



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Kelline Alaide Pereira Sousa

---

---

**Detecção eletroquímica de poluentes ambientais usando  
eletrodo de carbono vítreo**

---

---

Florianópolis – SC

2024

Kelline Alaide Pereira Sousa

---

**Detecção eletroquímica de poluentes ambientais usando eletrodo de  
carbono vítreo**

---

Tese submetida ao Programa de Pós Graduação em  
Química da Universidade Federal de Santa Catarina  
para a obtenção do título de Doutor em Química

Área de concentração: Química Analítica.  
Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Cristiane Luisa Jost  
Coorientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Luisa Sartorelli

Florianópolis – SC

2024

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela  
BU/UFSC.

Dados inseridos pelo próprio autor.

Sousa, Kelline Alaide Pereira

Detecção eletroquímica de poluentes ambientais usando  
eletrodo de carbono vítreo / Kelline Alaide Pereira  
Sousa orientadora, Cristiane Luisa Jost, coorientador, Maria  
Luisa Sartorelli, 2024.

125 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,  
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Química. 2. Eletroanálise. 3. Pesticida. 4. Composto  
fenólico. 5. Eletrodo não modificado. I. Jost, Cristiane  
Luisa . II. Sartorelli, Maria Luisa. III. Universidade  
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em  
Química. IV. Título.

Kelline Alaide Pereira Sousa

**Detecção eletroquímica de poluentes ambientais usando eletrodo de carbono vítreo**

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 28 de junho de 2024, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Profa. Regina Massako Takeuchi, Dra.  
Universidade Federal de Uberlândia

Profa. Denise de Castro Bertagnolli, Dra.  
Universidade Federal Fluminense

Prof. Rodrigo Souza Banegas, Dr.  
Instituto Federal Catarinense – Campus Camboriú

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutora em Química obtido pelo Programa de Pós-Graduação em Química.

---

Prof. Dr. Daniel Lázaro Gallindo Borges  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

---

Profa. Dra. Cristiane Luisa Jost  
Orientadora

Florianópolis, 2024

*A Rodrigo Rabelo, meu parceiro incansável, cujo apoio e amor foram essenciais, e à memória de Wanne Karoline, cuja lembrança fortaleceu minha perseverança e dedicação.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, expresso minha sincera gratidão à minha orientadora, Prof<sup>a</sup> Cristiane Jost, cujo papel foi fundamental na minha trajetória de doutorado. Em momentos desafiadores, sua presença e orientação não só me guiaram academicamente, mas também foram cruciais para minha dedicação e persistência na pesquisa. Sua capacidade de entender e apoiar nos momentos certos fez uma diferença significativa, influenciando profundamente minha decisão de seguir adiante.

Gostaria de agradecer especialmente a minha irmã de coração Fran, cuja influência se estendeu profundamente tanto na minha carreira quanto na minha vida pessoal. Sua colaboração enriqueceu minha trajetória profissional, enquanto sua amizade foi um presente valioso. Foi necessário apenas um dia para que você se firmasse como uma das pessoas mais importantes na minha vida, e por isso, meu coração transborda gratidão.

Minha jornada teria sido incompleta sem a presença dos colegas e amigos do GEPEEA e do AMPERE. A Camila, Caio, Edinho, Daniel, Marília, João, Belle, Everton, Giles, Andrezza, Rampanelli, Francisco, Vinicius, Pâmyla, Breno, Marcos, Prof. Almir, Antonio, Eduardo, Adriano, Gabriel e a todos os outros que caminharam comigo, minha gratidão é imensurável. Vocês tornaram minha experiência na academia memorável, marcada por discussões produtivas e momentos compartilhados. Um agradecimento sincero a amiga Ray e ao Tobinho, cuja companhia se revelou um presente especial, trazendo alegria e conforto à minha jornada.

Quero expressar minha sincera gratidão aos colegas dos laboratórios vizinhos, tanto aos atuais quanto aos que já deixaram a UFSC, pela colaboração e pela rica troca de experiências. Em especial a Michi, Sindy, Carol, Lizia, Carla, Marciele, Carvin, Roberth, Ronado e Marcos Scheide, por seus ensinamentos, solidariedade e pelos momentos de descontração que vivenciamos juntos.

Meus agradecimentos a Gláucio, Renato e Maurício pelas análises computacionais que foram importantes para este trabalho.

Agradeço ao Prof. Carlos Maduro pela colaboração nas análises de Raman, sua contribuição foi valiosíssima.

Sou grata à Prof<sup>a</sup>. Luisa Sartorelli por me acolher em seu laboratório e compartilhar generosamente seu conhecimento. Agradeço também à Dra. Carleane pela dedicação em auxiliar nas minhas tentativas experimentais, um esforço que, embora não tenha culminado no sucesso esperado, foi muito significativo para mim.

Ao Programa de Pós Graduação em Química e ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, pela oportunidade oferecida de realizar o doutorado

Por fim, expresso minha gratidão às agências de fomento, CNPq e CAPES, pelo apoio financeiro que possibilitou a realização desta pesquisa, bem como de outros projetos desenvolvidos. Agradeço também à UFSC pela infraestrutura e pelos recursos fornecidos, que foram essenciais para a execução deste trabalho.

*Tudo é simples, até você olhar com mais  
profundidade, aí as coisas se transformam.*

