alimentos.

Mugdza e Nyokong, 2010, propuseram um estudo comparativo entre eletrodo de carbono vítreo a partir da sua modificação com tetraamino ftalocianina de ferro e dendrímero de nanotubos de carbono, do FeTAPC-SWCNT-(dendrímero)-CV para determinação de amitrol e diuron. Por voltametria cíclica, foi observado um aumento da sensibilidade analítica de amitrol e diuron para a modificação contendo FeTAPC-SWCNT-(dendrímero) em relação ao eletrodo modificado com FeTAPC-SWCNT. No entanto, em uma solução mista 0,10 mol L⁻¹ (1:1) v v⁻¹ ocorre sobreposição de sinais, pois os analitos sofrem processos de oxidação em potenciais próximos de 0,04 V para amitrol e 0,03 V para diuron, dificultando a determinação simultânea. O desafio de se realizar uma determinação simultânea de analitos sob uma mesma superfície deve-se à superposição de picos em um mesmo potencial ou em potenciais próximos.

Cesarino e colaboradores, 2012, desenvolveram um método voltamétrico para a determinação de pesticidas carbamatos em amostras de alimentos a partir da confecção de um biossensor. A enzima acetilcolinesterase foi imobilizada com materiais semicondutores do tipo *core-shell* de nanotubos de carbono recobertos com polianilina. A técnica de voltametria cíclica foi utilizada para confirmar a eletrodeposição em eletrodo de carbono vítreo. Dessa forma, foi possível quantificar os pesticidas metomil e carbaril em brócolis, couve e maçã. O limite de detecção alcançado foi 1,4 µmol L⁻¹ e 0,95 µmol L⁻¹, para carbaril e metomil. O valor médio da quantidade de carbaril nas amostras de maçãs foi de 1,68 µmol L⁻¹ (0,34 mg kg⁻¹), valor inferior ao limite máximo de resíduo (LMR) de carbaril permitido pela Anvisa em maçãs (2,0 mg kg⁻¹). O estudo eletroanalítico foi comparado àqueles obtidos pelo método de referência (HPLC), sendo os limites de detecção similares para ambas as técnicas.

Outro método foi desenvolvido por [Noyrod e colaboradores, 2014](#), para a determinação de CBZ e isoproturon por VOQ, utilizando a técnica de extração por gota única. As medidas foram feitas em um sensor eletroquímico descartável à base de grafeno, do tipo *screen-printed*. A confecção do eletrodo é simplificada, em que um filme é depositado sobre um suporte inerte, geralmente de PVC. CBZ e isoproturon foram determinados simultaneamente por VOQ sob superfície eletródica do sensor impresso, onde apresentaram limites de detecção de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,02 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Os valores de recuperação foram satisfatórios para ambos os pesticidas na faixa de 84,4 a 85,5 % para CBZ e 88,9 a 107 % para isoproturon, em amostras de água de rios e demais ambientes aquáticos, cultivos de arroz, solo, tomate e alface. Essa metodologia de trabalho proposta pelo grupo utiliza apenas uma gota do eletrólito na superfície do eletrodo de trabalho, tornando possível a análise *in loco*. A metodologia é relevante por facilitar o controle dessas substâncias por órgãos competentes, conforme a legislação vigente, em águas.

O sensor eletroquímico de carbono vítreo modificado com sílica/nanotubos de carbono de paredes múltiplas ($\text{SiO}_2/\text{MWCNT}$) para a determinação voltamétrica de CBZ, apresentado por [Razzino e colaboradores, 2015](#), produziu resposta voltamétrica na faixa linear de 0,2 a $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. O LD alcançado foi de $0,056 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. O sensor possui as características de sensibilidade elevada, baixo LD e robustez, o que viabilizou a determinação de CBZ sem tratamento prévio das amostras de suco de laranja, mesmo na presença de possíveis interferentes como ácido ascórbico e cítrico. A adição de ácido ascórbico em solução diluída da amostra de suco de laranja comercial e em água na presença de CBZ foi avaliada. Nessas condições, o sensor não apresentou sensibilidade à concentração de ácido ascórbico em baixas concentrações. Por outro lado, em concentrações elevadas, foram registrados sinais analíticos de ácido ascórbico em potencial de 0,3 V, distinto daquele que corresponde à oxidação de CBZ, 0,68 V. O ácido cítrico não apresentou sinal eletroquímico, indiferentemente da concentração.

O trabalho apresentado por [Zheng e colaboradores, 2015](#), relata a determinação eletroquímica simultânea de NAF e 2-naftol sobre a superfície de pasta de carbono funcionalizado com grupo amino e sílica mesoporosa ($\text{NH}_2\text{-SBA15/CPE}$). Os estudos foram investigados por VC e voltametria de pulso diferencial (VPD) em solução tampão Britton-Robinson (pH 2,5). Foi observado que tanto NAF como 2-naftol exibiram comportamento eletroquímico irreversível em potenciais de oxidação de 0,65 V e 0,80 V. As intensidades de corrente de pico apresentaram linearidade nas faixas $1,0 \times 10^{-8}$ a $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e LD para

NAF igual a $1,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. A metodologia foi aplicada em águas residuais de uma fábrica de produtos químicos.

[Ribeiro e colaboradores, 2016](#), propuseram um sensor composto pela modificação do eletrodo de carbono vítreo com CoPC e nanotubos de carbono funcionalizados (CoPC-FMWCNT/GCE) para a determinação do pesticida carbamato, cloridrato de formetanato (FMT). Os FMWCNT combinados com complexos de ftalocianinas metálicas são promissores para o desenvolvimento de novos sensores eletroquímicos. A determinação de FMT envolveu uma faixa linear de $9,80 \times 10^{-8}$ a $3,92 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e LD igual a $9,70 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. As recuperações alcançadas foram de 98,0 a 105,2 % para manga e 94,0 a 100 % para uvas. As amostras foram tratadas pelo método de extração QuEChERS para a realização das análises.

[Brocenschi e colaboradores, 2017](#), quantificaram simultaneamente NAF e 2-naftol por VPD em eletrodo de diamante dopado com boro, ativado com pré-tratamento catódico. Os analitos apresentaram processos de oxidação irreversível em 0,80 V e 0,96 V, respectivamente. A faixa linear das curvas analíticas com concentração de 0,20 a $3,85 \mu\text{mol L}^{-1}$ foram construídas com LD alcançado para NAF de 50 nmol L^{-1} e 2-naftol, 100 nmol L^{-1} . O método proposto foi aplicado com sucesso para análise de amostras de água e urina sintética.

A determinação simultânea de thiram e CBZ em amostras de mel, suco de uva e uma formulação agrícola em eletrodo de pasta de carbono modificado com zeólita recristalizada foi proposto por [Maximiano e coautores, 2018](#). A corrente de pico de oxidação para o thiram variou linearmente na faixa de concentração de 0,36 a $4,99 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, com limite de detecção de $6,74 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ e de quantificação de $20,17 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. Para CBZ, a curva analítica resultou em uma faixa linear de 0,10 a $2,35 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, LD e LQ de $3,51 \times 10^{-9}$ e $11,71 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. No estudo, não foi constatada interferência analítica do ácido ascórbico na análise das amostras de suco de uva, demonstrando a seletividade do eletrodo.

[Hashemi e coautores, 2019](#), desenvolveram um novo sensor eletroquímico baseado no eletrodo de carbono vítreo baseado em nanocompósito de óxido de grafeno reduzido (rGO/Cu/CuO-Ag/CV) para a análise simultânea de CAR e fenamifós em amostras de frutas e vegetais. O comportamento eletroquímico dos analitos foi estudado por VC e VPD. O eletrodo modificado exibiu dois sinais de oxidação distintos para a determinação simultânea dessas substâncias, com sensibilidade. Em VPD, sob condições otimizadas, foram detectados picos de oxidação de CAR e fenamifós em 1,04 e 1,35 V, com faixas lineares de 0,05 a 20,0 e 0,01 a $30,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ e LDs de 0,005 e $0,003 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Esse estudo eletroquímico resultou em níveis baixos de detecção para CAR e fenamifós em amostras de frutas e vegetais.

No entanto, o preparo da superfície do eletrodo de CV requereu um tempo de cerca de 8 h, uma desvantagem significativa para fins analíticos, especialmente para métodos de controle da qualidade.

Sensores de pasta de carbono são facilmente modificados, como apresentado por [Sant'Anna e equipe, 2020](#), que propôs um sensor EPC modificado com biocarvão obtido da biomassa de *Eichhornia crassipes*, também conhecida como aguapé, e óxido de grafeno reduzido (rGO). O sensor eletroquímico foi aplicado com sucesso na determinação de CBZ em suco de laranja integral, alface, água potável e águas residuais. A faixa linear de resposta voltamétrica para CBZ foi de 30 a 900 nmol L⁻¹ e LD e LQ de 2,3 nmol L⁻¹ e de 7,7 nmol L⁻¹, respectivamente. A seletividade do método foi avaliada e CBZ foi quantificado sem que houvesse interferências significativas no sinal analítico para os interferentes avaliados. As amostras de suco de laranja não passaram por etapa de tratamento prévio. A preparação do sensor envolveu um tempo de mais de 48 h.

[Özcan e colaboradores, 2021](#), prepararam um sensor eletroquímico pela modificação de EPC através da síntese de um nanocompósito de nanopartículas de prata sobre sílica pirogênica (FS@Ag) para determinação de CBZ em amostras de água de rio, sucos de tomate, laranja e maçã. Na faixa linear de 5,0 x 10⁻⁸ mol L⁻¹ a 3,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, o valor de LD encontrado foi de 9,4 x 10⁻¹⁰ mol L⁻¹. Apesar das vantagens apresentadas em termos de baixos limites de detecção, o eletrodo requer um tempo de confecção de cerca de 5 h.

[Yola, 2022](#), propôs um sensor eletroquímico de CV modificado com nanocompósito de CdMoO₄/g-C₃N₄ para determinação de CBZ em amostras de suco de frutas. A faixa linear estudada de 1,0 x 10⁻¹¹ a 1,0 x 10⁻⁹ mol L⁻¹ e níveis muito baixos de LD e LQ de 2,5 x 10⁻¹² e 0,10 x 10⁻¹⁰ mol L⁻¹, respectivamente, foram alcançados. O novo sensor foi seletivo apresentando reprodutibilidade entre medidas e durabilidade. Apesar das inúmeras vantagens apresentadas, o tempo de preparo do sensor demanda em torno de 7 h.

[Silva e colaboradores, 2024](#), em estudo recente, propuseram um novo método eletroquímico para quantificação simultânea de CBZ e CAR. Um eletrodo de pasta de carbono foi modificado com biocarvão derivado das cascas de vagens de moringa oleífera. O novo sensor, de forma seletiva, foi capaz de promover a oxidação direta de CBZ e CAR. Uma relação linear de concentração de 0,29 a 6,00 µmol L⁻¹ para CBZ e 29,9 a 502 µmol L⁻¹ para CAR foram obtidas, com limites de detecção de 0,12 µmol L⁻¹ e 10,40 µmol L⁻¹, respectivamente. A metodologia foi aplicada em amostras de águas fluviais, marinhas, potáveis e subterrâneas, sem a necessidade de pré-tratamento das amostras, e os analitos foram quantificados sem influência

de interferentes. As recuperações obtidas variaram entre 87 % e 111 %. Todo o processo de preparação do eletrodo envolve um tempo superior a 24 horas.

Recentemente, [Severo e coautores, 2024](#), apresentaram um estudo pioneiro para determinar CBZ em amostras de suco de laranja e abacaxi. Um método voltamétrico, utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de cobalto (EPC-CoPC) por VOQ. Na faixa linear de 49,70 a 384,6 x 10⁻⁹ mol L⁻¹, obtiveram LD e LQ de 5,70 x 10⁻¹⁰ e 18,90 x 10⁻¹⁰ mol L⁻¹, respectivamente. CBZ foi quantificado sem a necessidade de etapas de preparação das amostras, utilizando o método de adição de padrão para compensar o efeito da matriz nos espécimes. Os valores de recuperação encontrados foram de 93,3 a 108 %. O estudo foi considerado sensível, seletivo, de baixo custo operacional e quimicamente verde. O tempo gasto no preparo do sensor foi de 30 min.

2.6 Sistema automático em fluxo-batelada para determinação de pesticidas carbamatos

As metodologias voltamétricas desenvolvidas que estão apresentadas na revisão bibliográfica, **seção 2.5**, alcançaram sensibilidade analítica com baixos níveis de LD e LQ para as espécies CBZ, CAR e NAF. Esses métodos comparam-se em sensibilidade a métodos cromatográficos. No entanto, em todos esses trabalhos, os procedimentos experimentais foram realizados manualmente, incluindo a construção de curvas analíticas.

Neste sentido, uma forma otimizar os estudos com os métodos eletroquímicos seria a utilização de sistemas automáticos em fluxo-batelada, a exemplo do desenvolvido por [Honorato et al., 1999](#) e utilizado por [Diniz et al., 2012](#), que apresenta características analíticas superiores quando comparados a analisadores automáticos discretos ou por batelada ([Facchin, et al., 1998](#)). Esses sistemas permitem alcançar baixos LD, taxa de amostragem, facilidade de preparo *in line* de soluções padrão para a construção das curvas analíticas, baixa geração de resíduos por análise devido à ausência do fluido carregador e frequência analítica.

Apesar das vantagens da implementação de sistemas automáticos, conforme [Alan e colaboradores, 2017](#), um número muito pequeno de trabalhos contemplou, até o momento, a proposta de conciliar as vantagens das técnicas voltamétricas a sistemas automáticos a destacar. [Eggly e coautores, 2017](#), desenvolveram um protótipo consistindo de um potenciostato acoplado a um analisador fluxo-batelada, construído para a determinação de chumbo em própolis por voltametria de onda quadrada. A validação foi feita com sucesso por comparação de resultados por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado.

Neste trabalho, de forma promissora, foi desenvolvido um estudo prévio de um sistema fluxo-batelada acoplado a um potenciostato, usando o eletrodo de pasta de carbono modificado EPC-FePC para determinar CBZ e NAF em sucos de frutas.

CAPÍTULO 3

EXPERIMENTAL

3 EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados são de grau analítico e todas as soluções foram preparadas com água ultrapura de um sistema Millipore, Milli-Q (condutividade $\leq 0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$). CBZ, NAF, CAR e óleo mineral, $\geq 97\%$ todos da (Sigma-Aldrich, EUA). O preparo das soluções estoque de CBZ, NAF e CAR $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ requereu uma mistura de 50:50 v v⁻¹ de uma solução de H_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e acetonitrila (grau HPLC da J. T. Baker, México). Após terem sido preparadas, foram armazenadas em frasco âmbar e mantidas a uma temperatura de -20°C em freezer.

No preparo das pastas de carbono foram utilizados pó de grafite ($\leq 20 \mu\text{m}$, pureza $\geq 99\%$); pó de ftalocianinas de cobalto (pureza $\geq 97\%$); cobre (pureza $\geq 97\%$); zinco (pureza $\geq 97\%$); níquel (pureza $\geq 97\%$) e ferro (pureza $\geq 97\%$), todos adquiridos da Sigma Aldrich (EUA).

Para os estudos de pH, uma solução tampão $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ Britton-Robinson (BR) foi preparada misturando-se soluções ácidas de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético (Vetec, Brasil), ácido fosfórico e ácido bórico (Hexis Científica, Brasil) (Britton et al., 1931). A faixa de pH de 1,80 a 10,0 foi ajustada adicionando-se alíquotas apropriadas de $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Hexis Científica, Brasil). As medidas de pH do eletrólito de suporte utilizado foram realizadas em medidor de pH modelo 713 – Metrohm.

3.2 Instrumentação e técnicas utilizadas

Medidas de voltametria cíclica (VC) e de onda quadrada (VOQ) foram realizadas utilizando potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab (modelo PGSTAT 302 N) controlado pelo programa NOVA 2.1.2 e equipado com uma célula eletroquímica de 20 mL composta por três eletrodos: um eletrodo de referência de $\text{Ag/AgCl } (3,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl})$, um fio de platina como eletrodo auxiliar e eletrodos de trabalho EPC e EPC-MePC modificados com Co, Cu, Fe, Ni e Zn.

Os voltamogramas de onda quadrada foram suavizados e derivados usando técnicas de média móvel Savitzky-Golay, com janela de 3 pontos e polinômio de segunda ordem, para a correção de ruído de base e instrumental. As medidas de microscopia e espectroscopia, foram realizadas pelo laboratório de Tecnologias de Novos Materiais (TECNOMAT), da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). O equipamento utilizado foi um aparelho de

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca Zeiss, modelo LEO 1430. Antes das análises, as amostras das pastas de EPC e EPC-MPc foram metalizadas.

3.3 Hidrólise alcalina de carbaril

A hidrólise alcalina de CAR a NAF foi produzida mediante a adição de uma alíquota de 1 mL de solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ à solução de CAR 1,5 x 10⁻³ mol L⁻¹. Na sequência, após agitação por 10 segundos, a solução permaneceu em repouso durante 10 minutos e, em seguida, foram registrados voltamogramas de VOQ do carbaril hidrolisado.

3.4 Preparo dos eletrodos

O eletrodo de pasta de carbono não modificado (EPC puro) e os eletrodos de pasta de carbono modificados com as ftalocianinas metálicas (EPC-MPc) foram preparados conforme descrito por (Nascimento et al., 2013; Lourenço et al., 2022). O EPC foi preparado homogeneizando 60 % de pó de carbono e 40 % de óleo mineral, em proporção massa/massa. Os eletrodos EPC-MPc foram preparados homogeneizando 60 – X % de pó de carbono, onde X corresponde a 1,0 % de Co, Cu, Fe, Ni e Zn, e 40 % de óleo mineral, conforme as proporções descritas na **Tabela 2**.

Tabela 2 – Percentagens em massa dos constituintes dos eletrodos de pasta de carbono.

Eletrodo	Pó de grafite (%)	Ftalocianinas Co, Cu, Fe, Ni e Zn (%)	Óleo mineral (%)
EPC	60	-	40
EPC-CoPC/ EPC-CuPC/ EPC-FePC/ EPC-NiPC/ EPC-ZnPC	59	1	40

Antes da adição do óleo mineral para a preparação dos eletrodos EPC-MPc, o pó de carbono com as MPc foi disperso em acetona sob agitação até a completa evaporação do solvente para melhorar a homogeneização. Em seguida, adicionou-se óleo mineral à mistura. Os eletrodos foram construídos acondicionando a pasta dentro de um tubo de vidro de 3 mm de diâmetro interno com um fio de cobre saindo de uma das extremidades para contato elétrico.

De acordo com a (**Figura 4**), o preparo dos sensores EPC e EPC-MPc requereu 30 minutos. Após serem confeccionados, foram submetidos à limpeza mecânica em papel sulfite.