*Autor desconhecido*



## RESUMO

Este trabalho descreve o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para a detecção e quantificação de poluentes ambientais utilizando eletrodos de carbono vítreo (GCE) não modificados, abordando a crescente necessidade de monitoramento ambiental devido ao uso intensificado de produtos químicos na agricultura. As principais aplicações incluíram a determinação do herbicida fenilureia fluometuron e a determinação simultânea do herbicida isoproturon e do composto fenólico *p*-nitrofenol. A investigação da reação de eletrooxidação do fluometuron em GCE, foi realizada por voltametria cíclica, que indicou um comportamento irreversível para esse analito. Estudos de mecânica quântica e espectroscopia Raman evidenciaram a forte interação do fluometuron com defeitos na superfície do GCE, influenciando a eletroanálise. A curva analítica foi estabelecida por voltametria de pulso diferencial, empregando a solução de Britton-Robinson  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte, com pH ajustado para 2,2. O método proposto forneceu um limite de detecção de  $62,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  para o fluometuron, além de demonstrar boa repetibilidade entre as medidas, com DPR inferior a 6%. Os resultados obtidos pelo método eletroanalítico mostraram adequada exatidão, com taxas de recuperação variando entre 82 e 99%, demonstrando a eficácia do GCE não modificado na determinação de fluometuron em amostras de água de rio e soro simulado, destacando seu potencial para aplicações em monitoramento ambiental. Na sequência da pesquisa, focou-se na determinação simultânea de isoproturon e *p*-nitrofenol utilizando GCE. Empregando a voltametria de pulso diferencial e otimizando o método eletroanalítico com solução tampão Britton-Robinson  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 3,0), as curvas de calibração foram estabelecidas na faixa de 99,21 a  $480,77 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . Isso permitiu a obtenção de limites de detecção de  $20,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  para isoproturon ( $+0,96 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ) e  $13,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  para *p*-nitrofenol ( $+1,15 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ). Além disso, o GCE não modificado demonstrou excelente repetibilidade e sensibilidade adequada para ser aplicado com sucesso na determinação simultânea de isoproturon e *p*-nitrofenol em amostra de água de rio. O método eletroquímico apresentou boa exatidão com resultados de recuperação de 87-110%. Enfatiza-se que os métodos analíticos propostos neste estudo são caracterizados pela simplicidade, confiabilidade e adequação tanto para análises laboratoriais rotineiras quanto para aplicações de campo, beneficiando-se da portabilidade dos métodos eletroquímicos.

**Palavras-chave:** Eletrodo não modificado; Eletroanálise; fluometuron; isoproturon; *p*-nitrofenol.

## ABSTRACT

This work describes the development of electroanalytical methods for the detection and quantification of environmental pollutants using unmodified glassy carbon electrodes (GCE), addressing the increasing need for environmental monitoring due to intensified use of chemicals in agriculture. Key applications included the determination of the phenylurea herbicide fluometuron and the simultaneous determination of the herbicide isoproturon and the phenolic compound *p*-nitrophenol. The investigation of the electrooxidation reaction of fluometuron on GCE was conducted by cyclic voltammetry, which indicated irreversible behavior for this analyte. Quantum mechanics studies and Raman spectroscopy highlighted the strong interaction of fluometuron with defects on the GCE surface, influencing electroanalysis. The analytical curve was established by differential pulse voltammetry, using a 0.2 mol L<sup>-1</sup> Britton-Robinson buffer solution as the supporting electrolyte, with a pH adjusted to 2.2. The proposed method provided a detection limit of 62.0 µg L<sup>-1</sup> for fluometuron and demonstrated good repeatability between measurements, with an RSD below 6%. The results obtained by the electroanalytical method showed adequate accuracy, with recovery rates ranging from 82 to 99%, demonstrating the effectiveness of the unmodified GCE in determining fluometuron in river water samples and simulated serum, highlighting its potential for applications in environmental monitoring. Following this research, the focus shifted to the simultaneous determination of isoproturon and *p*-nitrophenol using GCE. Employing differential pulse voltammetry and optimizing the electroanalytical method with a 0.1 mol L<sup>-1</sup> Britton-Robinson buffer solution (pH 3.0) established calibration curves in the range of 99.21 to 480.77 µg L<sup>-1</sup>. This allowed the determination of detection limits of 20.0 µg L<sup>-1</sup> for isoproturon (+0.96 V vs. Ag/AgCl) and 13.0 µg L<sup>-1</sup> for *p*-nitrophenol (+1.15 V vs. Ag/AgCl). Additionally, the unmodified GCE demonstrated excellent repeatability and adequate sensitivity to be successfully applied in the simultaneous determination of isoproturon and *p*-nitrophenol in river water samples. The electrochemical method exhibited good accuracy with recovery results of 87-110%. It is emphasized that the analytical methods proposed in this study are characterized by their simplicity, reliability, and suitability for both routine laboratory analyses and field applications, benefiting from the portability of electrochemical methods.

**Keywords:** Unmodified electrode; Electroanalysis; fluometuron; isoproturon; *p*-nitrophenol.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Avanços na detecção eletroquímica: A) Nanomateriais (nanotubo de carbono). B) Microfabricação de eletrodos. C) Tecnologias de impressão e D) Integração com eletrônica.	23
<b>Figura 2:</b> Diagrama de uma célula eletroquímica com configuração de três eletrodos.	24
<b>Figura 3:</b> Esquema ilustrativo de um a) eletrodo de trabalho de disco, b) eletrodo de referência Ag/AgCl e c) contra eletrodo de fio de platina.	25
<b>Figura 4:</b> Janela eletroquímica útil em meio aquoso na presença de diferentes eletrólitos e eletrodos	27
<b>Figura 5:</b> Diferentes formas alotrópicas do carbono usadas em eletrodos: a) grafite, b) diamante dopado com boro, c) grafeno e d) carbono vítreo.	29
<b>Figura 6:</b> Atividade eletroquímica e faixa de potencial inerte para o carbono vítreo em diferentes eletrólitos	33
<b>Figura 7:</b> Países líderes no consumo agrícola de pesticidas em todo o mundo em 2021.	41
<b>Figura 8:</b> Mapa de contaminação por agrotóxicos em água potável nas cidades do Brasil de 2014 a 2017.	43
<b>Figura 9:</b> A) Voltamogramas cíclicos referentes ao GCE na ausência e na presença de fluometuron. B) Duas varreduras consecutivas na presença de fluometuron. $[FTN] = 37 \text{ mg L}^{-1}$ , $[B-R] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ .	63
<b>Figura 10:</b> A) Vinte varreduras consecutivas com a direção de varredura potencial invertida antes do início do pico I. B) Cem varreduras consecutivas.	64
<b>Figura 11:</b> Os espectros Raman coletados na superfície do GCE após dez varreduras CV em diferentes faixas de potencial, bem como os espectros Raman das soluções correspondentes e o espectro da amostra de fluometuron em pó. A inserção mostra as regiões de um dos GCE com depósitos visíveis de cor escura onde foram detectadas as linhas Raman de $878 \text{ cm}^{-1}$ .	66
<b>Figura 12:</b> Voltamogramas DP da oxidação do fluometuron em diferentes valores de pH. $[\text{fluometuron}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ; $[B-R] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; $E_{\text{pulse}} = 0,06 \text{ V}$ ; $t_{\text{pulse}} = 0,02 \text{ V}$ ; $v = 0,01 \text{ Vs}^{-1}$ .	67
<b>Figura 13:</b> Efeito do pH no potencial e intensidade do pico de oxidação do fluometuron. $[\text{fluometuron}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , $[B-R] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ .	67
<b>Figura 14:</b> A) Voltamogramas de pulso diferencial para diferentes eletrólitos de suporte na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 2,2. B) Intensidades de corrente de pico correspondentes. $[\text{fluometuron}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ; $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ .	68