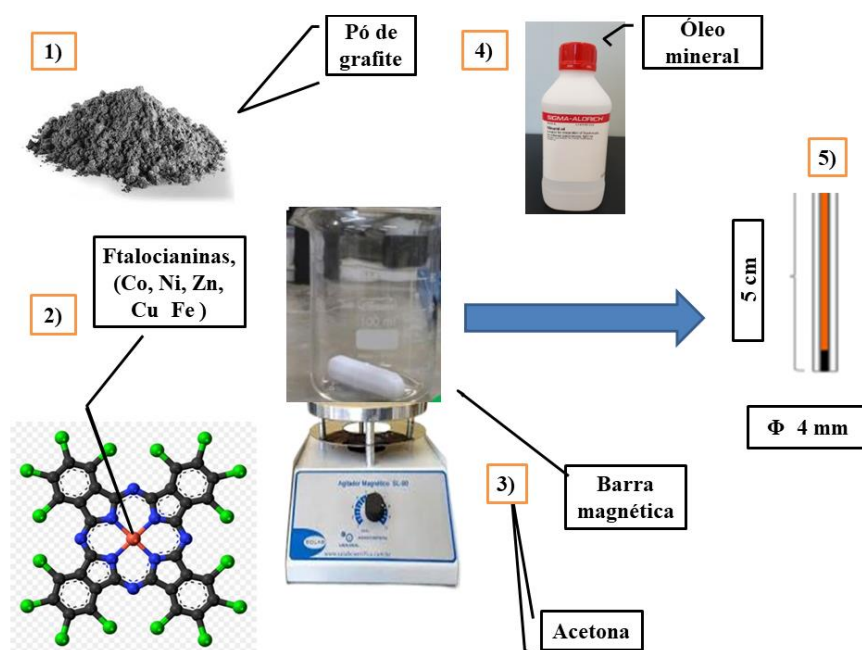


Figura 4 – Esquema das etapas de preparo dos eletrodos modificados com MPc. Fonte: a autora.

3.5 Estudo da percentagem do agente modificador

Foi realizado um estudo para avaliar a percentagem do agente modificador para a confecção do eletrodo de trabalho para CBZ e NAF. Os valores estudados estão mostrados na **Tabela 3**. O EPC-FePC foi preparado homogeneizando-se 60 – X % de pó de carbono (X corresponde a 0,5; 1,0; 3,0 e 5,0 % de FePC) e 40 % de óleo mineral.

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

FePC	Pó de grafite (%)	Óleo mineral (%)
0,5	59,5	40,0
1,0	59,0	40,0
3,0	57,0	40,0
5,0	55,0	40,0

3.6 Estudo do tratamento de EPC e EPC-FePC

EPC e EPC-FePC foram tratados conforme procedimento descrito por [Loureño et al., 2022](#). Inicialmente, as superfícies dos eletrodos foram polidas em papel A4 e lavadas com água ultrapura. Em seguida, foram submetidos ao seguinte tratamento eletroquímico: foram imersos no eletrólito suporte 0,10 mol L⁻¹ BR pH 4,5 e submetidos a dez varreduras sucessivas de VOQ utilizando tempo de repouso (tr) = 5 s, amplitude de pulso (a) = 60 mV, incremento de potencial (ΔE_s) = 6,0 mV, frequência (f) = 60 s⁻¹ com janela de potencial ΔE_w) variando de +0,0 a +1,2 V.

3.7 Estudo de pH

A influência do pH no eletrólito de suporte foi investigada para os analitos CBZ e NAF separadamente e de forma simultânea. Em separado, para CBZ, voltamogramas de VOQ foram registrados em CPE-FePC usando 1 x 10⁻² mol L⁻¹ CBZ e 0,10 mol L⁻¹ BR pH variando de 1,8 a 10,0; f = 60 s⁻¹; ΔE_s = 6 mV; a = 60 mV e ΔE_w = +0,4 a +1,2 V.

Para NAF foi usado uma solução 1 x 10⁻² mol L⁻¹ em 0,10 mol L⁻¹ BR variando de 1,8 a 10,0; f = 20 s⁻¹, ΔE_s = 1 mV, a = 30 mV e ΔE_w = de 0,0 a +1,0 V.

O estudo simultâneo foi realizado usando uma solução mista de CBZ e NAF 1 x 10⁻² mol L⁻¹; 0,10 mol L⁻¹ BR pH 1,8 a 10, em superfície de EPC-FePC 1,0 %, f = 60 s⁻¹, ΔE_s = 6 mV, a = 60 mV, ΔE_w = +0,2 a +1,2 V. Todas as diluições foram feitas diretamente na célula eletroquímica.

3.8 Estudo de velocidade de varredura

O estudo da velocidade de varredura foi conduzido utilizando a técnica voltamétrica cíclica (CV) para avaliar o grau de reversibilidade e a natureza do transporte de massa de CBZ e NAF separadamente em superfície EPC-FePC. Para isso, numa célula eletroquímica contendo 20 mL de eletrólito de suporte BR 0,10 mol L⁻¹ pH 7,0, foram obtidos voltamogramas cíclicos na presença de 1 x 10⁻² mol L⁻¹ de CBZ e para NAF BR 0,10 mol L⁻¹ pH 4,5, com velocidades de varredura de 20 a 110 mV s⁻¹, 10 a 60 mV s⁻¹ e $\Delta E_w = 0,0$ a +1,4 V respectivamente. Todas as diluições foram feitas diretamente na célula eletroquímica.

3.9 Otimização dos parâmetros de voltametria de onda quadrada

Separadamente, para CBZ e NAF os parâmetros de VOQ foram otimizados de forma univariada, a fim de se obter maior sensibilidade analítica e seletividade para o método proposto, conforme valores descritos na **Tabela 4**. Voltamogramas de VOQ na presença de solução de CBZ e NAF 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹ foram registrados, com diluições apropriadas feitas na célula eletroquímica contendo 20,00 mL de eletrólito suporte BR 0,10 mol L⁻¹ pH 7,0 para CBZ e pH 4,5 para NAF; $\Delta E_w = +0,4$ a +1,2 V; $\Delta E_w = 0,3$ a +0,9 V, respectivamente.

Tabela 4 – Parâmetros de VOQ estudados.

Parâmetros	Intervalo estudado - CBZ	Intervalo estudado - NAF
Amplitude de pulso, mV	10 a 70	10 a 70
Incremento de potencial, mV	1 a 7	1 a 7
Frequência, s ⁻¹	10 a 80	10 a 70

3.10 Estudo do efeito de memória

O estudo do efeito de memória foi realizado com soluções de CBZ 59,64 nmol L⁻¹ e 249,37 nmol L⁻¹, 0,10 mol L⁻¹ BR pH 7,0, em triplicatas. A superfície do eletrodo foi lavada

com água ultrapura entre cada varredura de VOQ. Todas as medições foram realizadas utilizando os seguintes parâmetros: $f = 60 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $a = 60 \text{ mV}$, $\Delta E_w = 0,4 \text{ a } +1,2 \text{ V}$.

3.11 Estudo do tempo de pré-concentração para carbendazim e 1-naftol

Um estudo do tempo de pré-concentração (t_p) de CBZ e NAF em superfície de EPC-FePC foi estudado. Na célula eletroquímica contendo $24,95 \mu\text{mol L}^{-1}$ CBZ e NAF, voltamogramas de onda quadrada foram registrados em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ BR pH 4,5, $f = 60 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $a = 60 \text{ mV}$ e (t_p) = 0, 10, 20, 30 e 40 s.

3.12 Curva Analítica

Curvas analíticas foram construídas separadas e simultâneas para CBZ e NAF. Voltamogramas de onda quadrada foram registrados com adições crescentes de uma solução de CBZ $10,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ variando de 9,99 a $118,6 \text{ nmol L}^{-1}$ em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ BR pH 7,0; 1,0 % FePC; $\Delta E_w = +0,4 \text{ a } +1,2 \text{ V}$. Para NAF $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ utilizando faixa linear de 9,99 nmol a $89,10 \text{ nmol L}^{-1}$; $\Delta E_w = +0,4 \text{ a } +0,8 \text{ V}$.

As curvas simultâneas foram registradas na faixa linear de 49,80 a $244,0 \text{ nmol L}^{-1}$ em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ BR pH 4,5; $\Delta E_w = +0,4 \text{ a } +1,2 \text{ V}$; $f = 60 \text{ s}^{-1}$ e $t_p = 40 \text{ s}$. Todas as curvas foram registradas nas seguintes condições: $f = 60 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $a = 60 \text{ mV}$.

A curva registrada para testar o sistema em fluxo-batelada foi construída com adições crescentes de CBZ $10,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ variando de 333 a $1.180 \text{ nmol L}^{-1}$ em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ BR pH 4,5; 1,0 % FePC; $f = 60 \text{ s}^{-1}$; $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$; $a = 60 \text{ mV}$; $\Delta E_w = +0,6 \text{ a } +1,1 \text{ V}$.

Para avaliar a sensibilidade da curva analítica através da sua inclinação parâmetros como o limite de detecção LD e de quantificação LQ foram estimados (**Equação 1 e Equação 2**).

$$LD = 3,3 s_b / \hat{\beta}_1 \quad (1)$$

$$LQ = 10 s_b / \hat{\beta}_1 \quad (2)$$

S_b = desvio-padrão da média das 10 medidas do branco analítico;

$\hat{\beta}_1$ = inclinação da curva analítica expressa pelo coeficiente angular da equação da reta.

Neste estudo, valores de LD e LQ foram calculados conforme os critérios estabelecidos na IUPAC 1978, EURACHEM/CITAC, 2012 e Anvisa, 2017, com medidas do branco analítico em BR pH 7,0 para CBZ e para NAF em BR pH 4,5.

A precisão foi estimada em termos de repetitividade, calculada e expressa através do valor do coeficiente de variação. Foram registrados 10 voltamogramas por VOQ através de medidas sucessivas, com o objetivo de avaliar o comportamento de CBZ e NAF nas mesmas condições de operação, mesmo analista e mesma instrumentação, em uma única corrida analítica.

Para isto, os testes de repetitividade foram conduzidos separadamente para cada analito utilizando uma solução de CBZ e NAF $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e posteriores diluições diretamente na célula eletroquímica, contemplando três níveis de concentrações distintos (**Equação 3**).

$$CV = (DP/CMD) \times 100 \quad (3)$$

CV, coeficiente de variação; DP: desvio padrão do conjunto de medidas; CMD: concentração média determinada.

3.13 Estudo de recuperação e análises químicas

Sete amostras de suco 100 % naturais, quatro de laranjas e três de abacaxi foram adquiridas em supermercados de João Pessoa, no estado da Paraíba, Brasil, e foram analisadas sem qualquer etapa de pré-tratamento das amostras.

As amostras foram analisadas pelo seguinte procedimento de adição de padrão: quatro níveis de concentração de CBZ em tampão BR $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0 (0,0, 39,8, 69,5 e $108,8 \text{ nmol L}^{-1}$), e para CBZ e NAF tampão BR $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 (0,0; 74,40; 122,0; $172,0 \text{ nmol L}^{-1}$) foram adicionados à célula eletroquímica contendo 20,00 mL de tampão BR $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e 20,00 μL da amostra. Todas as medidas foram realizadas em triplicatas.

Uma equação de procedimento de adição de padrão foi estimada para cada amostra analisada e utilizada para determinar as concentrações de CBZ e NAF antes e depois das adições de padrão. Estas concentrações de CBZ e NAF foram então utilizadas para calcular os percentuais de recuperação.

3.14 Tratamento dos dados voltamétricos

Os dados obtidos por VOQ foram tratados usando suavização Savitzky and Golay *smooth* nível 2 e linha de base corrigida com a função *moving average*, empregando uma janela de potencial de 2 pontos, ambas disponíveis na versão 2.1.2 do *software* Nova, disponível no equipamento.

A função desse suavizador de curvas permite uma melhor definição dos dados voltamétricos. A partir dos dados suavizados, estes foram exportados para o *software* Origin® 8.5.0 para a obtenção dos gráficos, mostrados neste estudo.

As curvas analíticas obtidas neste estudo foram avaliadas pelo método de análise de variância – ANOVA (Barros Neto et al., 2010). Sendo assim, considerando que os erros seguem uma distribuição normal, foram estudadas a significância da regressão usando a razão da média quadrática da regressão pela média quadrática do resíduo (MQ_R/MQ_r). Desse modo, a partir do teste da hipótese nula, utilizou-se a razão do valor calculado para média quadrática da regressão e a média quadrática do resíduo (MQ_R/MQ_r) conforme o valor de F tabelado no nível de confiança desejado.

3.15 Descrição do sistema fluxo-batelada adaptado

Os equipamentos e componentes utilizados para determinação automatizada de CBZ estão relacionados descritos na **Figura 5A**.

- Uma bomba peristáltica;
- Tubos de bombeamento dos fluidos
- Uma câmara de mistura;
- Quatro válvulas solenoides de três vias;
- Um acionador de válvulas;
- Agitador magnético
- Potenciostato
- Um computador.
- Eletrodos de trabalho, referência e contra-eletrodo.

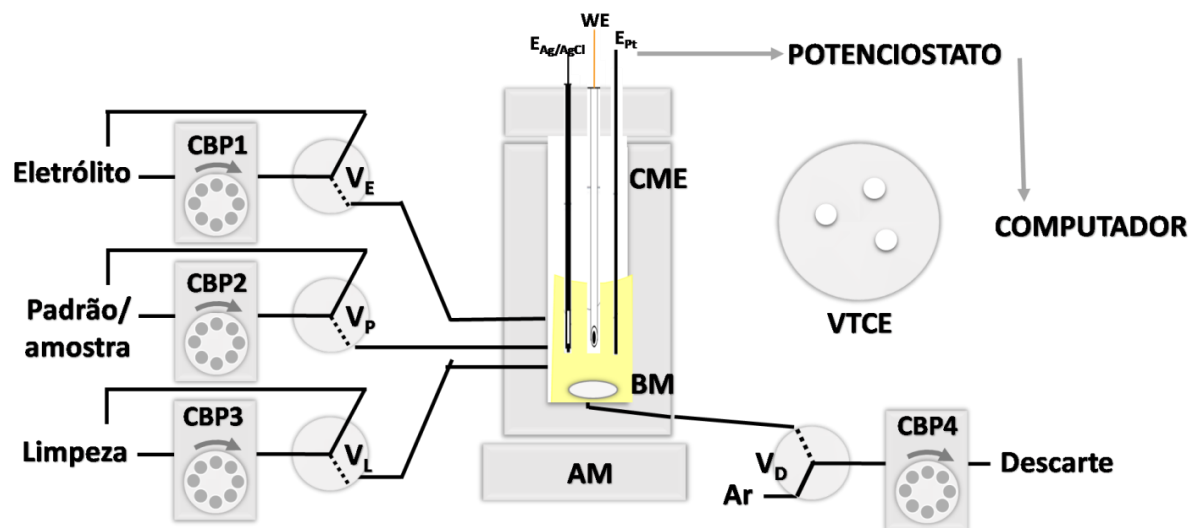


Figura 5 – Diagrama esquemático do sistema automático fluxo-batelada: **CBP1-4**: canais da bomba peristáltica; **V_E** (válvula do eletrólito); **V_P** (válvula das soluções-padrão); **V_L** (válvula de limpeza) e **V_D** (válvula de descarte); **CME** (câmara de mistura eletroquímica); **BM**: (barra magnética); **AM**: (agitador magnético); **VTCE**: (vista superior da tampa da câmara de mistura eletroquímica); **E_{Ag/AgCl}** (eletrodo de referência prata/cloreto de prata); **WE**: (eletrodo de trabalho); **E_{Pt}**: (fio de platina como contra eletrodo). Fonte: a autora.

O sistema fluxo-batelada foi composto por: uma bomba peristáltica Ismatec® modelo MCP Standard equipada com 8 canais, aliada a quatro válvulas solenoides de três vias da Cole Parmer® modelo EW-01540-13 e tubos de bombeamento de soluções em Teflon® e Tygon® empregados para propulsão e direcionamento dos fluidos na CME.

As válvulas V_E, V_P e V_L foram utilizadas para adição do eletrólito de suporte, dos padrões analíticos/amostra e solução de limpeza respectivamente na câmara de mistura. A válvula V_D foi empregada para descarte de soluções. Foi realizado um estudo do tempo de vazão das válvulas por meio de curvas de calibração construídas para correlacionar o volume do fluido que passa pelas válvulas em função do tempo de permanência de acionamento das válvulas. Para controlar o acionamento (abertura/fechamento) das válvulas solenoides, foi construído um acionador de válvulas baseado em um circuito integrado ULN2803.

A câmara de mistura eletroquímica foi confeccionada no Laboratório de Oficina Mecânica (LOM) da UFPB, em politetrafluoretileno, comercialmente conhecido como Teflon®, com volume interno de aproximadamente 5 mL (**Figura 6**).

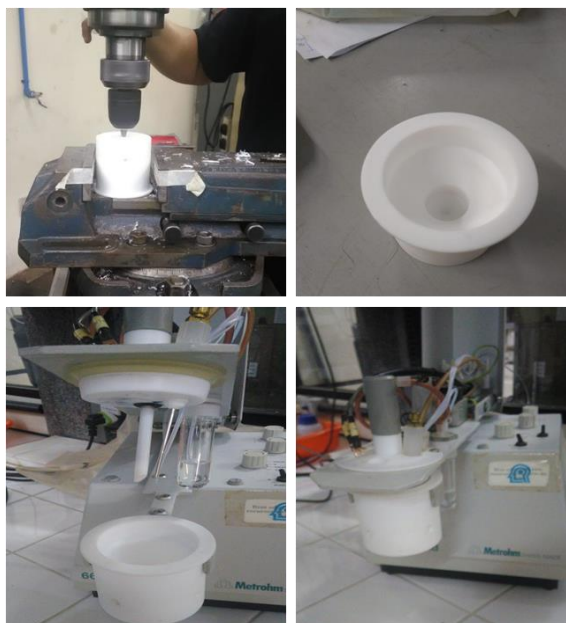


Figura 6 – Fotografia da confecção da câmara eletroquímica de mistura. Fonte: a autora.

Uma barra magnética de 5 mm foi colocada no interior da câmara de mistura para promover a homogeneização dos analitos com eletrólito suporte e, abaixo da câmara, um agitador magnético. Um sistema composto por três eletrodos, a saber, o eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de ferro como eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência prata/cloreto de prata e um fio de platina como eletrodo auxiliar foi imerso na câmara de mistura. O sistema foi conectado à instrumentação PGSTART[®] 302N potenciostato Metrohm e um computador para registro das medidas voltamétricas.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo da percentagem de FePC e escolha do eletrodo

Na etapa da escolha do sensor, seis eletrodos foram testados para fins de estudo comparativo, a saber: EPC, EPC-CoPC, EPC-CuPC, EPC-FePC, EPC-NiPC e EPC-ZnPC (**Figura 7A**), pode ser observado que CBZ apresenta resposta eletroativa em todas as superfícies eletródicas avaliadas, com registro de aumento de intensidade de corrente de pico nesta ordem: EPC, EPC-NiPC, EPC-CuPC, EPC-ZnPC, EPC-CoPC e EPC-FePC. No entanto, observa-se que a maior intensidade de corrente de pico ocorreu na superfície do EPC-FePC.