<b>Figura 15:</b> A) Voltamogramas de pulso diferencial registrados em diferentes concentrações de tampão B-R variando de 0,05 a 0,3 mol L <sup>-1</sup> . B) Intensidades de corrente de pico correspondentes. [fluometuron] = 5 mg L <sup>-1</sup> ; v= 0,01 V s <sup>-1</sup> .....	69
<b>Figura 16:</b> A) CVs do GCE na presença de fluometuron a diferentes velocidades de varredura. B) <i>i</i> <sub>pa</sub> vs. v. [fluometuron] = 20 mg L <sup>-1</sup> ; [B-R] = 0,2 mol L <sup>-1</sup> , pH 2,20. ....	70
<b>Figura 17:</b> A) <i>i</i> <sub>pa</sub> vs. v <sup>1/2</sup> , B) log <i>i</i> <sub>pa</sub> vs. log v, [fluometuron] = 20 mg L <sup>-1</sup> , [B-R]= 0,2 mol L <sup>-1</sup> , pH= 2,20. ....	70
<b>Figura 18:</b> Dependência do E vs. log de <i>i</i> <sup>1/2</sup> . [fluometuron] = 37 mg L <sup>-1</sup> , [B-R] = 0,2 mol L <sup>-1</sup> , pH= 2,20. ....	71
<b>Figura 19:</b> Vista superior e lateral de A) Grafeno puro (PG) e a função de localização de elétrons (ELF), B) a molécula de fluometuron (FTN) e seu ELF, e C) o grafeno com um único defeito de vacância (VG) e seu ELF isosuperfície. Os átomos estão representados por cores, hidrogênio (rosa claro), carbono (marrom médio), nitrogênio (roxo nobre), oxigênio (vermelho) e flúor (prata metálica), enquanto a isosuperfície ELF é representada pela cor amarela. ....	73
<b>Figura 20:</b> Vista superior e lateral das três configurações mais estáveis de A) FTN/PG e B) FTN/VG. Também é mostrada a energia total relativa ( $\Delta E_{tot}$ ) em relação à conformação de menor energia (0,000 eV) para cada conjunto. Os átomos estão representados por cores, hidrogênio (rosa claro), carbono (marrom médio), nitrogênio (roxo nobre), oxigênio (vermelho) e flúor (prata metálica). ....	74
<b>Figura 21:</b> Espectros Raman simulados para A) dímero proposto do fluometuron e B) monômero proposto do fluometuron após adsorção e dissociação na superfície do GCE. As inserções estão relacionadas às estruturas propostas para o dímero e o monômero, respectivamente. ....	79
<b>Figura 22:</b> A) Estrutura otimizada de FTN. (B) Seu respectivo HOMO, (C) LUMO e (D) mapa de potencial eletrostático. ....	80
<b>Figura 23:</b> Intensidade de corrente de pico por DPV, SWV e LSV para fluometuron 20 mg L <sup>-1</sup> em solução tampão B-R 0,2 mol L <sup>-1</sup> (pH 2,2) utilizando a plataforma GCE; v= 0,02 V s <sup>-1</sup> ..	81
<b>Figura 24:</b> Voltammogramas de pulso diferencial para fluometuron usando o GCE. (A) Variação da velocidade de varredura com (B) os dados correspondentes. (C) Variação da amplitude de pulso com (D) os dados correspondentes. (E) Variação do tempo de pulso com (F) os dados correspondentes. [fluometuron] = 2 mg L <sup>-1</sup> , [B-R] = 0,2 mol L <sup>-1</sup> , pH= 2,20. ....	82
<b>Figura 25:</b> A) Voltamogramas de DP na presença de diferentes concentrações de fluometuron de 0,8 a 20 mg L <sup>-1</sup> . B) Variação da intensidade da corrente de pico na presença de diferentes concentrações de fluometuron. C) Comparação do gráfico de calibração para a determinação	

de fluometuron por calibração externa e adição de padrão. D) Gráfico de calibração de fluometuron obtido por calibração externa.....	83
<b>Figura 26:</b> Estudos de seletividade por DPV antes e após a adição de interferentes: A) Pirimicarbe, B) Pendimetalina, C) Isoproturon, D) Diuron, E) $Pb^{2+}$ , F) $Cu^{2+}$ e G) $Cd^{2+}$ . [fluometuron] = 2 mg L <sup>-1</sup> , [B-R] = 0,2 mol L <sup>-1</sup> , pH= 2,20. ....	86
<b>Figura 27:</b> Estabilidade operacional do GCE A) 50 ciclos e B) 30 ciclos. [fluometuron] = 37 mg L <sup>-1</sup> ; [B-R] = 0,2 mol L <sup>-1</sup> , pH 2,20. ....	88
<b>Figura 28:</b> Voltamogramas cíclicos referentes ao GCE na ausência e na presença de A) isoproturon e B) <i>p</i> -nitrofenol. [ISO e <i>p</i> -NP] = 3,7 mg L <sup>-1</sup> , [B-R] = 0,1 mol L <sup>-1</sup> ; $v = 0,02 V s^{-1}$ . ....	91
<b>Figura 29:</b> Voltamogramas cíclicos referentes ao GCE na ausência e na presença de isoproturon e <i>p</i> -nitrofenol. [ISO e <i>p</i> -NP] = 3,4 mg L <sup>-1</sup> , [B-R] = 0,1 mol L <sup>-1</sup> ; $v = 0,02 V s^{-1}$ ..	92
<b>Figura 30:</b> A) Voltamogramas cíclicos e B) DPV da oxidação do isoproturon e <i>p</i> -nitrofenol em diferentes valores de pH de 2,0 a 7,0. C) Intensidade de corrente de pico e D) Gráfico de correlação entre o potencial de pico obtido por DPV. [ISO e <i>p</i> -NP] = 3,7 mg L <sup>-1</sup> ; [B-R] = 0,1 mol L <sup>-1</sup> ; $v = 0,01 Vs^{-1}$ . ....	93
<b>Figura 31:</b> A) Voltamogramas de DP para diferentes eletrólitos de suporte na concentração de 0,1 mol L <sup>-1</sup> e pH 3,0. B) Intensidades de corrente de pico correspondentes. [ISO e <i>p</i> -NP] = 3,7 mg L <sup>-1</sup> ; $v = 0,01 V s^{-1}$ .....	94
<b>Figura 32:</b> A) Voltamogramas de DP registrados em diferentes concentrações de tampão B-R variando de 0,05 a 0,2 mol L <sup>-1</sup> . B) Intensidades de corrente de pico correspondentes. [ISO e <i>p</i> -NP] = 3,7 mg L <sup>-1</sup> ; $v = 0,01 V s^{-1}$ . ....	95
<b>Figura 33:</b> CVs do GCE na presença de A) isoproturon e B) <i>p</i> -nitrofenol a diferentes velocidades de varredura. [ISO] = 7,4 mg L <sup>-1</sup> , [ <i>p</i> -NP] = 3,8 mg L <sup>-1</sup> ; [B-R] = 0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH 3,00. ....	96
<b>Figura 34:</b> A) <i>ipa</i> vs. $v^{1/2}$ , B) $\log ipa$ vs. $\log v$ . [ISO] = 7,4 mg L <sup>-1</sup> , [ <i>p</i> -NP] = 3,8 mg L <sup>-1</sup> ; [B-R] = 0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH 3,00. ....	96
<b>Figura 35:</b> Dependência do E vs. $\log$ de $f^{1/2}$ A) isoproturon e B) <i>p</i> -nitrofenol [ISO] = 1,9 mg L <sup>-1</sup> , [ <i>p</i> -NP] = 1,0 mg L <sup>-1</sup> ; [B-R] = 0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH 3,00; $a = 100 mV$ e $\Delta Es = 2 mV$ . ....	97
<b>Figura 36:</b> A) Voltamogramas e B) Intensidade de corrente de pico obtidos por DPV, SWV e LSV para isoproturon e <i>p</i> -nitrofenol. [ISO e <i>p</i> -NP] = 3,7 mg L <sup>-1</sup> ; [B-R] = 0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH 3,00. ....	98
<b>Figura 37:</b> Voltammogramas de pulso diferencial para o isoproturon e <i>p</i> -nitrofenol usando o GCE. (A) Variação da velocidade de varredura com (B) os dados correspondentes. (C) Variação	

do tempo de pulso com (D) os dados correspondentes. (E) Variação da amplitude de pulso com (F) os dados correspondentes. [ISO e *p*-NP] = 3,7 mg L<sup>-1</sup>; [B-R] = 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 3,00..... 99

**Figura 38:** Curvas voltamétricas DP obtidas no GCE para: A) ISO em diferentes concentrações na presença de 250 µg L<sup>-1</sup> de *p*-NP. Inserção, gráfico de *i*<sub>pa</sub> versus concentração. B) *p*-NP em diferentes concentrações na presença de 250 µg L<sup>-1</sup> de ISO. Inserção, gráfico de *i*<sub>pa</sub> versus concentração. .... 100

**Figura 39:** A) Voltamogramas de DP na presença de diferentes concentrações de ISO e *p*-nNP de 99,21 a 480,77 µg L<sup>-1</sup>. B) Gráfico de calibração de isotroturon e *p*-nitrofenol obtido por adição de padrão. .... 101

**Figura 40:** DPR da corrente de pico do ISO e *p*-NP na presença de diferentes interferentes: a) bifeno, b) diuron, c) fluometuron, d) fipronil, e) glifosato, f) pirimicarb, g) roxarsone, h) Cd<sup>2+</sup>, i) Cu<sup>2+</sup>, j) Pb<sup>2+</sup> e k) Zn<sup>2+</sup>. .... 103

**Figura 41:** *i*<sub>pa</sub> obtidos por diferentes eletrodos modificados na presença de 296,44 µg L<sup>-1</sup> de ISO e *p*-NP preparados A) no mesmo dia e B) durante 5 dias consecutivos ..... 105

**Figura 42:** A) medidas de DPV na amostra enriquecida aumentando concentração de isotroturon e *p*-nitrofenol. B) Curva de adição padrão para o ISO e para o *p*-NP..... 106

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Técnicas voltamétricas aplicadas na detecção eletroquímica.....	37
<b>Tabela 2:</b> Estrutura e propriedades químicas do fluometuron.....	45
<b>Tabela 3:</b> Estrutura e propriedades químicas do isoproturon. ....	47
<b>Tabela 4:</b> Estrutura e propriedades químicas do <i>p</i> -nitrofenol. ....	49
<b>Tabela 5:</b> Lista de reagentes utilizados, com as respectivas fórmulas químicas e fornecedores. .....	53
<b>Tabela 6:</b> A energia total relativa ( $\Delta E_{tot}$ ), energia de adsorção ( $E_{ad}$ ), energia de interação ( $E_{int}$ ), energia de distorção FTN ( $E_{distFTN}$ ), energia de distorção PG ou VG ( $E_{dist(PG\ ou\ VG)}$ ) e o momento magnético total ( $mT$ ), para as configurações mais estáveis. .....	76
<b>Tabela 7:</b> Comparação dos parâmetros analíticos para a determinação de fluometuron com outras técnicas. ....	84
<b>Tabela 8:</b> Repetibilidade das medidas obtidas com o GCE em solução 0,2 mol L <sup>-1</sup> de tampão B-R, pH 2,2, contendo 2 mg L <sup>-1</sup> de solução de fluometuron obtida no mesmo dia. ....	87
<b>Tabela 9:</b> Repetibilidade das medidas obtidas com o GCE em solução 0,2 mol L <sup>-1</sup> de tampão B-R, pH 2,2, contendo 2 mg L <sup>-1</sup> de solução de fluometuron obtidas em dias diferentes. ....	87
<b>Tabela 10:</b> Características analíticas para a determinação de fluometuron usando o GCE não modificado (n = 3). ....	88
<b>Tabela 11:</b> Determinação da concentração de fluometuron em amostras de água de rio e soro (n = 3). ....	89
<b>Tabela 12:</b> Comparação dos parâmetros analíticos para a determinação de ISO e <i>p</i> -NP com outros eletrodos modificados encontrados na literatura. ....	102
<b>Tabela 13:</b> Efeito de possíveis interferentes na determinação simultânea de ISO e <i>p</i> -NP em proporções de concentração de 1:1 (analitos/interferentes) usando um GCE.....	104
<b>Tabela 14:</b> Determinação de ISO e <i>p</i> -NP em água de rio usando o GCE (n = 3) .....	106