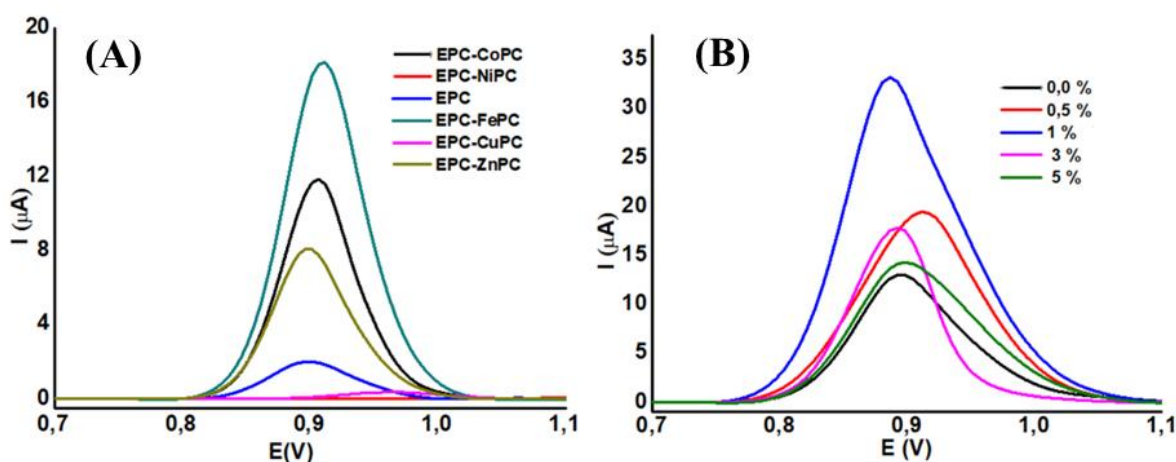


Figura 7 – Escolha do eletrodo de trabalho: (A) Voltamogramas de OQ de CBZ $24,95 \mu\text{mol L}^{-1}$ nas superfícies eletródicas em estudo; (B) Voltamogramas em diferentes percentagens de FePC; $f = 60 \text{ s}^{-1}$; $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$; $a = 60 \text{ mV}$; $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ tampão BR pH 4,5; $\Delta E_w = +0,7$ a $+1,1 \text{ V}$.

O centro metálico das ftalocianinas está associado a diferentes níveis de energia, que podem favorecer processos redox. As MPC que possuem centro metálico coordenados por Mn(II), Fe(II) e Co(II) necessitam de menor quantidade de energia para que haja a promoção de elétrons dos níveis de energia dos orbitais d , que se encontram entre os orbitais moleculares HOMO e LUMO da PC. Assim, esses centros metálicos são mais reativos, favorecendo as reações redox quando comparados às MPC coordenadas por Zn(II), Ni(II) ou Cu(II) (NAS et al., 2016; KURT et al., 2017).

Outro aspecto que contribui para a sensibilidade do sensor relaciona-se à percentagem da FePC na pasta, estudo apresentado na **Figura 7B** para variações de 0,0; 0,5; 1,0; 3,0 e 5,0 %.

Pode-se observar um ganho significativo de sinal para a percentagem de 1,0 % de FePC, que diminuiu quando comparada às adições de 3,0 e 5,0 %, devido ao aumento da resistência. Este estudo corrobora os resultados encontrados por [Abbas e coautores, 2015](#), que observaram o valor mínimo de 207,2 Ω para percentagem de 5,0 % FePC e 255,1 Ω para 7,0 %. Assim, a quantidade de 1,0 % de FePC foi escolhida para os estudos voltamétricos de CBZ, por favorecer a melhor transferência de elétrons ([Abbas et al., 2015](#); [Severo et al., 2024](#)).

4.2 Tratamento do eletrodo de trabalho EPC-FePC

Previamente às medidas voltamétricas de CBZ e NAF, foi realizado o tratamento no eletrodo de trabalho EPC-FePC. Foi realizado por VOQ, numa janela de potencial de 0,2 V à 1,2 V, 10 varreduras sucessivas em solução-tampão 0,10 mol L⁻¹ BR pH 4,5; 1,0 % EPC-FePC. Esse tratamento foi necessário, tendo em vista que a FePC apresenta sinais de oxidação na janela de trabalho utilizada. Após o tratamento do eletrodo, foi registrada medida do branco analítico, para garantir ausência de sinais voltamétricos no eletrodo modificado, bem como obter melhor linha de base, conforme **Figura 8**.

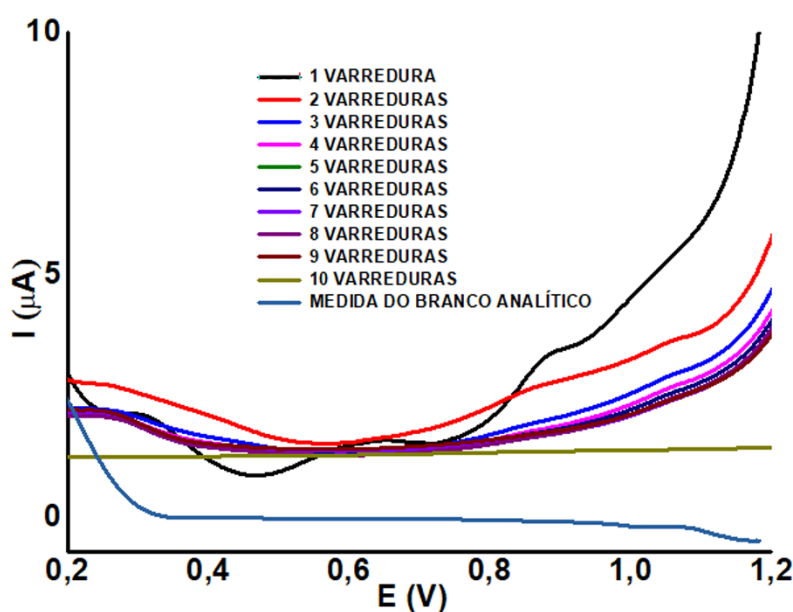


Figura 8 – Tratamento do eletrodo. Voltamogramas de OQ, varreduras sucessivas EPC-FePC, em 0,10 mol L⁻¹ BR pH 4,5, sobre 1,0 % EPC-FePC. Medida do branco analítico após 10 varreduras em eletrólito suporte; (a) = 60 mV; (ΔE_s) = 1,0 mV; f = 60 s⁻¹, com janela de potencial ΔE_w variando de +0,2 a +1,2 V.

4.3 Caracterização das pastas de carbono

As micrografias obtidas por MEV, apresentadas na **Figura 9**, evidenciaram morfologia irregular típica de eletrodos de pasta de carbono. A incorporação de MPc em cada mistura parece não provocar alterações texturais significativas quando comparado ao EPC. Da mesma forma, não é possível observar diferenças que comprovem a incorporação das MPc ao pó de grafite. No entanto, a interpretação dos resultados de fluorescência de raios-X gerados para a pasta de FePC, **Figura 10**, possibilitou a visualização da incorporação da ftalocianina na mistura, pela análise qualitativa gerada por EDS, que confirma a presença de ferro.

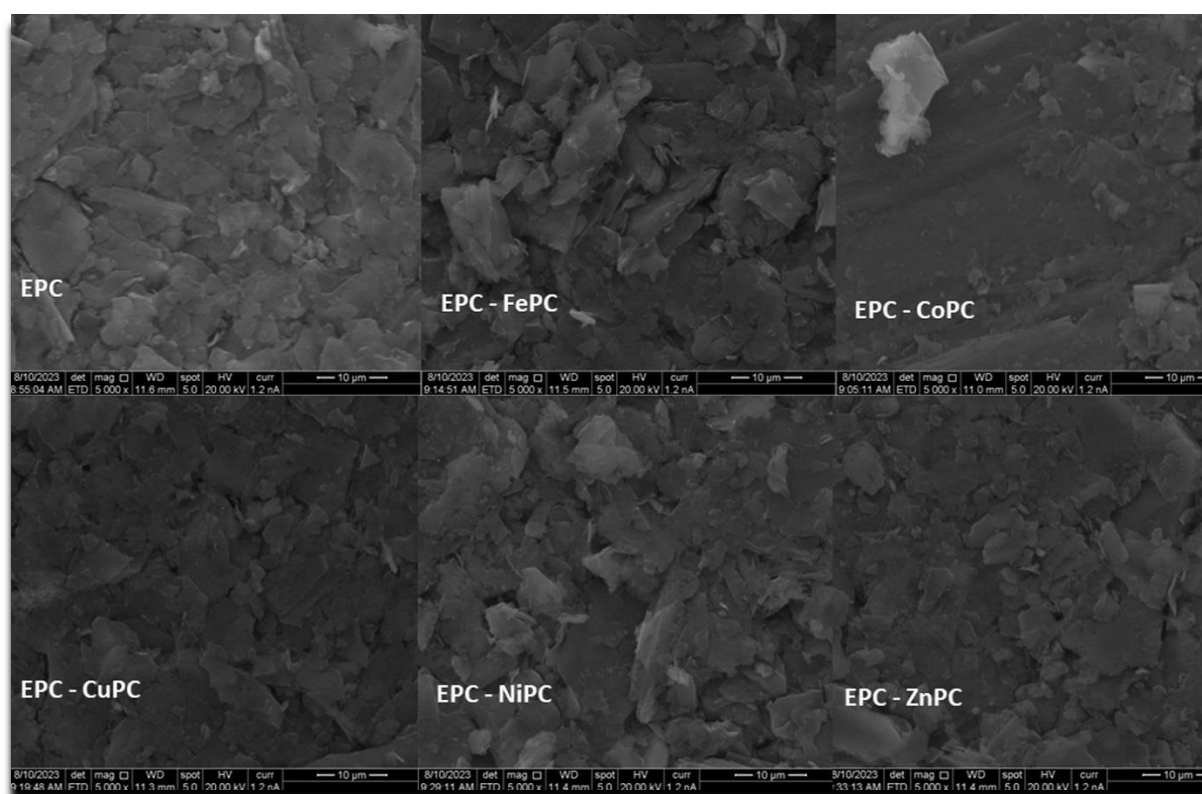


Figura 9 – Imagens obtidas por MEV: micrografias para as pastas EPC e EPC-MPc; ampliação de 5.000 x.

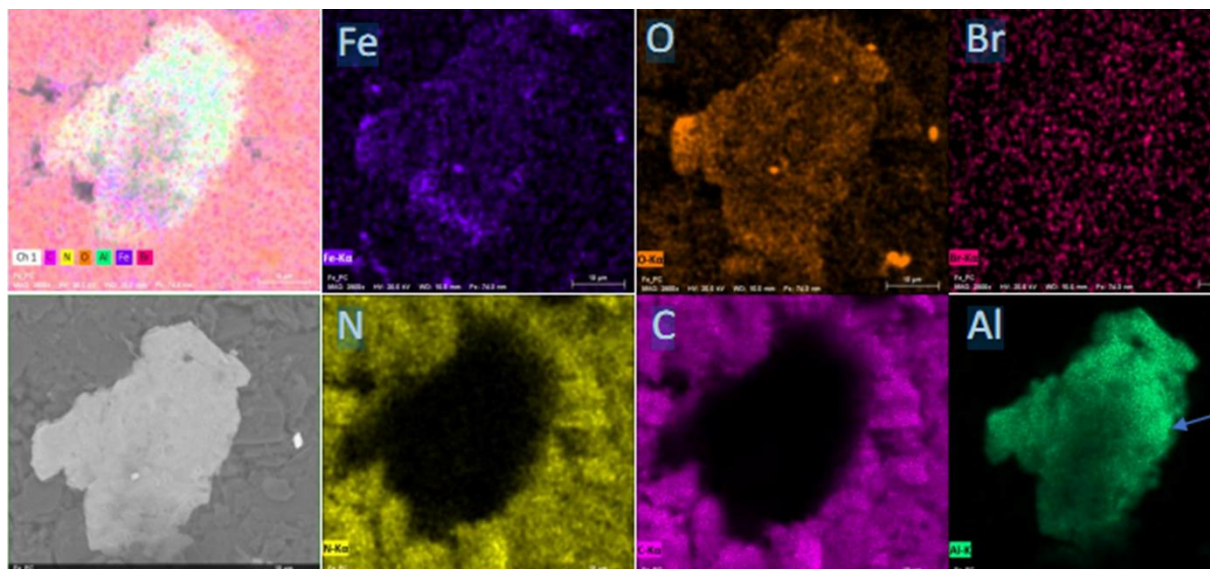


Figura 10 – Resultados de EDS.

4.4 Influência do pH nos estudos de cardendazim

A influência do pH nos estudos de oxidação de CBZ foi investigada em solução-tampão 0,10 mol L⁻¹ BR com variação de pH entre 1,80 a 10,0. Há uma mudança no potencial de pico (Ep) para potenciais menos positivos à medida que o pH aumenta, indicando que a oxidação do CBZ é dependente do pH (**Figura 11A**). O maior valor de intensidade de corrente de pico para a oxidação do CBZ ocorreu em pH 7,0.

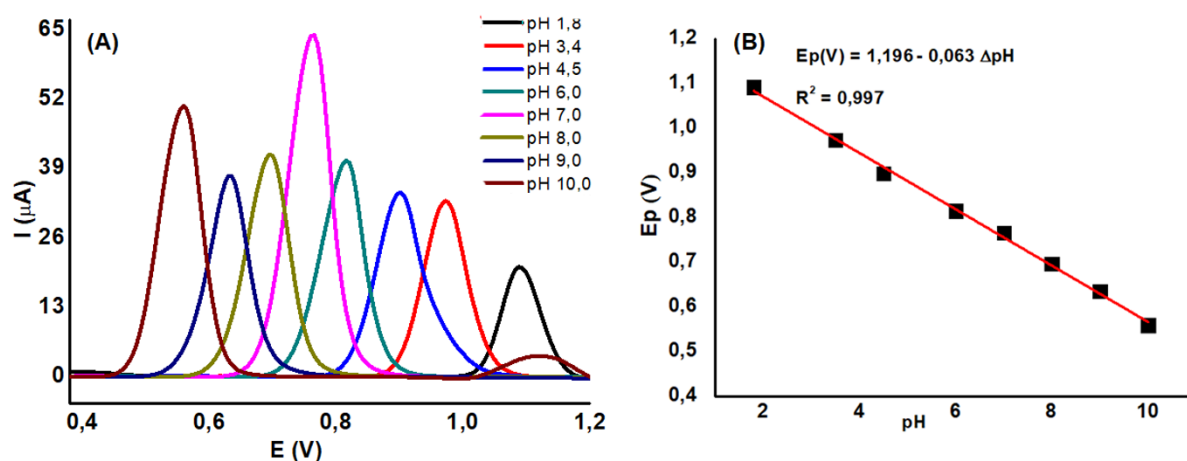


Figura 11 – (A) Voltamogramas de onda quadrada em EPC-FePC CBZ 49,75 μmol L⁻¹ em 0,10 mol L⁻¹ BR pH variando de 1,8 a 10,0. (B) Potencial de pico (Ep) versus curva de pH; $f = 60 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $a = 60 \text{ mV}$ e $\Delta E_w = +0,4 \text{ a } +1,2 \text{ V}$.

A inclinação da reta estimada a partir de E_p vs curva de pH (**Figura 11B**) corresponde a -63 mV, próxima ao valor teórico de $-0,059$ V da equação de Nernst, sugerindo que a reação de oxidação do CBZ envolve o mesmo número de prótons e elétrons (Gashua et al., 2023; Ilager et al., 2021; Maximiano et al., 2018; Bukkitgar et al., 2016). O número de prótons (m) foi calculado como 2,13, conforme a equação $\Delta E_p / \Delta pH = -2,303 m R T / n F$ (Zhang, et al., 2016). Portanto, dois prótons estão envolvidos na reação de oxidação de CBZ.

4.5 Estudos de velocidade de varredura para carbendazim

Os resultados obtidos do estudo de velocidade de varredura (**Figura 12A**), mostra a presença de sinais voltamétricos nas regiões anódica e catódica e a ausência de deslocamentos de potenciais de pico com o aumento da velocidade de varredura. Esses resultados indicam um processo redox reversível ou quase-reversível de CBZ no EPC-FePC, de acordo com Brett e Brett, 1993.

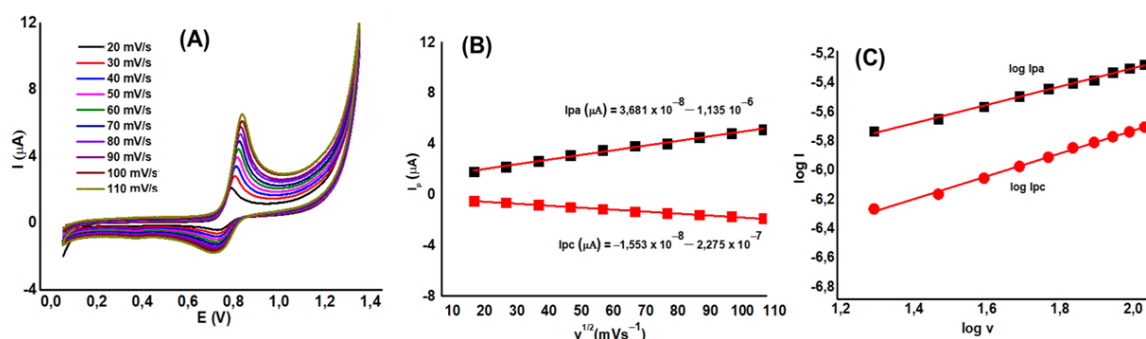


Figura 12 – (A) Voltamogramas cíclicos de varredura entre 20 mV/s a 110 mV/s; CBZ $0,25 \mu\text{mol L}^{-1}$; EPC-FePC $0,10 \text{mol L}^{-1}$ BR pH 7,0; (B) I_p vs $v^{1/2}$ (s^{-1}) $^{1/2}$; (C) Relação $\log v$ vs $\log (I_{pa}$ e $\log I_{pc})$. $\Delta E_w = +0,0$ a $+1,4$ V.

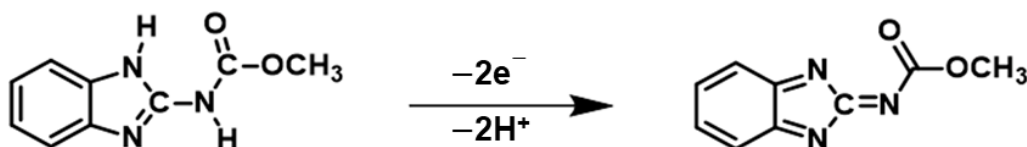
Ainda, sobre a (**Figura 12A**), CBZ apresentou um pico de oxidação em aproximadamente $E_{pa} \approx +0,74$ V e outro de redução $E_{pc} \approx -0,71$ V. O número de elétrons (n) foi estimado em 1,9 a partir da equação $E_{pa} - E_{pc} = 57/n$ (mV), onde E_{pa} e E_{pc} são os potenciais de pico anódico e catódico (Brett e Brett, 1993). O aumento da velocidade de varredura, não resultou em deslocamentos dos potenciais anódico e catódico, ou seja, o ΔE_p permaneceu praticamente constante. Desse modo, o potencial de pico independe da velocidade de varredura. Segundo a literatura, corresponde a um comportamento típico de processos reversíveis (Brett e Brett, 1993).

As correntes de pico anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}) estão linearmente relacionadas à raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), como mostrado na **(Figura 12B)**. As equações de regressão linear correspondentes são: $I_{pa} (\mu A) = 3,681 \times 10^{-8} - 1,135 \times 10^{-6} v^{1/2}$ ($R^2 = 0,993$) e $I_{pc} (\mu A) = -1,553 \times 10^{-8} - 2,275 \times 10^{-7} v^{1/2}$ ($R^2 = 0,993$). Esse comportamento indica que a reação redox do CBZ no EPC-FePC é predominantemente controlada por difusão (Liu, et al., 2022; Razzino, et al. 2015). Por outro lado, embora as reações químicas sob a superfície de EPC-FePC durante a oxidação do CBZ estejam ocorrendo por meio de processo difusional, não se descarta a possibilidade de ocorrência de reações de natureza adsortiva (Agyeman, et al., 2017; Luo, et al. 2013; Xie, et al. 2019).