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AB - Negro de Acetileno (do inglês *Acetylene Black*)
- Ag/AgCl - Eletrodo de Prata/Cloreto de Prata
- BDDE - Eletrodo de Diamante Dopado com Boro (do inglês *Boron-Doped Diamond Electrode*)
- BP86 - Funcional de troca-correlação desenvolvido por Becke e Perdew
- BPA - Bisfenol A (do inglês *Bisphenol A*)
- B-R - Tampão Britton-Robinson
- CAGR - Taxa Composta de Crescimento Anual (do inglês *Compound Annual Growth Rate*)
- CAS - Número de Registro (do inglês *Chemical Abstracts Service*)
- CCD - Dispositivo de Carga Acoplada (do inglês *Charge-Coupled Device*)
- CE - Contra-eletrodo (do inglês *Counter Electrode*)
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CV - Voltametria Cíclica (do inglês *Cyclic Voltammetry*)
- D3BJ - Correção de dispersão de Grimme D3 com amortecimento de Becke-Johnson
- Def2-TZVP - Conjunto de base de valência tripla polarizada def2
- DFT - Teoria do Funcional da Densidade (do inglês *Density Functional Theory*)
- DPA<sub>ad</sub>SV - Voltametria de Pulso Diferencial Adsorptiva (do inglês *Differential Pulse Adsorptive Stripping Voltammetry*)
- DPR - Desvio Padrão Relativo
- DPSV - Voltametria de Redissolução de Pulso Diferencial (do inglês *Differential Pulse Stripping Voltammetry*)
- DPV - Voltametria de Pulso Diferencial (do inglês *Differential Pulse Voltammetry*)
- E<sub>ad</sub> - Energia de Adsorção
- E<sub>b</sub> - Energia de Ligação
- E<sub>dist</sub> - Energia de Distorção
- E<sub>int</sub> - Energia de Interação
- ELF - Função de Localização de Elétrons (do inglês *Electron Localization Function*)
- E<sub>vac</sub> - Energia para Formar a Monovacância
- FTN - Fluometuron
- GCE - Eletrodo de Carbono Vítreo (do inglês *Glassy Carbon Electrode*)
- HOMO - Orbital Molecular Ocupado Mais Alto (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*)



HOPG - Grafite Pirolítico Altamente Orientado (do inglês *Highly Ordered Pyrolytic Graphite*)

HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês *High-Performance Liquid Chromatography*)

ISO - Isoproturon

KS - Kohn-Sham

LD50 - Dose Letal 50 (do inglês *Lethal Dose, 50%*)

LMR - Limites Máximos de Resíduos

LOD - Limite de Detecção (do inglês *Limit of Detection*)

LOQ - Limite de Quantificação (do inglês *Limit of Quantification*)

LSV - Voltametria de Varredura Linear (do inglês *Linear Sweep Voltammetry*)

LUMO - Orbital Molecular Não Ocupado Mais Baixo (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MD - Dinâmica Molecular (do inglês *Molecular Dynamics*)

mT - Momento Magnético Total

PAW - Projeto de Onda Aumentada (do inglês *Projector Augmented Wave*)

PBE - Perdew-Burke-Ernzerhof

PG - Grafeno Puro (do inglês *Pure Graphene*)

*p*-NP - *p*-Nitrofenol (do inglês *p-nitrophenol*)

RE - Eletrodo de Referência (do inglês *Reference Electrode*)

RHE - Eletrodo de Hidrogênio Reversível (do inglês *Reversible Hydrogen Electrode*)

SWV - Voltametria de Onda Quadrada (do inglês *Square Wave Voltammetry*)

UE - União Europeia

US EPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês *United States Environmental Protection Agency*)

VASP - Pacote de Simulação Ab Initio de Viena (do inglês *Vienna Ab Initio Simulation Package*)

vdW - van der Waals

VG - Grafeno com Defeito de Vacância (do inglês *Vacancy-Defected Graphene*)

WE - Eletrodo de Trabalho (do inglês *Working Electrode*)

$\Delta E_{tot}$  - Energia Total Relativa

## SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO.....	21
CAPÍTULO 1 – REVISÃO DE LITERATURA.....	22
<b>1.1. Avanços e Perspectivas em Detecção Eletroquímica .....</b>	<b>22</b>
<b>1.2. Fundamentos e Configurações do Sistema de Medição dos Métodos Eletroanalíticos .....</b>	<b>23</b>
<b>1.3. Eletrodo de trabalho .....</b>	<b>26</b>
<i>1.3.1. Diferenças e aplicações dos eletrodos para análises eletroquímicas .....</i>	<i>27</i>
<i>1.3.2. Tipos de eletrodos à base de carbono .....</i>	<i>28</i>
<i>1.3.3. Aplicações do eletrodo de carbono vítreo em análises eletroquímicas .....</i>	<i>34</i>
<i>1.3.4. Determinação voltamétrica e validação analítica .....</i>	<i>35</i>
<b>1.4. Poluentes Ambientais e Desafios de Gestão.....</b>	<b>39</b>
<b>1.5. Uso e Impacto de Agroquímicos: Uma visão global .....</b>	<b>40</b>
<b>1.6. Uso e Impacto de Agroquímicos no Brasil.....</b>	<b>42</b>
<b>1.7. Detecção Eletroanalítica de Contaminantes Ambientais .....</b>	<b>44</b>
<i>1.7.1. Fluometuron .....</i>	<i>45</i>
<i>1.7.2. Isoproturon .....</i>	<i>47</i>
<i>1.7.3. p-Nitrofenol.....</i>	<i>49</i>
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS .....	52
<b>2.1. Objetivo Geral.....</b>	<b>52</b>
<b>2.2. Objetivos Específicos .....</b>	<b>52</b>
<i>2.2.1. Análise eletroquímica de fluometuron empregando GCE .....</i>	<i>52</i>
<i>2.2.2. Detecção simultânea de isoproturon e p-nitrofenol com GCE .....</i>	<i>52</i>
CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	53
<b>3.1. Reagentes e soluções .....</b>	<b>53</b>
<b>3.2. Instrumentação .....</b>	<b>54</b>
<b>3.3. Preparação do eletrodo de trabalho.....</b>	<b>56</b>

<b>3.4. Procedimentos eletroquímicos</b> .....	56
3.4.1. <i>Comportamento eletroquímico das espécies de interesse sobre o GCE</i> .....	56
3.4.2. <i>Otimização dos parâmetros experimentais e operacionais</i> .....	59
3.4.3. <i>Curva de calibração</i> .....	60
3.4.4. <i>Avaliação da precisão e da estabilidade das medidas</i> .....	60
3.4.5. <i>Estudo de interferentes</i> .....	61
3.4.6. <i>Análise da amostra</i> .....	61
 CAPÍTULO 4 – Investigação eletroquímica, teórica e analítica do herbicida fenilureia fluometuron em eletrodo de carbono vítreo .....	63
<b>4.1. Comportamento eletroquímico do fluometuron</b> .....	63
<b>4.2. Espectroscopia Raman</b> .....	65
<b>4.3. Influência do valor de pH</b> .....	66
<b>4.4. Efeito do eletrólito suporte</b> .....	68
<b>4.5. Natureza do processo do eletrodo</b> .....	69
<b>4.6. Análise Computacional</b> .....	72
<b>4.7. Estudos de otimização da técnica</b> .....	80
<b>4.8. Determinação eletroquímica do Fluometuron</b> .....	82
<b>4.9. Seletividade, repetibilidade e estabilidade</b> .....	85
<b>4.10. Determinação do fluometuron em água de rio e amostra simulada de soro</b> ..	88
 CAPÍTULO 5 – Determinação simultânea de isoproturon e <i>p</i> -nitrofenol por voltametria de pulso diferencial em eletrodo de carbono vítreo .....	90
<b>5.1. Comportamento eletroquímico do isoproturon e <i>p</i>-nitrofenol</b> .....	90
<b>5.2. Influência do valor de pH</b> .....	92
<b>5.3. Efeito do eletrólito suporte</b> .....	94
<b>5.4. Natureza do processo do eletrodo</b> .....	95
<b>5.5. Estudos de otimização da técnica</b> .....	97
<b>5.6. Determinação eletroquímica do isoproturon e <i>p</i>-nitrofenol</b> .....	99
<b>5.7. Seletividade e repetibilidade</b> .....	103

<b>5.8. Determinação simultânea do isoproturon e <i>p</i>-nitrofenol em água de rio .....</b>	<b>105</b>
CONCLUSÃO.....	107
REFERÊNCIAS .....	108

## APRESENTAÇÃO

---

A crescente necessidade de intensificar a produção mundial de alimentos para atender à demanda da população em rápida expansão é amplamente reconhecida. No entanto, a produção agrícola moderna dificilmente pode ser concebida sem o uso de produtos químicos sintéticos, como pesticidas e compostos fenólicos. Estima-se que cerca de um terço da produção agrícola mundial dependa desses compostos para mitigar perdas de rendimento, porém os resíduos resultantes podem causar poluição ambiental e representar riscos de envenenamento para a fauna e a saúde humana [1]. Conseqüentemente, há um crescente interesse científico na análise destas substâncias químicas no ambiente.

Nesse contexto, esta tese representa uma modesta contribuição ao estudo analítico de poluentes ambientais através de métodos eletroquímicos, focando nos herbicidas fenilureia fluometuron e isoproturon, e no composto fenólico *p*-nitrofenol. Neste estudo, adotou-se o uso de um eletrodo de carbono vítreo não modificado, uma ferramenta clássica na análise eletroquímica. A singularidade deste estudo consiste em estudar a viabilidade e a aplicabilidade desse eletrodo na detecção de poluentes comumente encontrados no meio ambiente, mas pouco explorados na literatura científica.

Estruturada em cinco seções, a tese começa com uma revisão bibliográfica no Capítulo 1 sobre os temas englobados no trabalho, seguida pela definição dos objetivos da pesquisa no Capítulo 2. O Capítulo 3 detalha os procedimentos experimentais adotados, enquanto o Capítulo 4 se dedica à apresentação e discussão dos resultados obtidos na investigação eletroquímica, teórica e analítica do herbicida fenilureia fluometuron. O Capítulo 5, por sua vez, foca no desenvolvimento de um método eletroanalítico para a determinação simultânea de isoproturon e *p*-nitrofenol em amostra de água de rio. Por último, são apresentadas as conclusões e as referências citadas neste trabalho.

## CAPÍTULO 1 – REVISÃO DE LITERATURA

---

### 1.1. Avanços e Perspectivas em Detecção Eletroquímica

O termo “detecção eletroquímica” é usado para descrever uma série de técnicas de detecção que se baseia na interação entre processos químicos e elétricos para detectar e quantificar substâncias em uma amostra [2,3]. Ela é amplamente utilizada em diversas áreas, como química, biologia, medicina e meio ambiente, devido à sua alta sensibilidade, seletividade e capacidade de monitorar reações em tempo real [4,5]. Os princípios básicos da detecção eletroquímica envolvem a geração de sinais elétricos por reações químicas no sistema eletroquímico [2].

Avanços recentes em métodos baseados em eletroquímica têm sido marcados por inovações significativas (Figura 1). Algumas dessas inovações incluem:

- A. **Nanomateriais:** O uso de nanomateriais, como nanotubos de carbono e nanopartículas metálicas, tem melhorado a sensibilidade e a seletividade dos eletrodos. Esses materiais oferecem uma maior área de superfície e propriedades catalíticas únicas, facilitando reações redox mais eficientes [6,7].
- B. **Microfabricação de Eletrodos:** A miniaturização dos eletrodos, através de técnicas de microfabricação, tem permitido o desenvolvimento de dispositivos portáteis para análises *in situ*. Isso é especialmente útil em aplicações biomédicas e ambientais [8].
- C. **Tecnologias de Impressão:** A impressão de eletrodos em substratos flexíveis abriu caminho para dispositivos vestíveis que podem monitorar por exemplo marcadores biológicos em tempo real, úteis na medicina personalizada e no monitoramento da saúde [9].
- D. **Integração com Eletrônica:** A integração de sensores eletroquímicos com microeletrônica e sistemas de comunicação sem fio está impulsionando o desenvolvimento de redes de sensores para monitoramento ambiental e industrial [10].