Assim, no gráfico da **(Figura 12C)**, que relaciona as grandezas $\log I_p$ vs $\log v$, pode-se observar linearidade, com coeficientes angulares de 0,62 e 0,78, dados por: $\log I_{pa} = 0,628 \log v - 6,581$ ($R^2 = 0,995$) e $\log I_{pc} = 0,782 \log v - 7,318$ ($R^2 = 0,996$). Segundo a literatura, para valores de coeficientes angulares entre de 0,5 a 1,0, as reações são governadas por adsorção e difusão de moléculas (Agyeman, et al., 2017; Hashemi, et al., 2019). Portanto, a reação redox do CBZ no EPC-FePC é predominantemente controlada por difusão, e adsorção do analito na superfície do eletrodo.

4.6 Mecanismo de oxidação de carbendazim

Com base nos estudos descritos nos itens 4.4 e 4.5, a reação de oxidação de CBZ em EPC-FePC envolve dois elétrons e dois prótons ($2e^-/2H^+$). Um mecanismo provável para esta reação está apresentado no **Esquema 1**, onde está de acordo com os mecanismos propostos, por (Özcan et al., 2021; Silva et al., 2024).



Esquema 1 – Provável mecanismo de reação de oxidação de CBZ em EPC-FePC. Fonte: a autora.

4.7 Estudo de parâmetros de voltametria de onda quadrada para carbendazim

Os resultados obtidos para o estudo da amplitude de pulso **(Figura 13A)** evidenciam um ganho de sensibilidade analítica para valores de amplitudes até 60 mV. Para valores acima de 60 mV, houve diminuição da corrente de pico e alargamento de pico. Valores de amplitudes

de aplicação dos pulsos de potencial maiores que 60 mV provocam uma mudança na largura de pico a meia- altura ($\Delta E_p/2$), influenciando a resposta voltamétrica (Lovric' et al., 1987). Assim, a amplitude de 60 mV foi escolhida para seguir com os estudos quantitativos de CBZ em EPC-FePC.

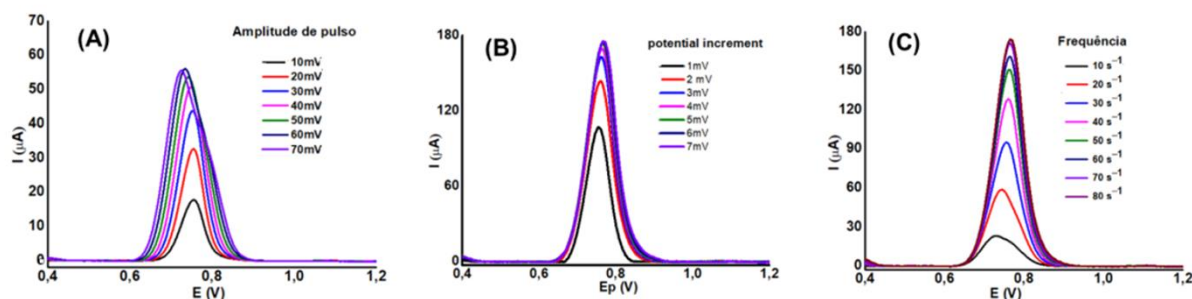


Figura 13 – Otimização dos parâmetros de VOQ na presença de CBZ $49,75 \mu mol L^{-1}$, $0,10 mol L^{-1}$ BR pH 7,0. (A) Estudo de amplitude de pulso de 10 a 70 mV; (B) Incremento potencial de 1 a 7 mV; (C) Frequência variando de 10 a 80 s^{-1} e $\Delta E_w = +0,4$ a $+1,2$ V.

Fixada a amplitude de pulso, o incremento de potencial (ΔE_s) foi avaliado numa faixa de 1 a 7 mV. O resultado desse estudo está detalhado na **Figura 13B**. A melhor corrente de pico, referente à variação de ΔE_s foi observada em 6 mV. A partir de desse valor, a intensidade de corrente de pico permaneceu constante. Portanto, 6 mV foi o incremento escolhido.

Com amplitude e incremento fixo, avaliou-se a frequência no intervalo de 10 a 80 s^{-1} . Na **Figura 13C** estão apresentados os resultados que evidenciam a melhor resposta analítica para CBZ entre 70 a 80 s^{-1} . No entanto, a frequência de 60 s^{-1} foi escolhida para os estudos subsequentes, visto que não se observou diferença significativa de ganho de corrente de pico para valores de frequência acima de 70 s^{-1} .

4.8 Estudo do efeito de memória para carbendazim

O resultado do estudo do efeito de memória do eletrodo EPC-FePC para a avaliação da repetitividade das medidas durante a determinação de CBZ, pode ser analisado nos voltamogramas apresentados na (**Figura 14A**), registrados para soluções de CBZ $59,64 nmol L^{-1}$ e $249,37 nmol L^{-1}$, sucessivamente, com procedimento simples de lavagem do eletrodo entre cada medida.

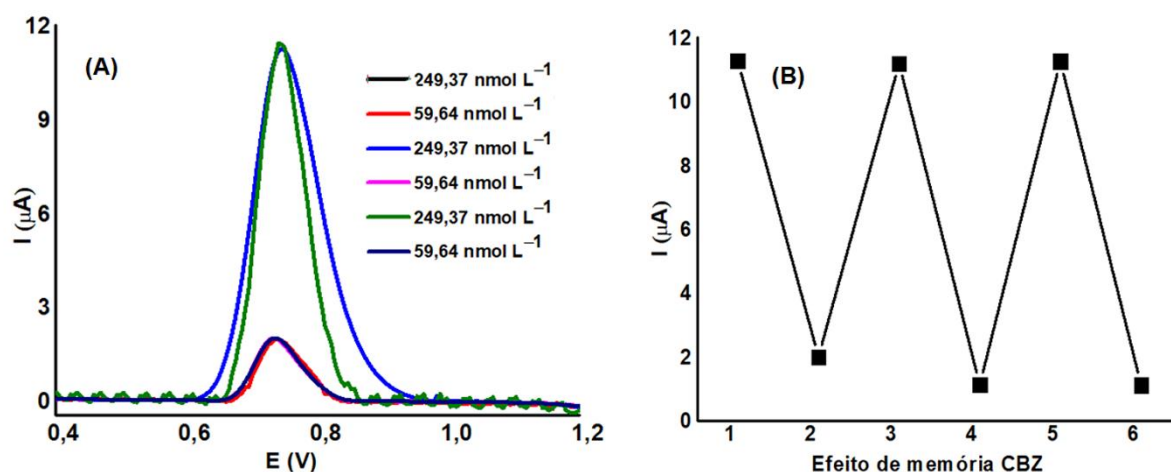


Figura 14 – Estudo do efeito de memória na presença de CBZ 59,64 e 249,37 nmol L⁻¹ em BR 0,10 mol L⁻¹ pH 7,0. (A) voltamogramas de OQ; (B) (I_p) versus número de repetições; $f = 60 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $a = 60 \text{ mV}$ e $\Delta E_w = +0,4$ a $+1,2 \text{ V}$.

Na (Figura 14B), das três medidas independentes realizadas para cada nível de concentração, o eletrodo não reteve informações entre as medidas, demonstrando regeneração estável e rápida de sua superfície. Portanto, o eletrodo fabricado possibilita medidas reprodutíveis.

4.9 Curva analítica de carbendazim em EPC-FePC

A curva analítica foi construída em triplicatas usando adições crescentes de uma solução padrão de CBZ 10,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de modo que a concentração do analito variasse entre 9,99 a 118,57 nmol L⁻¹ na célula eletroquímica, como apresentado nos voltamogramas de onda quadrada na (Figura 15A). Uma relação linear entre a corrente de pico (I_p) e a concentração de CBZ foi alcançada pela curva analítica (Figura 15B), resultando na seguinte equação de regressão linear: $I_p \text{ CBZ } (\mu A) = 33,873 \text{ CCBZ} - 4,509 \times 10^{-8}$ ($R^2 = 0,9985$), ($n = 12$), com LD = $4,304 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ e LQ = $13,04 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$.

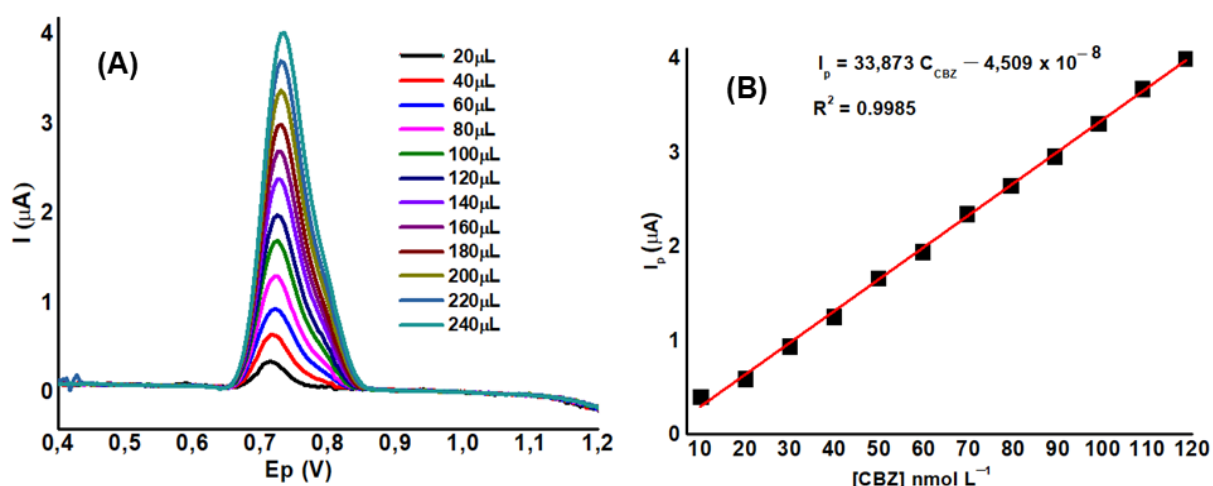


Figura 15 – (A) voltamogramas de OQ CBZ; (B) Curva analítica de adições crescentes de solução CBZ 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$; 0,10 mol L^{-1} BR pH 7,0; 1,0 % FePC; $f = 60 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $a = 60 \text{ mV}$ e $\Delta E_w = +0,4$ a $+1,2 \text{ V}$.

De acordo com os resultados da ANOVA, **Tabela 5**, estimados com nível de confiança de 95 %, a regressão foi significativa, $F_{\text{calculado}} = 4.864,400 > F_{\text{crítico}} = 8,992 \times 10^{-15}$, para o modelo linear na faixa da concentração avaliada (9,99 a 118,57 nmol L^{-1} de CBZ). A análise de variância evidenciou significância de regressão, sem evidência de falta de ajuste para o modelo de regressão linear.

Tabela 5 – Resultados da ANOVA para a curva analítica CBZ com nível de confiança de 95 %.

ANOVA	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Razão estatística(F Cal)	F crítico
Regressão	$1,597 \times 10^{-11}$	1	$1,597 \times 10^{-11}$	4864,40	$8,992 \times 10^{-15}$
Erro puro	$3,284 \times 10^{-14}$	10	$3,284 \times 10^{-15}$		
Total	$1,601 \times 10^{-11}$	11			

4.10 Estimativa de precisão para carbendazim em EPC-FePC

Neste estudo, a estimativa da precisão do método foi realizada através de medidas de repetitividade, nas mesmas condições de operação (equipamento, analista, reagentes, dia e

mesmas condições ambientais) em pequeno espaço de tempo. Os resultados foram expressos em termos de valores de coeficiente de variação segundo [Eurachem/Citac, 2012](#); [Anvisa, 2017](#)), apresentados na **Tabela 6**. Foram realizadas 10 medidas sucessivas em triplicatas de diferentes concentrações de CBZ, durante três semanas consecutivas. O método proposto foi considerado preciso por apresentar valores satisfatórios de CV abaixo de 1,0 %, em conformidade com a literatura, para a análise de resíduos de pesticidas, consideram-se aceitáveis valores de CV (≤ 20 %) ([Valera-Tarifa et al., 2020](#)).

Tabela 6 – Resultado do estudo da precisão do método desenvolvido CBZ sob EPC-FePC

C/Inic (mol L ⁻¹)	Vol/padrão (mL)	Vol/cél (mL)	C/Célula (mol L ⁻¹)	Média i (μA) (3 semanas)	CV (%)
1,00 x 10 ⁻⁵	2,000 x 10 ⁻⁵	0,02002	9,99 x 10 ⁻⁹	3,97 x1 0 ⁻⁷	0,16
1,00 x 10 ⁻⁵	4,000 x 10 ⁻⁵	0,02004	2,00 x 10 ⁻⁸	5,96 x 10 ⁻⁷	0,24
1,00 x 10 ⁻⁵	6,000 x 10 ⁻⁵	0,02006	2,99 x 10 ⁻⁸	9,37 x 10 ⁻⁷	0,21
1,00 x 10 ⁻⁵	8,000 x 10 ⁻⁵	0,02008	3,98 x 10 ⁻⁸	1,25 x 10 ⁻⁶	0,55
1,00 x 10 ⁻⁵	1,000 x 10 ⁻⁴	0,0201	4,98 x 10 ⁻⁸	1,66 x 10 ⁻⁶	0,64
1,00 x 10 ⁻⁵	1,200 x10 ⁻⁴	0,02012	5,96 x 10 ⁻⁸	1,94 x 10 ⁻⁶	0,22
1,00 x 10 ⁻⁵	1,400 x 10 ⁻⁴	0,02014	6,95 x 10 ⁻⁸	2,35 x 10 ⁻⁶	0,50
1,00 x 10 ⁻⁵	1,600 x 10 ⁻⁴	0,02016	7,94 x 10 ⁻⁸	2,59 x10 ⁻⁶	0,14
1,00 x 10 ⁻⁵	1,800 x 10 ⁻⁴	0,02018	8,92 x 10 ⁻⁸	2,95 x 10 ⁻⁶	0,42
1,00 x 10 ⁻⁵	2,000 x 10 ⁻⁴	0,0202	9,90 x 10 ⁻⁸	3,29 x 10 ⁻⁶	0,38
Média CV (%)					0,35

C/Inic: concentração inicial; **Vol/padrão:** volume adicionado; **Vol/Cél:** volume na célula; **C/Cél:** concentração na célula

4.11 Avaliação da exatidão para carbendazim em EPC-FePC

O estudo de recuperação das amostras de suco comercial de laranja e abacaxi para CBZ, em solução tampão BR pH 7,0, resultou em percentuais de recuperações de 99,6 a 105,2 %, com CV inferior a 2,0 %, **Tabela 7**. Os valores de CBZ encontrados nas amostras variaram de

1,5 a 4,9 nmol L⁻¹ (0,0015 e 0,0049 µmol L⁻¹), significativamente abaixo dos limites permitidos pela Anvisa para suco de laranja (26 µmol L⁻¹) e abacaxi (2,6 µmol L⁻¹). Desse modo, o método analítico proposto é sensível e pode ser aplicado com sucesso para determinar CBZ em sucos de laranja e abacaxi. Os valores de recuperação encontrados estão na faixa de 70 a 120 %, considerados aceitáveis para a análise de resíduos de pesticidas em alimentos ([Valera-Tarifa et al., 2020](#)).

Tabela 7 – Valores médios das recuperações de CBZ nas amostras de suco de laranja e abacaxi usando o método proposto.

Amostras	Concentração (nmol L ⁻¹)		Recuperado (%)	Média da recuperação ± CV* (%)
	Adiciona do	Encontrado ± CV*		
Laranja 1	–	3,3 ± 1,2	–	–
	39,8	43,5 ± 0,4	101,0 ± 1,1	100,9 ± 1,8
	69,5	74,1 ± 1,7	101,8 ± 2,4	
	108,8	112,3 ± 2,2	100,1 ± 2,1	
Laranja 2	–	1,5 ± 0,9	–	–
	39,8	44,1 ± 0,5	107,0 ± 1,8	104,3 ± 1,2
	69,5	74,0 ± 1,2	104,3 ± 0,5	
	108,8	111,9 ± 1,0	101,5 ± 0,9	
Laranja 3	–	4,9 ± 0,9	–	–
	39,8	48,5 ± 0,5	109,3 ± 1,4	105,2 ± 1,3
	69,5	81,4 ± 1,1	110,0 ± 1,6	
	108,8	109,9 ± 0,9	96,1 ± 0,8	
Laranja 4	–	3,0 ± 0,2	–	–
	39,8	45,0 ± 0,3	105,5 ± 0,9	99,0 ± 2,7
	69,5	73,9 ± 4,3	102,1 ± 6,2	
	108,8	109,8 ± 1,5	98,2 ± 1,0	
Abacaxi 1	–	1,68 ± 0,5	–	–
	39,8	44,0 ± 0,4	106,3 ± 1,1	103,0 ± 2,2
	69,5	74,1 ± 3,3	104,2 ± 4,7	
	108,8	108,9 ± 1,1	98,6 ± 0,9	
Abacaxi 2	–	3,5 ± 0,2	–	–
	39,8	46,8 ± 1,6	108,7 ± 4,0	99,6 ± 2,5
	69,5	73,3 ± 2,4	100,4 ± 3,5	
	108,8	101,0 ± 0,3	89,6 ± 0,2	

	–	$4,8 \pm 0,2$	–	–
	39,8	$48,9 \pm 0,6$	$110,7 \pm 1,6$	
Abacaxi 3	69,5	$77,1 \pm 0,4$	$103,9 \pm 0,1$	$103,5 \pm 0,6$
	108,8	$109,2 \pm 0,1$	$95,9 \pm 0,1$	
Média CV				
(%)				1,7

*CV = Coeficiente de variação (n=3).

4.12 Hidrólise alcalina do carbaril

Na (Figura 16), está o resultado do ensaio sobre a hidrólise alcalina de CAR para NAF. Em superfície de EPC-FePC, o CAR não apresentou pico de oxidação. No entanto, seu produto de hidrólise NAF foi sensível ao EPC-FePC. A hidrólise de CAR a NAF foi confirmada ao adicionar uma alíquota de 40 μL de NAF 29,9 nmol L^{-1} onde se observou um aumento na corrente de pico no mesmo potencial de oxidação de NAF observado para a hidrólise.

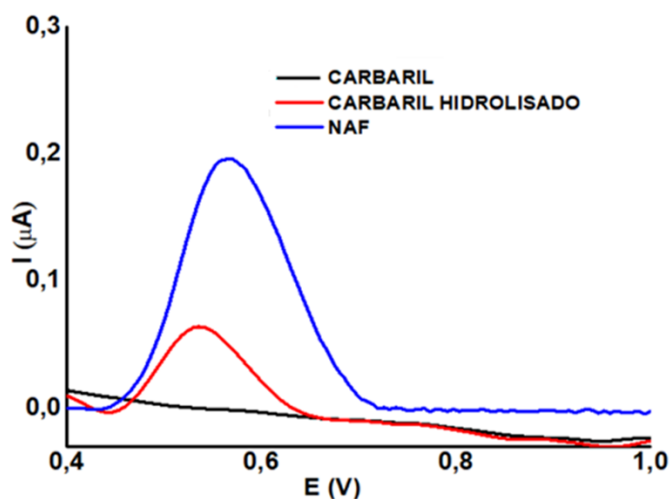


Figura 16 – Hidrólise básica de carbaril. Voltamogramas de OQ registrados após hidrólise em 0,10 mol L^{-1} BR pH 4,5 em EPC-FePC, ΔE_w = de +0,4 a +1,0 V.