**Figura 1:** Avanços na detecção eletroquímica: A) Nanomateriais (nanotubo de carbono). B) Microfabricação de eletrodos. C) Tecnologias de impressão e D) Integração com eletrônica.



Esses avanços estão transformando a detecção eletroquímica em uma ferramenta ainda mais poderosa e versátil, reforçando seu papel em uma ampla variedade de aplicações, como no monitoramento ambiental e em diagnósticos médicos mais rápidos e precisos [3]. Sua capacidade de detectar substâncias em baixas concentrações, é essencial em áreas como monitoramento ambiental, onde a detecção precoce de poluentes pode ter implicações significativas para a saúde e segurança pública [11,12]. Portanto, a integração da eletroquímica com outras tecnologias e a tendência crescente de miniaturização dos dispositivos eletroquímicos ampliam seu escopo de aplicação. Isso inclui o uso em dispositivos móveis e para análises diretamente no local de interesse, o que aprimora significativamente a eficiência e praticidade do monitoramento e análise de substâncias químicas em diversos contextos.

## 1.2. Fundamentos e Configurações do Sistema de Medição dos Métodos Eletroanalíticos

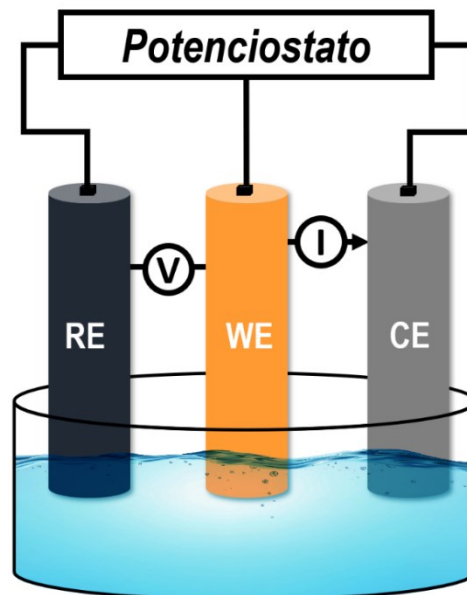
A eletroanalítica é um subcampo da eletroquímica que se dedica ao desenvolvimento, caracterização, compreensão e aplicação de métodos de análise química. Ela ocupa uma posição fundamental na interface entre a ciência analítica e a eletroquímica [13]. Os métodos eletroanalíticos são baseados nos princípios e técnicas experimentais da eletroquímica para identificar e quantificar substâncias alvo através de suas propriedades eletroquímicas [14,15]. Uma de suas mais importantes características relaciona-se com o fato destas técnicas possibilitarem o estabelecimento de relações diretas entre a concentração do analito e propriedades elétricas específicas, como corrente, potencial, condutividade, resistência ou

carga. Como as medidas destas propriedades são facilmente acessíveis experimentalmente, as técnicas eletroanalíticas são adequadamente utilizadas na quantificação de espécies de interesse nas diferentes áreas de estudo [16].

Entre as técnicas mais empregados na eletroanalítica, destaca-se a voltametria, que obtém informações sobre o analito por meio da medição da corrente resultante de reações de oxidação ou redução. Essas reações ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho dentro da célula eletroquímica, onde um potencial suficiente para que essas reações ocorram é aplicado para induzir a eletrólise. Esse processo facilita a transferência de elétrons, seja de forma cinética ou termodinâmica, em conformidade com a lei de Nernst [16–18].

Normalmente, as medições voltamétricas mais comuns são feitas em um sistema de três eletrodos imersos em uma solução contendo eletrólito e espécies eletroativas, que se deseja estudar. O experimento é controlado por um circuito elétrico conhecido como potenciostato, que mantém o potencial aplicado entre os eletrodos de trabalho (WE) e de referência (RE) e usa um conversor de corrente para tensão para medir a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo (CE) [19]. Um sistema eletroquímico típico e seu princípio são mostrados na Figura 2.

**Figura 2:** Diagrama de uma célula eletroquímica com configuração de três eletrodos.



Fonte: Adaptado da referência [20].

O eletrodo de trabalho é onde a reação de interesse (impulsionada pelo potencial aplicado) ocorre. Conseqüentemente, esse eletrodo deve ser preparado de maneira metódica e reprodutível. Os eletrodos de trabalho mais comuns são os eletrodos de disco, nestes, um

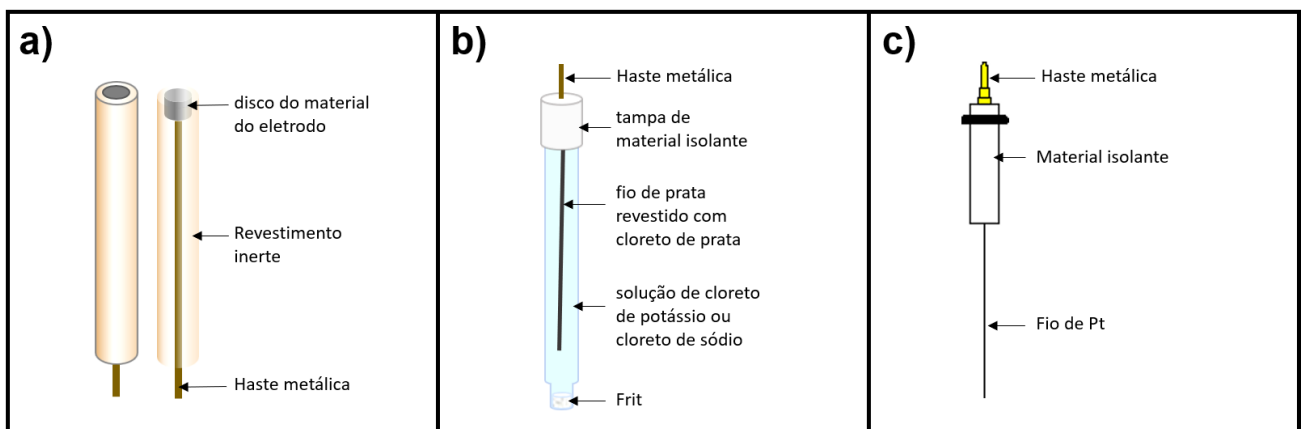


cilindro ou fio do material de eletrodo é encapsulado por um revestimento inerte, deixando apenas a seção transversal em formato de disco exposta. Esse design facilita a conexão do disco a um fio na outra extremidade do encapsulamento, permitindo a integração ao circuito eletroquímico (Figura 3A). Os materiais comuns em eletroquímica para eletrodos de trabalho são platina e ouro, assim como uma variedade de fases de carbono [18,19,21].