4.13 Perfil voltamétrico de 1-naftol e estudo de velocidade de varredura

O perfil voltamétrico de NAF foi avaliado por meio do estudo de velocidade de varredura de potencial por CV. Na (Figura 17) não foi observado presença de picos catódicos durante as três varreduras sucessivas, apenas um pico de oxidação na região anódica, em aproximadamente $E_{pa} \approx +0,54$ V. Segundo a literatura, trata-se de perfil característico de reação redox irreversível (Brett e Brett et al., 1993).

Na (Figura 17B), o aumento da velocidade de varredura resultou em deslocamento dos potenciais anódico e catódico, ou seja, ao variar a velocidade de varredura de potencial entre 10 a 60 mV, ocorre a diminuição da intensidade da corrente de pico e o deslocamento de potencial característico de processo adsorptivo (Brett e Brett et al., 1993).

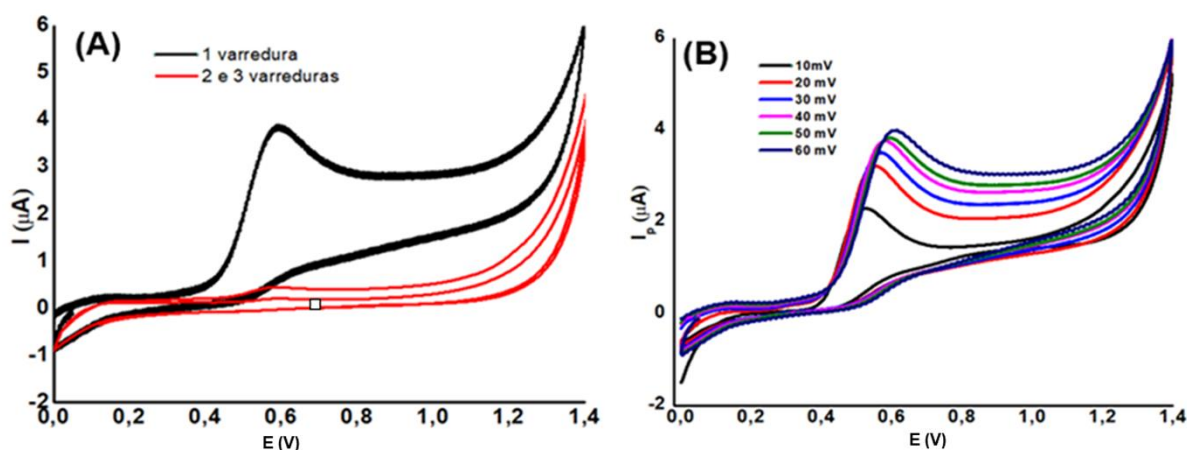


Figura 17 – (A) Voltamogramas cíclicos de NAF 243,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ EPC-FePC 1,0 %, 0,10 mol BR L^{-1} pH 4,5; (A) Perfil voltamétrico de NAF; (B) Estudo de velocidade de varredura, $\Delta E_w = +0,0$ a $+1,4$ V.

4.14 Escolha do eletrodo e da percentagem de FePC para NAF

A oxidação de NAF foi estudada sobre EPC não modificado e modificado com diferentes ftalocianinas (Cu, Co, Fe, Ni e Zn), como mostrado na (Figura 18). A melhor intensidade de corrente em relação a oxidação de NAF foi observada em EPC-FePC quando comparado com os demais eletrodos.

EPC-FePC foi o eletrodo escolhido para prosseguir os estudos de NAF. A diferença de respostas eletroquímicas do NAF nas MPC obedece a mesma justificativa do comportamento da oxidação de CBZ em EPC-FePC. As MPC que possuem centro metálico coordenados por Mn(II), Fe(II) e Co(II) são mais reativos, quando comparados às MPC coordenadas por Zn(II), Ni(II) ou Cu(II), (NAS et al., 2016; KURT et al., 2017).

Um estudo para investigar a melhor percentagem de FePC na pasta de carbono foi realizado. Na **(Figura 18B)**, é possível observar que as percentagens de 0,5 e 1,0 % foram as que apresentaram excelentes sensibilidade analítica em termos de ganho de corrente de pico. Em 3,0 %, houve decréscimo de corrente, pelo aumento da resistência do eletrodo, o mesmo comportamento observado para os estudos da percentagem de FePC para CBZ e os resultados encontrados por [Abbas e coautores, 2015](#). O FePC catalisa os processos de eletro-oxidação de compostos orgânicos, atuando como mediador redox ([Maximiano et al., 2018](#); [Sant'Anna et al., 2020](#); [Severo et al., 2024](#)). Portanto, 1,0 % de FePC foi escolhido para modificação do sensor por apresentar uma melhor resolução do pico, bem como menor alargamento de pico.

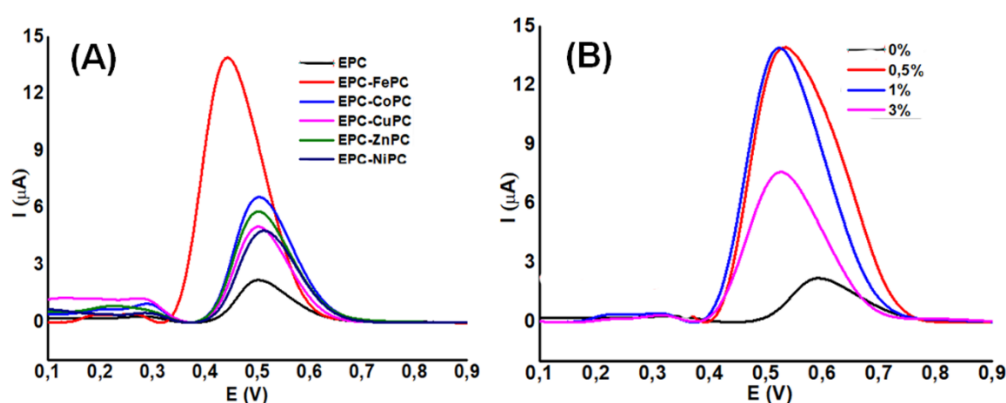


Figura 18 – Escolha do eletrodo de trabalho (A) Voltamogramas de OQ de NAF 476,2 $\mu mol L^{-1}$ em 0,10 mol L^{-1} BR pH 4,5 para os eletrodos estudados; (B) Voltamogramas de onda quadrada registrados para diferentes % de FePC em EPC-FePC $\Delta E_W = de +0,1 a +0,9V$.

4.15 Influência do pH para 1-naftol

A influência do pH do eletrólito de suporte foi investigada, **(Figura 19)**. Os potenciais de pico anódico Epa de NAF se deslocou para valores de potenciais menos positivo com o aumento do valor do pH, indicando que prótons participaram da reação eletroquímica e sugere que a reação de oxidação de NAF envolve o mesmo número de prótons e elétrons ([Gashua et al., 2023](#); [Ilager et al., 2021](#); [Maximiano et al., 2018](#); [Bukkitgar et al., 2016](#)). A maior corrente de pico foi observada em pH BR 4,5.

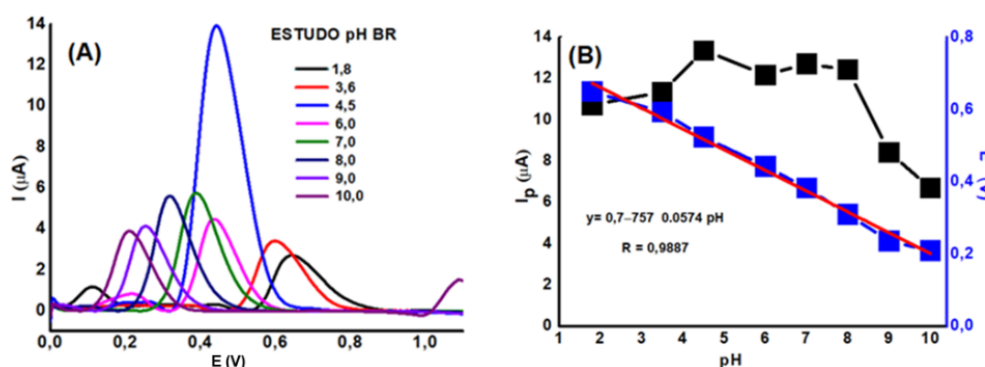
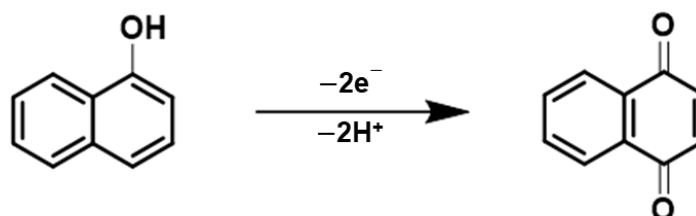


Figura 19 – (A) Voltamogramas de OQ para o estudo de pH em EPC-FePC, obtidas usando $476,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ de NAF; $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ BR pH 4,5 variando de 1,8 a 10,0. (B) I_p vs pH; E_p vs pH e $f = 20 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 1 \text{ mV}$, $a = 30 \text{ mV}$ e $\Delta E_w = \text{de } 0,0 \text{ a } +1,0 \text{ V}$.

Na **Figura 19B**, o estudo de pH evidencia que ocorre uma dependência linear E_p vs pH, $E_p = 0,775 - 0,0574 \text{ pH}$ $R^2 = 0,9887$. A inclinação estimada a partir do E_p vs curva de pH, onde o valor obtido foi igual a $-0,057 \text{ V}$, próximo ao valor teórico de $-0,059 \text{ V}$ da equação de Nernst. O número de prótons (m) foi calculado como 1,93 usando a equação $\Delta E_p / \Delta \text{pH} = -2,303 m RT/nF$ (Zhang et al., 2016).

De acordo com Bard e Faulkner, este valor indica que a reação de oxidação de NAF em EPC-FePC envolve dois prótons e dois elétrons ($2\text{H}^+/2\text{e}^-$). O mesmo resultado foi encontrado por (Brocenschi et al., 2017). Um provável mecanismo é apresentado no **Esquema 2**, o qual também foi proposto por, (Enache et al., 2011).



Esquema 2 – Provável reação de oxidação de NAF em CPE-FePC. Fonte: a autora.

4.16 Otimização de parâmetros de voltametria de onda quadrada para 1-naftol

Uma variação na amplitude de 10 a 70 mV foi realizada. O resultado no aumento da amplitude de pulsos de potenciais pode ser observado na (**Figura 20**). Do estudo, a melhor amplitude foi entre 60 e 70 mV. A amplitude de 60 mV foi escolhida por não apresentar diferenças significativas em termos

de ganho de corrente de pico e deslocamento de potencial, quando comparada com a amplitude de 70 mV.

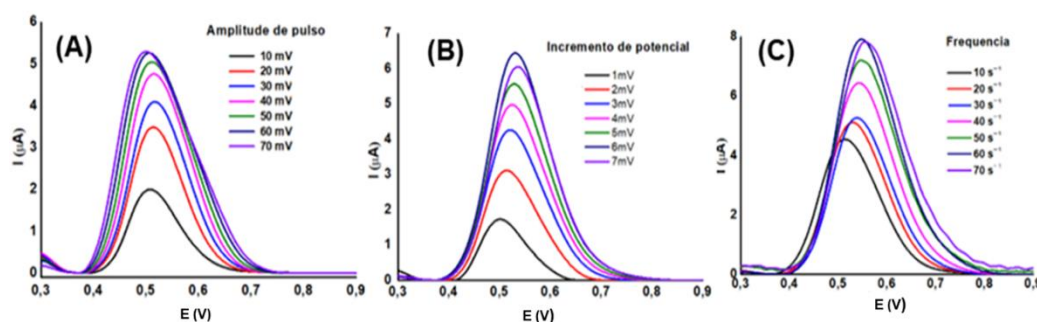


Figura 20 – Otimização dos parâmetros de VOQ na presença de NAF $0,75 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ BR pH 4,5. (A) Voltamogramas de OQ amplitude de pulso de 10 a 70 mV; (B) incremento potencial de 1 a 7 mV; (C) frequência variando de 10 a 70 s^{-1} e ΔE_w = de 0,3 a +0,9 V.

Para o estudo do incremento de potencial, uma faixa de 1 a 7 mV foi avaliada. De acordo, com a (**Figura 20B**), a maior corrente de pico referente ao aumento de incremento foi observada em 6 mV. Deste modo, este foi o incremento de potencial escolhido.

Ao provocar uma variação na frequência mantendo parâmetros fixos de amplitude e incremento pode se obter um maior desempenho da técnica de VOQ (Costa et al., 2017; Souza et al., 2003). Ao variar a frequência de 10 a 70 s^{-1} , (**Figura 20C**), é possível observar que a melhor frequência foi a de 60 s^{-1} , sendo, portanto, a frequência escolhida. Resumo dos parâmetros de VOQ escolhidos: amplitude de pulso 60 mV; incremento de potencial 6 mV e frequência de 60 s^{-1} .

4.17 Estimativa da sensibilidade e precisão do método para 1-naftol

Voltamogramas de onda quadrada foram registrados em triplicatas sob superfície de EPC-FePC, mostrados na (**Figura 21**).

Uma relação linear entre a corrente de pico (I_p) e a concentração de NAF foi alcançada na curva analítica, (**Figura 21B**), onde foi obtido $I_p \text{ NAF } (\mu\text{A}) = 10,86 C_{\text{NAF}} - 1,1547 \times 10^{-7}$ ($R^2 = 0,99687$ ($n = 9$)). Os limites de detecção $LD = 0,14 \text{ nmol L}^{-1}$ e de quantificação $LQ = 0,43 \text{ nmol L}^{-1}$ foram estimados usando as orientações descritas no **item 3.12**.

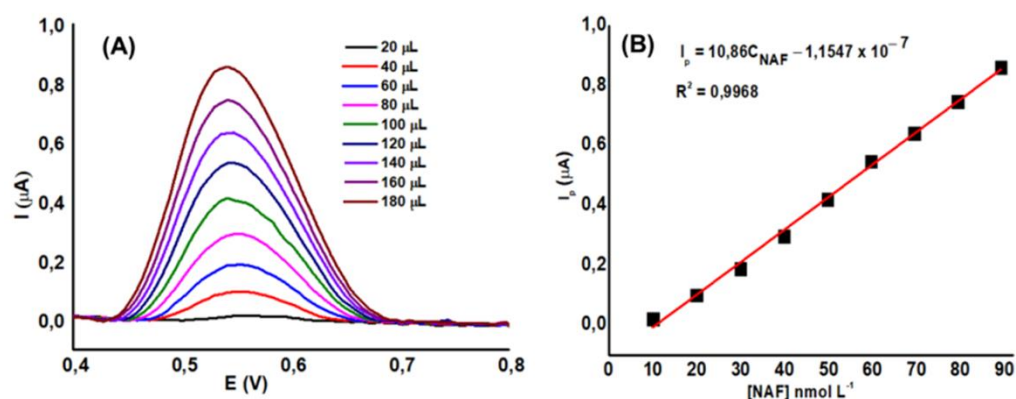


Figura 21 – (A) Voltamogramas de OQ (B) Curva analítica medições em triplicadas de solução padrão de 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de NAF variando de 9,99 nmol a 89,10 nmol L^{-1} ; EPC-FePC; 0,10 mol L^{-1} BR pH 4,5; $f = 60 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $a = 60 \text{ mV}$, $\Delta E_w = +0,4 \text{ a } +0,8 \text{ V}$.

De acordo com os resultados da ANOVA, **Tabela 8**, estimados com nível de confiança de 95 %, a regressão foi significativa, $F_{\text{calculado}} = 1817,216 > F_{\text{crítico}} = 1,020 \times 10^{-9}$, para o modelo linear na faixa da concentração avaliada (9,99 nmol a 89,10 nmol L^{-1} de NAF). A análise de variância evidenciou significância de regressão, sem indicação de falta de ajuste para o modelo de regressão.

Tabela 8 – Resultados da análise de variância para a curva analítica 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ NAF na faixa linear de 9,99 nmol a 89,10 nmol L^{-1} .

ANOVA	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Razão estatística F calculado	F (Tabelado)
Regressão	$6,931 \times 10^{-13}$	1	$6,931 \times 10^{-13}$	1817,216	$1,020 \times 10^{-9}$
Erro puro	$2,670 \times 10^{-15}$	7	$3,814 \times 10^{-16}$		
Total	$6,958 \times 10^{-13}$	8			

Os estudos da precisão foram baseados nas normas da [Anvisa, \(2017\)](#), [IUPAC, 1978](#) e [EURACHEM/CITAC](#), visando a estimativa da precisão em termos de repetitividade e reprodutibilidade.

Nesse estudo, o critério de avaliação, seguindo recomendações desses órgãos, foi realizado pela análise dos coeficientes de variação (CV), obtidos através das médias das intensidades de correntes medidas, realizadas em intervalos entre dias, mesma instrumentação e mesmo analista.

Na **Tabela 9** pode ser verificada a concordância dos resultados encontrados com base nos valores de CV, compreendidos entre 0,01 e 1,71. Assim, o método demonstra precisão e reprodutibilidade do sensor entre as medidas voltamétricas.

Tabela 9 – Estudo da precisão do método para NAF sob EPC-FePC.

C/Inic (mol L⁻¹)	Vol/padrão (mL)	Vol/cél (mL)	C/Célula (mol L⁻¹)	Média i (μA) 3 semanas	CV (%)
1,00 x 10 ⁻⁵	2,000 x 10 ⁻⁵	0,02002	9,990 x 10 ⁻⁸	2,025 x 10 ⁻⁸	1,71
1,00 x 10 ⁻⁵	4,000 x 10 ⁻⁵	0,02004	1,996 x 10 ⁻⁷	1,07 x 10 ⁻⁷	0,01
1,00 x 10 ⁻⁵	6,000 x 10 ⁻⁵	0,02006	2,991x 10 ⁻⁷	1,82 x 10 ⁻⁷	0,05
1,00 x 10 ⁻⁵	8,000 x 10 ⁻⁵	0,02008	3,984 x 10 ⁻⁷	2,98 x 10 ⁻⁷	0,41
1,00 x 10 ⁻⁵	1,000 x 10 ⁻⁴	0,0201	4,975 x 10 ⁻⁷	4,21 x 10 ⁻⁷	0,51
1,00 x 10 ⁻⁵	1,200 x 10 ⁻⁴	0,02012	5,964 x 10 ⁻⁷	5,63 x 10 ⁻⁷	0,14
1,00 x 10 ⁻⁵	1,400 x 10 ⁻⁴	0,02014	6,951 x 10 ⁻⁷	6,38 x 10 ⁻⁷	0,21
1,00 x 10 ⁻⁵	1,600 x 10 ⁻⁴	0,02016	7,936x 10 ⁻⁷	7,44 x 10 ⁻⁷	0,06
1,00x10 ⁻⁵	1,800 x 10 ⁻⁴	0,02018	8,919x 10 ⁻⁷	8,56 x 10 ⁻⁷	0,16
1,00x10 ⁻⁵	2,000 x 10 ⁻⁴	0,0202	9,900 x 10 ⁻⁷	9,20 x 10 ⁻⁷	0,83
Média CV (%)					0,41

C/Inic: concentração inicial; **Vol/Padrão:** volume adicionado; **Vol/Cél:** volume na célula; **C/Cél:** concentração na célula

4.18 Estudo de pH para quantificação simultânea de carbendazim e 1-naftol

De acordo com a **Tabela 10**, CBZ e NAF 24,95 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em 0,10 mol L^{-1} BR na faixa de pH de 1,8 a 10,0 apresentaram picos de oxidação distintos, o que favorece a determinação simultânea dos analitos. Desse estudo, voltamogramas de VOQ foram registrados sem etapa de tempo de pré-concentração (tp) e o que se observou foi um aumento da corrente de pico para CBZ e NAF, principalmente em pH 3,5 e 4,5, de acordo com a (**Figura 22**). O pH 4,5 foi o escolhido para prosseguir com os estudos simultâneos de CBZ e NAF por apresentar além da sensibilidade na corrente de pico, redução do potencial pico para valores menos positivos, pH 4,5, CBZ $E_{pa} \approx + 0,92 \text{ V}$, NAF $E_{pa} \approx + 0,53 \text{ V}$ em relação ao pH 3,5; CBZ $E_{pa} \approx + 1,0 \text{ V}$, NAF $E_{pa} \approx + 0,60 \text{ V}$. O agente modificador FePC na pasta favoreceu uma reação de oxidação mais rápida dessas espécies, com menor gasto de energia ([Ribeiro et al., 2016](#); [Lourenço et al., 2022](#); [Manjunatha et al., 2018](#)).

Tabela 10 – Correntes e potenciais de pico de CBZ e NAF 24,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 0,10 mol L^{-1} BR pH 1,80 a 10,0 em superfície de EPC-FePC.

	CBZ		NAF	
pH BR	Corrente de pico (μA)	Potencial de pico (V)	Corrente de pico (μA)	Potencial de pico (V)
1,8	2,85	0,57	5,17	0,20
3,5	8,96	1,00	12,4	0,60
4,5	6,90	0,92	12,2	0,53
6,0	4,36	0,85	12,0	0,44
7,0	3,13	0,77	9,97	0,37
8,0	3,68	0,70	10,0	0,31
9,0	7,57	0,62	12,0	0,23
10,0	2,72	0,56	5,2	0,21

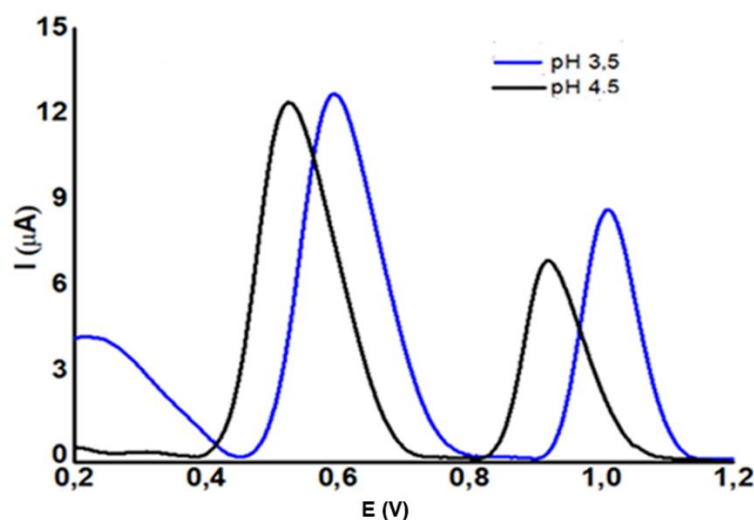


Figura 22 – Estudo de pH simultâneo. Voltamogramas de OQ de CBZ e NAF $24,95 \mu\text{mol L}^{-1}$ em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ BR pH 3,5 e 4,5; EPC-FePC 1,0 %, $f = 60 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $a = 60 \text{ mV}$, $\Delta E_w = +0,2 \text{ a } +1,2 \text{ V}$.

4.19 Estudo de otimização do tempo de pré-concentração para carbendazim e 1-naftol

O resultado da otimização do tempo de pré-concentração de CBZ e NAF na superfície de EPC-FePC, favoreceu uma melhora na intensidade de corrente para CBZ, (**Figura 23**). A corrente de pico de oxidação de CBZ aumenta até o tempo de 40 s e, conseqüentemente, foi observado que a intensidade da corrente de pico para NAF diminuiu e permaneceu praticamente constante. Portanto, um tempo de pré-concentração igual a 40s foi selecionado para construção da curva analítica e determinação de CBZ e NAF em sucos de laranja e abacaxi.

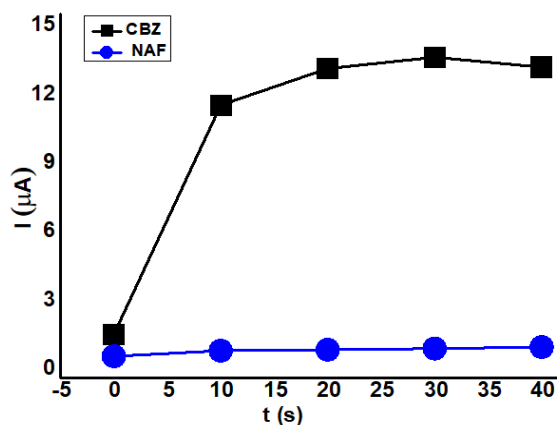


Figura 23 – Estudo de otimização do tempo de pré concentração $24,95 \mu\text{mol L}^{-1}$ CBZ e NAF em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ BR pH 4,5, $f = 60 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $a = 60 \text{ mV}$ e (tp) = 0, 10, 20, 30 e 40 s.

4.20 Curva analítica simultânea de carbendazim e 1-naftol

As medidas analíticas em triplicatas de EPC-FePC/VOQ de solução padrão de CBZ e NAF variando de 49,8 a 244,0 nmol L⁻¹ em 0,10 mol L⁻¹ BR pH 4,5 são apresentadas na (Figura 24A). Uma relação linear satisfatória entre a corrente de pico (Ip) e a concentração de CBZ e NAF foi alcançada na curva analítica, (Figura 24B), com as seguintes equações de regressão linear: $I_{pCBZ} (\mu A) = 9,3586 C_{CBZ} - 4,023 \times 10^{-9}$ ($R^2 = 0,9978$); $I_{pNAF} (\mu A) = 2,4325 C_{NAF} - 1,4146 \times 10^{-8}$ ($R^2 = 0,9847$ ($n = 5$)). Os limites de detecção e de quantificação para CBZ e NAF foram de 0,59 nmol L⁻¹ e 1,9 nmol, 0,72 nmol L⁻¹ e 2,4 nmol L⁻¹, respectivamente.

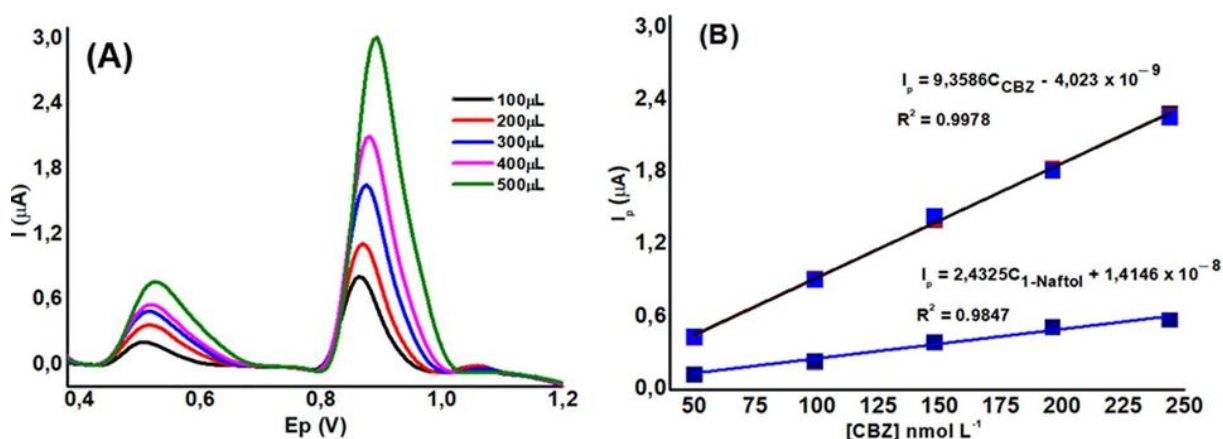


Figura 24 – (A) Voltamogramas de OQ CBZ e NAF. (B) Curva analítica de adições crescentes solução CBZ e NAF 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ variando de 49,8 a 244,0 nmol L⁻¹ em 0,10 mol L⁻¹ BR pH 4,5; 1,0 % FePC; $f = 60 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $a = 60 \text{ mV}$, $\Delta E_W = +0,4 \text{ a } +1,2 \text{ V}$.

Foi realizada análise de variância (ANOVA) utilizando os dados da curva analítica para o modelo na faixa estudada entre 49,80 a 244,0 nmol L⁻¹ de CBZ e NAF para verificar a linearidade, significância da regressão, falta de ajuste do modelo e distribuição dos resíduos (Dantas et al., 2021). De acordo com os resultados da ANOVA, Tabela 11, estimados com nível de confiança de 95 %, CBZ, obteve valor de $F_{\text{calculado}} = 4491,02 > F_{\text{crítico}} = 7,3215 \times 10^{-6}$ e NAF ($F_{\text{calculado}} = 159,2469 > F_{\text{crítico}} = 0,00107$).

Tabela 11 – Resultados da ANOVA para a curva analítica CBZ e NAF com nível de confiança de 95 %.

	ANOVA	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Fcalculado	FCrítico
CBZ	Regressão	$2,128 \times 10^{-12}$	3	$2,128 \times 10^{-12}$	4491,020	$7,321 \times 10^{-6}$
NAF	Regressão	$1,453 \times 10^{-13}$	3	$1,453 \times 10^{-13}$	159,246	0,00107
CBZ	Erro	$2,129 \times 10^{-12}$	3	$2,128 \times 10^{-12}$		
NAF	Erro puro	$2,686 \times 10^{-15}$	3	$2,686 \times 10^{-15}$		
CBZ	Total	$1,452 \times 10^{-13}$	3			
NAF	Total	$2,686 \times 10^{-15}$	3			

4.21 Análises nas amostras e estudo de recuperação

Um estudo de recuperação foi realizado para avaliar a exatidão do método com resultados apresentados na **Tabela 12**. CBZ foi quantificado nas amostras com valores entre 1,6 e 4,9 nmol L⁻¹ (0,0016 e 0,0049 μmol L⁻¹), enquanto, NAF não foi encontrado nas amostras de sucos. As taxas de recuperação satisfatórias obtidas foram de 82,80 e 105,2 %, e com valores de CV 1,0 % mostrados na **Tabela 12**.

Tabela 12 – Resultados do estudo de recuperação de CBZ e NAF 24,90 μmol L⁻¹, 0,10 mol L⁻¹ BR pH 1,80 a 10,0 simultaneamente em superfície de CBZ e NAF em sucos de laranja e abacaxi utilizando o método EPC-FePC proposto.

Amostra	Analitos	Concentração (nmol L ⁻¹)			
		Adicionado	Encontrado	*CV (%)	*CV Médio (%)
Laranja 1	CBZ	–	3,9 ± 0,7	–	–
		74,4	68,7 ± 0,8	87,1 ± 1,1	

		122,0	130,0 ± 0,0	103,3 ± 0,7	95,4 ± 0,8
		172,0	168,7 ± 0,9	96,0 ± 0,5	
	NAF	—	—	—	—
		74,4	74,1 ± 1,2	99,5 ± 1,6	98,4 ± 1,1
		122,0	113,8 ± 0,75	93,3 ± 0,6	
		172,0	176,9 ± 1,9	102,6 ± 1,1	
Laranja 2	CBZ	—	1,6 ± 2,0	—	—
		74,4	70,8 ± 0,7	93,0 ± 0,1	
		122,0	117,2 ± 1,9	94,8 ± 1,5	96,0 ± 0,6
		172,0	173,9 ± 0,5	100,2 ± 0,3	
	NAF	—	—	—	—
		74,4	75,5 ± 0,3	101,5 ± 1,1	
		122,0	116,5 ± 0,2	95,5 ± 0,5	99,5 ± 0,4
		172,0	174,6 ± 1,3	101,5 ± 0,8	
Laranja 3	CBZ	—	4,2 ± 0,8	—	—
		74,4	81,3 ± 0,9	103,6 ± 1,2	
		122,0	128,7 ± 0,3	102,1 ± 0,3	101,3 ± 1,0
		172,0	173,3 ± 2,6	98,3 ± 0,8	
	NAF	—	—	—	—

		74,4	71,1 ± 0,6	95,6 ± 0,8	
		122,0	116,8 ± 6,9	95,7 ± 5,6	97,4 ± 2,5
		172,0	173,5 ± 1,8	100,9 ± 1,0	
Laranja 4	CBZ	—	3,6 ± 1,5	—	—
		74,4	80,3 ± 0,3	103,1 ± 0,9	
		122,0	127,2 ± 2,1	101,3 ± 6,4	101,2 ± 0,7
		172,0	174,5 ± 0,1	99,3 ± 1,5	
	NAF	—	—	—	—
		74,4	73,9 ± 0,3	99,3 ± 0,4	
		122,0	124,1 ± 0,2	101,7 ± 0,5	100,2 ± 0,5
		172,0	171,5 ± 1,3	99,7 ± 0,7	
	CBZ	—	2,71 ± 0,4	—	—
		74,4	70,7 ± 0,2	91,4 ± 0,36	
		122,0	101,9 ± 7,7	81,3 ± 6,3	82,8 ± 2,3
		172,0	132,9 ± 0,5	75,6 ± 0,3	
Abacaxi 1	NAF	—	—	—	—
		74,4	76,5 ± 0,8	97,2 ± 0,8	
		122,0	116,3 ± 2,1	104,9 ± 2,1	100,1 ± 1,3
		172,0	174,9 ± 1,0	98,3 ± 1,0	
	CBZ	—	2,5 ± 0,5	—	—
Abacaxi 2	CBZ	—		—	—

		74,4	76,6 ± 1,5	99,6 ± 0,2	
		122,0	127,4 ± 0,4	102,3 ± 3,8	105,2 ± 0,3
		172,0	172,3 ± 0,5	98,7 ± 0,2	
	NAF	–	–	–	–
		74,4	77,9 ± 0,7	104,7 ± 1,5	
		122,0	125,2 ± 4,1	102,6 ± 2,2	102,5 ± 1,5
		172,0	172,4 ± 0,4	100,3 ± 0,6	
Abacaxi 3	CBZ	–	2,9 ± 0,6	–	–
		74,4	71,3 ± 1,5	91,9 ± 2,1	
		122,0	119,0 ± 0,5	95,2 ± 0,4	98,0 ± 1,0
		172,0	185,8 ± 0,8	106,3 ± 0,5	
	NAF	–	–	–	–
		74,4	75,8 ± 0,2	100,8 ± 0,7	
		122,0	131,8 ± 1,2	108,3 ± 1,1	102,4 ± 0,6
		172,0	169,0 ± 0,8	98,2 ± 0,5	
		Média CV (%)*			1,0

*CV = Coeficiente de variação (n=3).

Uma região de confiança conjunta elíptica (EJCR), ([Dantas et al., 2021](#); [Severo et al., 2024](#)) foi construída usando concentrações de CBZ e NAF adicionadas e encontradas nas amostras **Tabela 12**. Conforme mostrado na (**Figura 25**), as elipses contêm o ponto ideal

(inclinação = 1 e intercepto = 0), indicando que o método proposto não apresentou desvios ao nível de confiança de 95 %.

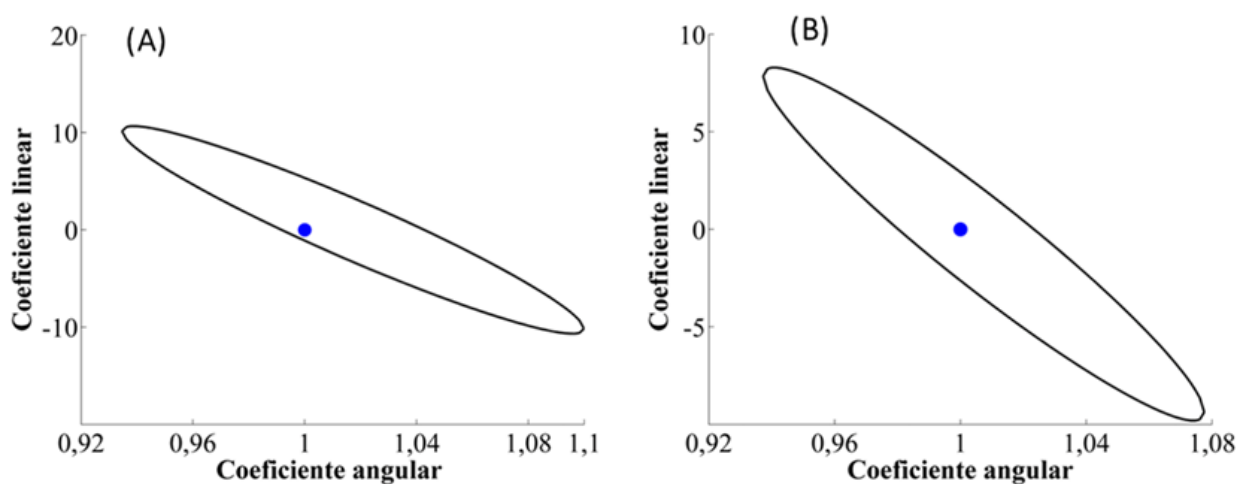


Figura 25 – EJCR construída usando concentrações adicionadas e encontradas de CBZ E NAF em testes de recuperação. A marca preta no EJCR (●) é o ponto ideal (inclinação = 1 e intercepto = 0).

4.22 Comparação entre os resultados publicados na literatura e o presente estudo

Algumas características analíticas da proposta e outros métodos eletroanalíticos relatados na literatura utilizados para determinação de CBZ, CAR e NAF são apresentados na **Tabela 13**.

Tabela 13– Comparação entre os resultados publicados na literatura para a determinação voltamétrica de CBZ e NAF com o método simultâneo.

Sensor	Amostras	Faixa linear (mol L ⁻¹)	LD e LQ (mol L ⁻¹)	Pré- tratamento da amostra	Técnica voltamétrica	Referências
(EPC-FS@Ag) CBZ	Sucos laranja, maçã e tomate	5,0 – 300 x 10 ⁻⁸	9,4 x 10 ⁻¹⁰ e 31,3 x 10 ⁻¹⁰	Não	VPD ASV	Özcan et al., 2021
(Gd2S3/NRGO) CBZ	Água de indústria	0,01 – 450 x 10 ⁻⁶	9,0 x 10 ⁻⁹ e 3,0 x 10 ⁻⁹	Não	VPD ASV	Kumar et al., 2022
(GC-CdMoO4/g- C3N4) CBZ	Sucos de laranja e maçã	0,1 – 10 x 10 ⁻¹⁰	2,5 x 10 ⁻¹² e 1,0 x 10 ⁻¹¹	sim	VPD ASV	Yola 2022
(GC-SiO2/MWCNT) CBZ	Suco de laranja	0,2 – 4,0 x 10 ⁻⁶	5,6 x 10 ⁻⁸ e 0,2 x 10 ⁻⁹	Não	VOQ	Razzino et al., 2015
GC/MWCNT/CoPC) CAR	água de rio	0,33 – 6,61 x 10 ⁻⁶	0,02 x 10 ⁻⁹	Não	VOQ	Moraes et al., 2009
(MWCNT–GCE) CBZ	Água de rio	2,6 – 31,1 x 10 ⁻⁷	5,5 x 10 ⁻⁹ e 1,83 x 10 ⁻⁷ 3,5 x 10 ⁻⁹	Não	VPD ASV	Ribeiro et al., 2011
(EPC-Zeólita) CBZ	Suco de uva	1,0 – 23,5 x 10 ⁻⁷	20,17 x 10 ⁻⁹ 2,3 x 10 ⁻⁹	Sim	VOQ	Maximiano et al., 2018
(EPC-rGO/B) CBZ	Suco de laranja	30 – 900 x 10 ⁻⁶	7,7 x 10 ⁻⁹	Não	VPD ASV	Sant’Anna et al., 2020
(EPC-Biochar) CBZ/CAR	Água de rio, mares, água potável e subterrânea	0,29 – 502 x 10 ⁻⁶	0,12 e 10,4 x 10 ⁻⁶	Não	VPD	Silva et al., 2024
(EPC-CoPC) CBZ	Suco de laranja e abacaxi	49,7 – 384,6 x 10 ⁻⁹	5,7 x 10 ⁻¹⁰ e 18,9 x 10 ⁻¹⁰	Não	VOQ ASV	Severo et al., 2024
(EPC-FePC) CBZ	Suco de laranja e abacaxi	9,99 – 118,57 x 10 ⁻⁹	4,3 x 10 ⁻¹⁰ e 13,0 x 10 ⁻¹⁰	Não	VOQ	Neste trabalho
(EPC-FePC) NAF	Suco de laranja e abacaxi	9,99 – 89,10 x 10 ⁻⁹	1,4 x 10 ⁻¹⁰ e 4,3 x 10 ⁻¹⁰	Não	VOQ	Neste trabalho
(EPC-FePC) CBZ/ NAF	Suco de laranja e abacaxi	49,8 – 244,0 x 10 ⁻⁹	5,9 x 10 ⁻¹⁰ e 18,0 x 10 ⁻¹⁰ 7,2 x 10 ⁻¹⁰ e 24,0 x 10 ⁻¹⁰	Não	VOQ	Neste trabalho

O preparo e o tratamento do sensor EPC-FePC proposto é mais simples, de baixo custo e rápido em relação a outros sensores propostos (Özcan et al., 2021; Kumar et al., 2022; Yola 2022; Razzino et al., 2015; Yola 2022; Razzino et al., 2015; Moraes et al., 2009; Ribeiro et al., 2011; Maximiano et al., 2018; Sant'Anna et al., 2020; Silva et al., 2024; Silva,). O tratamento eletroquímico aplicado ao sensor EPC-FePC proposto consiste apenas na realização de 10 varreduras VOQ sucessivas no eletrólito de suporte no início da análise e cada varredura é realizada em um tempo de 8 segundos.

O método proposto por (Yola, 2022) apresentou um LD menor, mas este método utilizou pré-tratamento da amostra, e a preparação do sensor GCE-CdMoO₄/g-C₃N₄ demorou mais de 7 h, enquanto o sensor EPC-FePC exigiu menos de 30 minutos. Além disso, assim como nos métodos propostos por (Özcan et al., 2021; Kumar et al., 2022; Razzino et al., 2015; Moraes et al., 2009; Ribeiro et al., 2011; Sant'Anna et al., 2020; Silva et al., 2023; Severo et al., 2024), o método EPC-FePC/VOQ proposto é considerado ecológico, pois não utiliza pré-tratamentos de amostra como sonicação, centrifugação, filtração, pré-concentração e extração com solventes orgânicos.

4.23 Estudo de carbendazim em sistema fluxo-batelada

4.23.1 Estudo da precisão das válvulas solenoides

Do exposto na seção 3.15, da montagem do sistema em fluxo, um estudo da vazão das válvulas solenoides foi necessário. Curvas de calibração foram construídas para correlacionar o volume do fluido que passa pelas válvulas em função do tempo de permanência das válvulas acionadas. O resultado deste estudo com o valor médio de cada tempo de acionamento de válvula encontrada para determinação de CBZ está apresentado na **Tabela 14**.

Tabela 14 – Estudo de vazão das válvulas solenoides.

Válvula	Solução (mL)	Vazão (m s^{-1})
Válvula 1	Eletrólito (3,00)	$1.000 \pm 0,0068$
Válvula 2	CBZ (0,10)	$1.030 \pm 0,0074$
Válvula 3	Amostra (0,10)	$103 \pm 0,0055$
Válvula 4	Descarte	$10.300 \pm 0,005$

Rotação da bomba peristáltica foi de 160 rpm.

4.23.2 Estudo preliminar: perfis voltamétricos de CBZ e NAF em sistema fluxo-batelada

Os perfis voltamétricos de CBZ e NAF foi registrado na superfície de EPC-FePC, usando o sistema em fluxo-batelada com uma vazão de 1.030 m s^{-1} com rotação da bomba peristáltica de 160 rpm, representado na (**Figura 26**).

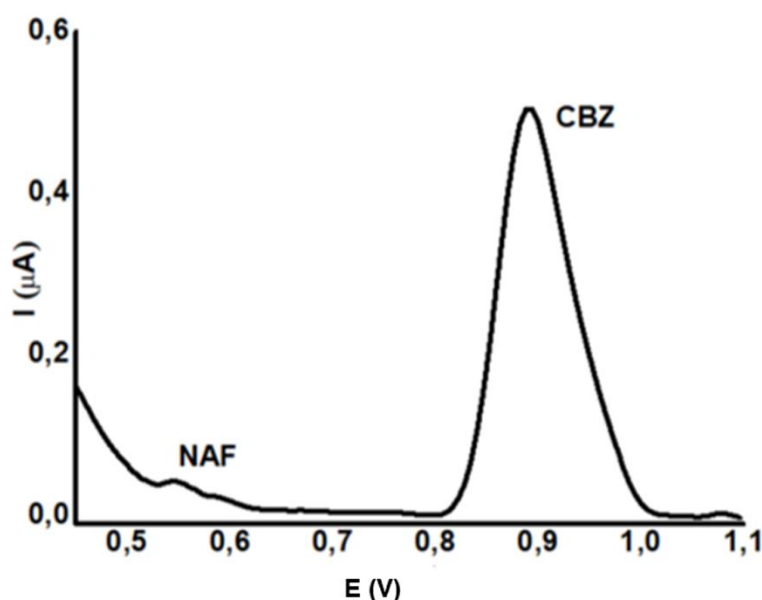


Figura 26 – voltamograma OQ CBZ e NAF $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ registrado pelo sistema em fluxo-batelada em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ BR pH 4,5; 1,0 % FePC; $f = 60 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $a = 60 \text{ mV}$, $\Delta E_w = +0,5 \text{ a } +1,1 \text{ V}$.

4.23.3 Estudo preliminar do sistema fluxo-batelada para CBZ

Um estudo preliminar foi conduzido para o CBZ usando o sistema em fluxo-batelada. Adições crescentes de uma solução de CBZ EPC-FePC/VOQ de solução padrão de CBZ de $333,8 \text{ a } 1.118,0 \text{ nmol L}^{-1}$ em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ BR pH 4,5 são apresentadas na (**Figura 27A**). A

relação linear obtida entre a corrente de pico (I_p) e a concentração de CBZ na curva analítica (**Figura 27B**), e a seguinte equação de regressão linear: $I_p \text{ CBZ } (\mu\text{A}) = 8,7269 C_{\text{CBZ}} - 2,9794 \times 10^{-6}$ ($R^2 = 0,9868$; $n = 6$). Os limites de detecção e de quantificação foram de $2,47 \text{ nmol L}^{-1}$ e $8,23 \text{ nmol L}^{-1}$, respectivamente. Foram estimados usando a recomendação IUPAC 1978, onde $\text{LOD} = 3 \text{ Sb}/\beta$, $\text{LOQ} = 10 \text{ Sb}/\beta$; Sb = o desvio padrão do branco analítico e β = a inclinação da curva analítica.

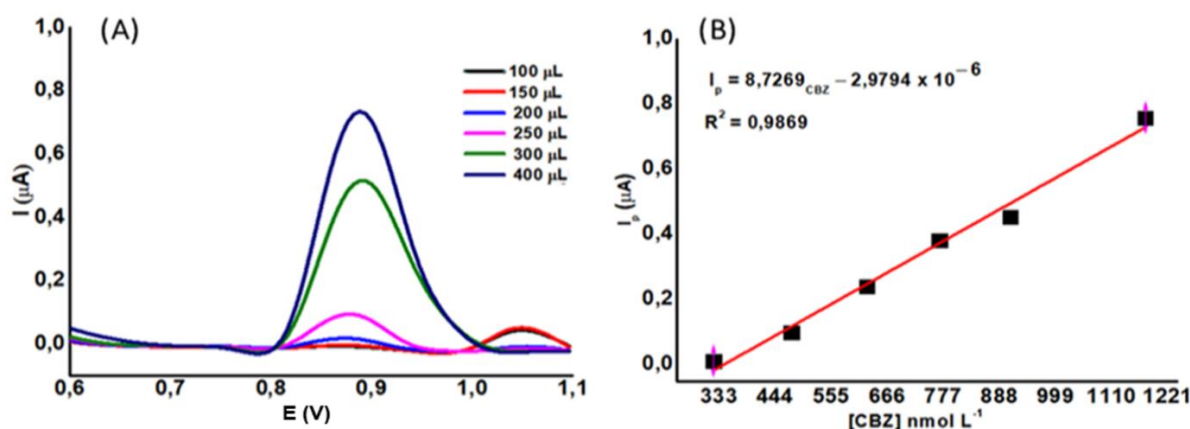


Figura 27 – (A) Voltamogramas de VOQ registrados pelo sistema em fluxo-batelada, (B) curva analítica com adições crescentes solução CBZ $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ variando de 333 a $1180,0 \text{ nmol L}^{-1}$ em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ BR pH 4,5; $1,0 \%$ FePC, $f = 60 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $a = 60 \text{ mV}$, $\Delta E_w = +0,6$ a $+1,1 \text{ V}$.

Os resultados comparativos entre o método proposto com e sem automação estão apresentados na **Tabela 15**.

Tabela 15 – Comparação do método CBZ EPC-FePC/VOQ sem e com o sistema em fluxo-batelada.

CBZ	Volume eletrólito (mL)	Volume CBZ (mL)	LD/LQ $\mu\text{mol L}^{-1}$
Sem fluxo	20,0	0,02	0,43/1,30
Sistema em fluxo	3,00	0,05	2,47/ 8,23

Observa-se que o LD e o LQ calculados usando o sistema automatizado são maiores quando comparado às medidas feitas de forma convencional. Apesar disso, a proposta do estudo automatizado oferece vantagens como o aumento da frequência de análise, a diminuição do volume final da célula, menor geração de resíduos e a não exposição do analista a produtos tóxicos.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

5 CONCLUSÃO

A oxidação de CBZ e NAF foi estudada sobre diferentes eletrodos de trabalho EPC modificados com 1,0 % de ftalocianinas de Cu, Co, Fe, Ni e Zn, e a maior sensibilidade foi registrada para o EPC-FePC, quando comparado com os demais eletrodos modificados.

Foi observado que o aumento da quantidade de FePC na pasta de carbono de 0,5 a 1,0 % promoveu ganho significativo do sinal analítico, decorrente da diminuição da resistência do eletrodo, favorecendo a ação da PC como mediador de elétrons. Por outro lado, as percentagens de 3,0 e 5,0 % resultaram em diminuição da intensidade de corrente. Portanto, a modificação de 1,0 % FePC no EPC foi escolhida para os estudos quantitativos de CBZ e NAF, por facilitar a transferência de elétrons com menor gasto de energia.

Do estudo de pH realizado em eletrólito suporte 0,10 mol L⁻¹ BR, o pH 4,5 foi escolhido para prosseguir com os estudos simultâneos de CBZ e NAF por apresentar redução do potencial pico para valores menos positivos, em relação ao pH 3,5. Para CBZ, o pH escolhido foi pH 7,0 e NAF 4,5. Os parâmetros de VOQ otimizados para a determinação simultânea foram: amplitude de pulso de 60 mV, incremento de potencial de 6 mV e frequência de 60 s⁻¹.

A relação linear entre a intensidade e da corrente de pico (I_p) e a concentração de CBZ e NAF na faixa de 49,80 a 244,0 nmol L⁻¹ foi alcançada. Valores satisfatórios de LD de 0,59 e 1,9 nmol L⁻¹ e de LQ de 0,72 e 2,40 nmol L⁻¹ para CBZ e NAF, respectivamente, foram estimados, sendo inferiores aos limites máximos de resíduos estabelecidos pela Anvisa, que correspondem a 26 e 2,6 µmol L⁻¹ para laranja e abacaxi.

O método foi aplicado com sucesso na análise de sucos de laranja e abacaxi, com taxas satisfatórias de recuperação entre 82,80 a 105,2 % e CV igual a 1,0 %. CBZ foi encontrado nas amostras e os valores encontram-se abaixo do permitido pela Anvisa, enquanto NAF não foi detectado nas amostras de suco analisadas. A região de confiança elíptica conjunta para cada analito evidenciou que o método proposto não apresentou desvios ao nível de confiança de 95 %. O estudo da precisão do método resultou em valores de CV na faixa de 0,01 a 1,71 %.

Um novo estudo preliminar foi conduzido para o CBZ usando o sistema em fluxo-batelada por voltametria de onda quadrada, utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com 1,0 % de ftalocianina de ferro, EPC-FePC/VOQ, para a determinação simultânea de CBZ e NAF em sucos de laranja e abacaxi.

Os perfis voltamétricos de CBZ e NAF foram registrados nas condições apresentadas para o método EPC-FePC/VOQ em um sistema de fluxo-batelada, indicando a viabilidade do

desenvolvimento de uma nova metodologia analítica. A relevância centra-se na diminuição do volume da célula eletroquímica, no aumento da frequência analítica, na redução da geração de resíduos químicos propiciado pela automatização do sistema analítico, que ainda assegura menor exposição do analista a substâncias tóxicas como os pesticidas, podendo ser considerado um método de química verde.

PERPECTIVAS

- Concluir os estudos para o desenvolvimento de uma metodologia simultânea e automatizada para pesticidas em frutas e demais matrizes.
- Estudar a ftalocianina de manganês como mediador de elétrons em eletrodos de pasta de carbono, promovendo o estudo comparativo com as ftalocianinas de ferro e cobalto.

REFERÊNCIAS

ABBAS, M.N., SAEED, A.A., SINGH, B., RADOWAN, A.A., DEMPSEY, E. A cysteine sensor based on a gold nanoparticle–iron phthalocyanine modified graphite paste electrode. **Analytical Methods**, v. 7, p. 2529-2536, 2015.

ADANE, D.W.; CHANDRAVANSI, S.B.; TESSEMA M. A simple, ultrasensitive and cost-effective electrochemical sensor for the determination of ciprofloxacin in various types of samples. **Sensing and Bio-Sensing Research**, v. 39, p. 100547, 2023b.

ADANE, D.W.; CHANDRAVANSI, S.B.; TESSEMA M.; Highly sensitive and selective electrochemical sensor for the simultaneous determination of tinidazole and chloramphenicol in food samples (egg, honey and milk). **Sensors & Actuators: B. Chemical** v. 390, p. 134023, 2023a.

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.

ANNU, S.; SWATI, J.; RAJEEV, R.; ANTONY N.; Review-Pencil Graphite Electrode: An Emerging Sensing Material. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 167, n. 3, p. 037501, 2020.

ANNU, S.; SWATI, J.; RAJEEV, R.; ANTONY N.; Review-Pencil Graphite Electrode: An Emerging Sensing Material. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 167, n. 3, p. 037501, 2020.

Anvisa – **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Índice Monográfico C24 Carbendazim. Resolução RE Nº 2.106, de agosto de 2016.

Anvisa – **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Índice Monográfico C03 Carbaril. Resolução RE Nº 1.360, de maio de 2006.

Anvisa – **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos – PARA. Plan Plurianual 2017-2022 – Ciclos 2018-2019 e 2022.

Anvisa – **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC Nº 739, DE 8 DE AGOSTO DE 2022.

Anvisa – **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Validação de métodos analíticos. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC Nº 166, de 24 de julho de 2017.

ARICAN, D.; ARICI, M.; UGUR, A. L. E. S.; ALI KOCA, A. Effects of peripheral and nonperipheral substitution to the spectroscopic, electrochemical and spectroelectrochemical properties of metallophthalocyanines. **Electrochimica Acta**, v. 106, p. 541–555, 2013.

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

BARROS NETO, B.D.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na Ciência e na indústria, 4^a. ed. Porto Alegre: Bookman, p.414, 2010.

BINI DHOUB, I.; ANNABI, A. J.; MANEL M.; SOUMAYA, G.; NAJOUA, E.; SALOUA L.; MOHAMED, M. Carbamates pesticides induced immunotoxicity and carcinogenicity in human: A review. **Journal of Applied Biomedicine**, v. 14, n. 2, p. 85–90, 2016.

BRETT, A.M.O.; BRETT, C.M.A. Electroquímica Princípios, Métodos e Aplicações. 1^a ed. Coimbra: Livraria Almeida, 1993.

BRITTON, H.T.S.; ROBINSON, R.A. CXCVIII Universal Buger Solutions and the Dissociation Constant of Veronal. **Journal of Chemical Society**, p.1456–1462, 1931.

BROCENSKI, F. R.; SILVA, T. A.; LOURENCAO, B. C.; FATIBELLO-FILHO, O.; ROCHA-FILHO, R. C. Use of a borondoped diamond electrode to assess the electrochemical response of the naphthol isomers and to attain their truly simultaneous electroanalytical determination. **Electrochimica Acta**, v. 243, p. 374-381, 2017.

BROWN, R. J. C.; KUCERNAK, A. R. The electrochemistry of platinum phthalocyanine microcrystals-III. Electrochemical behaviour in aqueous electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 2573–2582, 2001.

BUKKITGAR, S.D.; SHETTI, N.P.; KULKARNI, R.M.; HALBHAVI, S.B.; WASIM, M.; MYLAR, M.; DURGI, P.S.; CHIRMURE, S.S. Electrochemical oxidation of nimesulide in aqueous acid solutions based on TiO₂ nanostructure modified electrode as a sensor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 778, p. 103–109, 2016.

CESARINO, I.; MORAES, F.C.; LANZA, M.R.V.; MACHADO, S.A.S. Electrochemical detection of carbamate pesticides in fruit and vegetables with a biosensor based on

acetylcholinesterase immobilised on a composite of polyaniline-carbon nanotubes. **Food Chemistry**, v. 135, n. 3, p. 873–879, 2012.

CHAVES, J.A.P.; ARAÚJO, M.F.A. V.; JÚNIOR, J.DE J.G.; TANAKA, A.A. Eletrocatalise da reação de redução de oxigênio sobre eletrodos de grafite modificados com ftalocianina tetracarboxilada de ferro. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 9–19, 2003.

CHEN, Z-J.; LIU, X-X, XIAU, Z-L.; FU, H-J.; HUANG, Y-P.; HUANH, S-Y.; SHEN, Y-D.; HE, F.; YANG, X-X.; HAMMOCK, B.D.; XU, Z-L. Production of a specific monoclonal antibody for 1-naphthol based on novel hapten strategy and development of an easy-to-use ELISA in urine samples. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 196, p. 110533, 2020.

COSTA, D.J.E.; SANTOS J.C.S.; SANCHES-BRANDÃO, F.A.C.; RIBEIRO, W.F.; SALAZAR-BANDA, 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.

DANTAS, M.S.R.; LOURENÇO, A.S.; SILVA, A.C.; BICHINHO, K.M.; ARAÚJO, M.C.U. Simultaneous determination of methyl, ethyl, propyl, and butyl parabens in sweetener samples without any previous pretreatment using square wave voltammetry and multiway calibration **Food Chemistry**, p.365, v. 130472, 2021.

DEMIR, E., SILAH, H., USLU, B. Phthalocyanine Modified Electrodes in Electrochemical Analysis. **Critical Reviews in Analytical Chemistry** v. 52:2, p. 425–461, 2020.

DORNELLAS, M.R.; FRANCHINI, A.A.R.; AUCELIO, Q.R. Determination of the fungicide picoxystrobin using anodic stripping voltammetry on a metal film modified glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, v. 97, p. 202–209, 2013.

EGGLY, M.G.; NABAES, M.; DI NEZIO, S.M.; CENTURION, E.M; SANTOS, R. PISTONESI, F.M. Embedded flow-batch system with electrochemical detection for the determination of lead in própolis samples. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 97 p. 922-934, 2017.

ENACHE, A. T.; OLIVEIRA-BRETT, M. A. Phenol and para-substituted phenols electrochemical oxidation pathways. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. V. 655 p. 9–16, 2011.

EURACHEM/CITAC. Guide CG4 Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Terceira edição. Reino Unido. 2012.

FAGAN-MURPHY, A.; ALLEN, M. C.; PATEL, B. A. Chemically modified multiwall carbon nanotube composite electrodes: An assessment of fabrication strategies. **Electrochimica Acta**, v. 152, p. 249–254, 2015.

GASHUA, M.; ARAGAWB, A.B.; TEFERA, M. Voltammetric determination of oxytetracycline in milk and pharmaceuticals samples using polyurea modified glassy carbon electrode. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.117, p. 105128, 2023.

GOEL, R.G; HENRY, P.M. and POLYZOU, P.C - Systematic variation of the redox potential of the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ couple in iron (II) complexes of 2,3,9,10 tetra substituted-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,3,8,10-tetraene ligands. *Inorg. Chem.* 18, 8, 2148, 1979.

GÖK, Baturhan, O. E., Salan, Ü., Rıza, A.Ö., Bulut, M. Synthesis, characterization and electrochemical properties of tetra 7-oxy-3-biphenylcoumarin substituted metal-free, zinc(II), cobalt(II) and indium(III) phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, v. 133, p. 311–323, 2016.

HANRAHAN, G.; PATILA, G.D.; WANG, J. Electrochemical sensors for environmental monitoring: design, development and applications. **J. Environ. Monit**, v. 6, p. 657-664, 2004.

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 and Engineering C**, v. 102, p. 764 –772, 2019.

HERNANDEZ, P.; BALLESTEROS, Y.; GALAN, F.; HERNANDEZ, L. Determination of carbendazim with a graphite electrode modified with silicone OV-17. **Electroanalysis**, v. 8, p. 941, 1996.

ILAGER, D.; SEO, H.; KALANUR, S.S.; SHETTI, P.N.; AMINABHAVI, M.T. A novel sensor based on $\text{WO}_3 \cdot 0.33 \text{H}_2\text{O}$ nanorods modified electrode for the detection and degradation of herbicide, carbendazim. **J. Environ. Manag.** v. 279, p. 111611, 2021.

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-II. Data interpretation *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 33, p. 241, 1978.

KILLEDAR, L.S.; SHANBHAG, M.M.; MALODE, BAGIHALLI.; MAHAPATRA, S.; MASCARENHAS, J.R.; SHETTI, P.N.; CHANDRA, P. Ultra-sensitive detection of tizanidine in commercial tablets and urine samples using zinc oxide coated glassy carbon electrodes. **Microchemical Journal**, v. 172, n. 106956, 2022.

KUMAR, Y.K.; PRASHANTH, M.K.; PARASHURAM, L.; PANALIVEL B.; ALHARTI, A.F.; JEON, H-B.; RAGHU, M.S. Gadolinium sesquisulfide anchored N-doped reduced graphene oxide for sensitive detection and degradation of carbendazim **Chemosphere**, v. 296, p. 134030, 2022.

KURT, O., ÖZÇEŞMECI, A., GÜL, A., KOÇAK, B. M. Photophysical and electrochemical properties of novel hexadeca-substituted phthalocyanines bearing naphthoxy groups. **Dyes and Pigments Synthesis**, v. 137, p. 236–243, 2016.

LI, W.; XIE, T.; CHEN, X.; LU, J.; QIU, R.; CHU, J.R.; XIE, G.; WU, D. N-doped reduced graphene oxide supported Pd-doped lanthanum vanadate constructs an electrochemical sensing platform for simultaneous detection of carbendazim and methyl parathion in food. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 124, p. 105647, 2023.

LIU, L-M ; CHEN, Z-J; HUANG, X-Q.; WANG, H.; ZHAO, L-J.; SHEN, Y-D.; WEN, L. L.; XIAO-WEL.; HAMMOCK, B.D.; XU, Z-L. A bispecific nanobody with high sensitivity/efficiency for simultaneous determination of carbaryl and its metabolite 1-naphthol in the soil and rice samples. **Environmental Pollution**, v. 335, p. 122265, 2023.

LIU, R.; CHANG, Y.; LI, F.; DUBOVYK V.; LI, D.; RAND, Q.; ZHAO, H. Highly sensitive detection of carbendazim in juices based on mung bean-derived porous carbon@chitosan composite modified electrochemical sensor. **Food Chemistry**, v. 392, p. 133301 2022.

LOURENÇO, A.S.; NASCIMENTO, R.F.; SILVA, A.C.; RIBEIRO, W.F.; ARAUJO, M.C.U.; OLIVEIRA, S.C.B. Voltammetric determination of tartaric acid in wines by electrocatalytic oxidation on a cobalt(II)-phthalocyanine-modified electrode associated with multiway calibration. **Analytica Chimica Acta**, v. 1008, p. 29–37, 2018.

LOURENÇO, A.S.; NUNES, A.T.; SILVA, A.C.; RIBEIRO, W.F.; ARAUJO, M.C.U.; OLIVEIRA, S.C.B. Simultaneous Voltammetric Determination of Tryptamine and Histamine in Wines Using a Carbon Paste Electrode Modified with Nickel Phthalocyanine. **Food Analytical Methods**, v. 15, p. 3257–3269, 2022.

LOVRIC', M., BRANICA, M., 1987. Square-wave voltammetric peak current enhancements by adsorption and reversibility of the redox reaction *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. Chem., v. 226, p. 239-251, 1987.

LOVRIC', M., KOMORSKY-LOVRIC, S.; MURRAY W. R. Adsorption effects in square-wave voltammetry of totally irreversible redox reactions. *Electrochimica Acta*, v. 33, p. 739-744, 1988.

LUO, S.; WU, Y.; GOU, H. A voltammetric sensor based on GO-MWNTs hybrid nanomaterial-modified electrode for determination of carbendazim in soil and water samples. ***Ionics***, v. 19, n. 4, p. 673–680, 2013.

MANASA, G.; BHAKTA, K.A. MASCARENHAS, J.R.; SHETTI, P.N. BaO-MWCNT composite material-based electrocatalytic amperometric sensor for the detection of environmentally hazardous Diuron. ***Microchemical Journal***, v.191, p. 108778, 2023.

MANJUNATHA, N.; IMADADULLA, M. LOKESH, S.K.; REDDY, V.K.R. Synthesis and electropolymerization of tetra-[β -(2-benzimidazole)] and tetra-[β -(2-(1-(4-aminophenyl))benzimidazole)] embedded cobalt phthalocyanine and their supercapacitance behavior. ***Dyes and Pigments***, v. 153, p. 213-224, 2018.

MAXIMIANO, E.M.; DE LIMA, F.; CARDOSO, C.A.L.; ARRUDA, G.J. Modification of carbon paste electrodes with recrystallized zeolite for simultaneous quantification of thiram and carbendazim in food samples and an agricultural formulation. ***Electrochimica Acta***, v. 259, p. 66–76, 2018.

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) tetraaminophthalocyanine-single walled carbon nanotube dendrimer. ***Electrochimica Acta***, v. 55, n. 8, p. 2606–2613, 2010.

NARENDERAN, S.T.; MEYYANATHAN, S.N.; BABU, B. Review of pesticide residue analysis in fruits and vegetables. Pre-treatment, extraction and detection techniques. ***Food Research International***, v. 133, p. 109141, 2020.

NAS, A.; BIYIKLIOGLU, Z.; FANDAKLI, S.; SARKI, G.; YALAZAN, H.; KANTEKIN, H. Tetra (3-(1,5-diphenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-3-yl) phenoxy) substituted cobalt, iron and manganese phthalocyanines: Synthesis and electrochemical analysis. **Inorganica Chimica Acta**, v. 466, p. 86–92, 2017.

NASCIMENTO, R.F.; SELVA, T. M. G.; RIBEIRO, W. F.; BELIAN, M. F.; ANGNES, L.; DO NASCIMENTO, V. B. Flow-injection electrochemical determination of citric acid using a cobalt(II)-phthalocyanine modified carbon paste electrode. **Talanta**, v. 105, p. 354–359, 2013.

NOYROD, P.; CHAILAPAKUL, O.; WONSAWAT, W. C.; WATANAKUL, S. The simultaneous determination of isoproturon and carbendazim pesticides by single drop analysis using a graphene-based electrochemical sensor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 719, p. 54–59, 2014.

OLIVEIRA, T. M. B. F.; RIBEIRO, F.W. P.; SOUSA, C. P.; SALAZAR-BANDA, G. R.; DE LIMA-NETO, P. C.; ADRIANA N.; MORAIS, S. Current overview and perspectives on carbon-based (bio)sensors for carbamate pesticides electroanalysis. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 124, p. 115779, 2020.

ÖZCAN, A.; HAMID, F.; ÖZCAN, A.A. Synthesizing of a nanocomposite based on the formation of silver nanoparticles on fumed silica to develop an electrochemical sensor for carbendazim detection. **Talanta**, v. 222, p. 121591, 2021.

ÖZHAN, G.; , TOPUZ, S.; ALPERTUNGA, B. A Simple Method for the Determination of Carbaryl and 1-Naphthol in Fruit Juices by High-Performance Liquid Chromatography–Diode-Array Detection. **Journal of Food Protection**, v.66, p. 1510-1513, 2003.

PRABHU, K.; MALODE, J.S.; SHETTI, P.N.; KULKARNI, M.R. Analysis of herbicide and its applications through a sensitive electrochemical technique based on MWCNTs/ZnO/EPCfabricated sensor. **Chemosphere** v. 287 n. 132086, 2022.

PULGARÍN, M.A.J.; BERMEJO, G. F. L.; DÚRÁN, C.A. Simultaneous chemiluminescent determination of carbaryl and 1-naphthol in soils using a flow-injection system. v. 98 p. 111-123, 2018.

QIN, G.; CHEN, Y.; HE, F.; YANG, B.; ZOU, K.; SHEN, N.; ZUO, B.; LIU, R.; ZHANG, W.; LI, Y. Risk assessment of fungicide pesticide residues in vegetables and fruits in the mid-western region of China. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 95, p. 103663, 2021.

RAZZINO, C.A.; SGOBBI, L.F.; CANEVARI, T.C.; CANCINO, J.; MACHADO, S.A.S. Sensitive determination of carbendazim in orange juice by electrode modified with hybrid material. **Food Chemistry**, v. 170, p. 360–365, 2015.

RAZZINO, C.A.; SGOBBI, L.F.; THIAGO, C.C.; CANCINO, J.; MACHADO S.A.S. Sensitive determination of carbendazim in orange juice by electrode modified with hybrid material. **Food Chemistry**, v. 170, p. 360–365, 2015.

RIBEIRO, F. W. P. DE S.; LUCAS, F. W.; MASCARO, L. H.; MORAIS, S. DA S.; CASCIANO, P. N. Electroanalysis of formetanate hydrochloride by a cobalt phthalocyanine functionalized multiwalled carbon nanotubes modified electrode: Characterization and application in fruits. **Electrochimica Acta**, v. 194, p. 187–198, 2016.

RIBEIRO, F. W. P.; SOUSA, C. P.; MORAIS, S.; DE LIMA-NETO, P.; CORREIA, A.N. Sensing of formetanate pesticide in fruits with a boron-doped diamond electrode. **Microchemical Journal**, v. 142, p. 24–29, 2018.

RIBEIRO, F.W.; SELVA, G.M.T.; LOPES, C.I.; COELHO, S.C.E.; LEMOS, G.S.; DE ABREU, C.F.; DO NASCIMENTO, B.V.; ARAÚJO, U.C.M. Electroanalytical determination of carbendazim by square wave adsorptive stripping voltammetry with a multiwalled carbon nanotubes modified electrode. **Analytical Methods**, v. 3, p. 1202, 2011.

SANT'ANNA, M.V.S.; CARVALHO, W.M.M.S.; GEVAERD, A.; SILVA, O.S.J.; SANTOS, E.; CARREGOSA, S.C.I.; JUNIOR, W.A.; MARCOLINO-JUNIOR, L.H.; BEGARMINI, F.M.; SUSSUCHI, E.M. Electrochemical sensor based on biochar and reduced graphene oxide nanocomposite for carbendazim determination. **Talanta**, v. 220, p. 121334, 2020.

Senado Notícias. Contrabando de agrotóxicos é risco à saúde e traz perdas de R\$ 17 bilhões. Disponível em: <https://www12.senado.leg.br/noticias/materias/2019/08/28/contrabando-de-agrotoxicos-e-risco-a-saude-e-traz-perdas-de-r-17-bilhoes>. Acesso em: 13 de março de 2024.

SEVERO, J.R.F.; LOURENÇO, S.A.; MOREIRA, D.T.E.; SILVA, C.A.; ARAÚJO, M. C.U.; BICHINHO, M. K. A square-wave anodic stripping voltammetric method for determining carbendazim in pineapple and orange juices without sample pre-treatment. **Journal of Food Composition and Analysis**. v. 125, p. 105823, 2024.

- SHARMA, S.; SINGH, N.; TOMAR, V.; CHANDRA, R. A review on electrochemical detection of serotonin based on surface modified electrodes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 107, p. 76–93, 2018.
- SILVA, S.J.O.; SANTOS, F.J.; GRANJA, S.H.; ALMEIDA, S.W.; LOESER, F.L.T.; FREITAS, S.L.; BERGAMINI, F.M.; MARCOLINO-JUNIOR, H.L.; SUSSUCHI, M.E. Simultaneous determination of carbendazim and carbaryl pesticides in water bodies samples using a new voltammetric sensor based on *Moringa oleifera* biochar Carbamate pesticides. **Chemosphere**, v. 347, p.14070, 2024.
- 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.
- SOUZA, D. DE; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 81–89, 2003.
- SUPHAROEK, S.A.; PONHONG, K.; SIRIANGKHAWUT, W.; GRUDPAN, K. A new method for spectrophotometric determination of carbaryl based on rubber tree bark peroxidase enzymatic reaction. **Microchemical Journal**, v. 144, p. 56–63, 2019.
- SURESH, I.; SELVARAJ, S.; NESAKUMAR, N.; RAYAPPAN, J.B.B.; KULANDAISWAMY, A.J. Nanomaterials based non-enzymatic electrochemical and optical sensors for the detection of carbendazim: A review. **Analytical Chemistry** v. 31, n. 00137, 2021.
- THOMAS, A.L. Phthalocyanine Research and Applications; 1^a ed. Press: Boca Raton, SBN 9780849346248. p.304, 1990.
- 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, D.; YANG G.; YUN, X; LUO, T.; GUO, H.; PAN, L; DU, W; WANG, Y; WANG, Q; WANG, P; ZHANG, Q; LI, Y; LIN, N. Carbendazim residue in plant-based foods in China: Consecutive surveys from 2011 to 2020. **Environmental Science and Ecotechnology**. v. 17, p. 100301, 2024.

WANG, D.; YANG, G.; YUN, X.; LUO, T.; GUO, H.; PAN, L.; DU, W.; WANG Y.; WANG, Q. WANG, P.; ZHANG, Q.; LI, Y.; LIN, N. Carbendazim residue in plant-based foods in China: Consecutive surveys from 2011 to 2020. **Environmental Science and Ecotechnology**, v. 17, p. 100301, 2024.

WU, Q.; LI, Y.; WANG, C.; LIU Z.; ZANG, X.; ZHOU, X.; WANG, Z. Dispersive liquid–liquid microextraction combined with high performance liquid chromatography–fluorescence detection for the determination of carbendazim and thiabendazole in environmental samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 638, p. 139–145, 2009.

XIE, Y.; GAO, F.; TU, X.; MA, X.; XU, Q.; DAI, R.; HUANG, X.; YU, Y.; LU, L. Facile Synthesis of MXene/Electrochemically Reduced Graphene Oxide Composites and Their Application for Electrochemical Sensing of Carbendazim. **Journal of the Electrochemical Society** v. 166, p. 1673, 2019.

XIE, Y.; GAO, F.; TU, X.; MA, X.; XU, Q.; DAI, R.; HUANG, X.; YU, Y. Facile Synthesis of MXene/Electrochemically Reduced Graphene Oxide Composites and Their Application for Electrochemical Sensing of Carbendazim. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 166, n. 16, p. B1673–B1680, 2019.

YAO, Y.; WEN, Y.; ZHANG, L.; WANG, Z.; ZHANG, H.; XU, J. Electrochemical recognition and trace-level detection of bactericide carbendazim using carboxylic group functionalized poly (3,4-ethylenedioxythiophene) mimic electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 831, p. 38– 49, 2014.

YOLA, M.L. Carbendazim imprinted electrochemical sensor based on CdMoO₄/g-C₃N₄ nanocomposite: Application to fruit juice samples. **Chemosphere**, v. 301, n. 134766, 2022.

ZAGAL, J.; PÁEZ, M.; Electrocatalytic activity of metal phthalocyanines for oxygen reduction. **J. Elektroanal Chem**, v.339, p.13-30, 1992.

ZHANG, Y.; ZHANG, M.; WEI, Q.; GAO, Y.; GUO, L.; AL-GHANIM, A.K.; MAHBOOB, S.; ZHANG X. An Easily Fabricated Electrochemical Sensor Based on a Graphene-Modified Glassy Carbon Electrode for Determination of Octopamine and Tyramine. **Sensors**, v.16(4), p. 535, 2016.

ZHAO, J. J.; LIU, P Y.; DONG, Z P.; LIU, Z H L.; WANG, Y. Q. Eu (III)-organic framework as a multi-responsive photoluminescence sensor for efficient detection of 1-naphthol, Fe^{3+} and MnO_4^- in water, **Inorganica Chimica Acta**, v. 511, p. 119843, 2020.

ZHENG, X., DUAN, S., Liu, S., WEI, M., Xia, F., TIANA, D., ZHOU, C. Sensitive and simultaneous method for the determination of naphthol isomers by an amino-functionalized, SBA-15-modified carbon paste electrode. **Analytical Methods**, v.7, p. 3063-3071, 2015.