O eletrodo de referência deve fornecer um potencial constante e para isso deve-se evitar que corrente elétrica flua por esse eletrodo pois tal processo pode levar a mudanças na interface eletrodo/solução e, portanto, a alteração do potencial. Para reduzir a resistência da solução entre o eletrodo de trabalho e de referência, eles são colocados próximos um do outro. Um eletrodo de referência comum é o eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) (Figura 3B) o qual é constituído por um fio de prata revestido com uma película de cloreto de prata imerso em uma solução de cloreto de potássio ou de cloreto de sódio 3 mol L<sup>-1</sup> ou saturada.[18,19,21].

O contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar é um caminho de corrente para completar o circuito elétrico. O eletrodo auxiliar deve ter uma grande área de superfície para permitir um alto fluxo de corrente mesmo com potenciais baixos. Dessa forma, a eletrólise, a produção de gases ou a formação de radicais livres são evitadas. Para pesquisadores que trabalham com diversos materiais, a platina é um bom eletrodo auxiliar devido à sua inércia química em relação à maioria das soluções. Os eletrodos de platina incluem eletrodos de folha de platina, eletrodos de fio de platina (diversos formatos) e eletrodos de malha de platina. A Figura 3C mostra um contra-eletrodo de fio de platina [18,19,21].

**Figura 3:** Esquema ilustrativo de um a) eletrodo de trabalho de disco, b) eletrodo de referência Ag/AgCl e c) contra eletrodo de fio de platina.



Fonte: A autora

Por fim, as medições voltamétricas são realizadas em uma alta concentração da solução de eletrólito suporte (como sais de KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KClO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>) a fim de eliminar a influência da migração de íons nos processos de eletrodo.

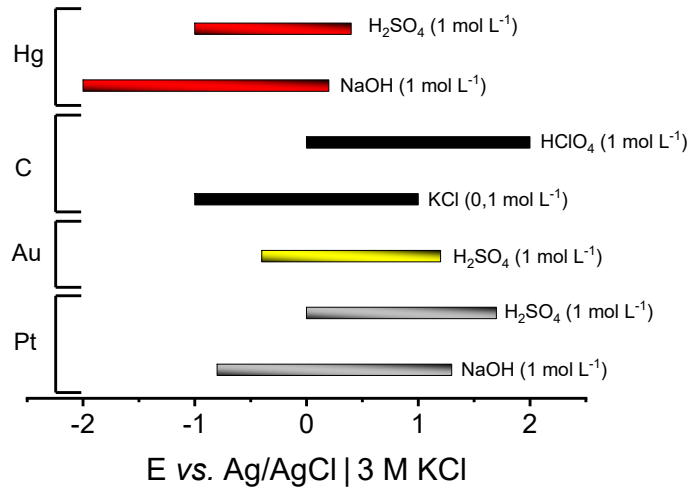
### 1.3. Eletrodo de trabalho

No campo da eletroquímica, o eletrodo de trabalho desempenha um papel importantíssimo, pois é o núcleo da detecção eletroquímica, servindo como local primário para as reações de oxidação e redução, fornecendo a interface entre o analito e a célula eletroquímica [22]. Ele não apenas auxilia a transferência de elétrons, mas também determina a eficácia com que uma substância é detectada e quantificada. Portanto, existem algumas características que um eletrodo de trabalho deve possuir para ser considerado um candidato adequado em análises eletroquímicas, como baixa corrente de fundo, ampla janela de potencial, reprodutibilidade, estabilidade e cinética de transferência de elétrons.

A classificação dos eletrodos baseia-se em vários critérios, incluindo o material de construção, que pode variar de metais nobres como platina e ouro até carbono em várias formas, como carbono vítreo ou diamante dopado com boro. Cada material possui características distintas que influenciam a eficiência e o tipo de reações que podem ser conduzidas [17,18,20]. Na maioria dos casos, é preferido um eletrodo “inerte” que não apresente atividade eletroquímica nas condições de teste. Tal substrato facilita uma análise simples porque todas as características eletroquímicas podem ser atribuídas a espécie de interesse. No entanto, alcançar essa condição ideal na prática é desafiador, uma vez que o substrato frequentemente exibe alguma influência nas respostas eletroquímicas, seja através de capacitância, alterações na fase superficial ou eletrocatalise de fundo [18,23]. Portanto, tal condição, pode ser um desafio, pois o comportamento observado depende não apenas das propriedades do substrato, mas também do eletrólito, da janela de potencial, da temperatura, da purga de gás e de outras condições de teste [24].

A escolha do eletrólito suporte é essencial, pois este deve não apenas conduzir íons eficientemente, mas também ser quimicamente inerte em relação ao eletrodo e à amostra. A compatibilidade entre o eletrodo e o eletrólito afeta diretamente a janela potencial do eletrodo, que é o intervalo de potenciais elétricos no qual o eletrodo pode operar sem que ocorra a degradação do material ou interferência indesejada das reações eletroquímicas [17,18,20]. A visualização dessas janelas operacionais pode ser observada na Figura 4, que mostra as faixas de potencial para diferentes materiais de eletrodos em contato com vários eletrólitos aquosos.

**Figura 4:** Janela eletroquímica útil em meio aquoso na presença de diferentes eletrólitos e eletrodos



Fonte: Adaptado da referência [20].

Além dos materiais e eletrólitos, o *design* do eletrodo de trabalho é igualmente importante. Fatores como a área de superfície, rugosidade e morfologia da superfície do eletrodo podem influenciar significativamente a velocidade e a eficiência das reações eletroquímicas.

### 1.3.1. Diferenças e aplicações dos eletrodos para análises eletroquímicas

Há uma variedade de eletrodos comerciais disponíveis no mercado, que podem ser utilizados em sua forma padrão (sem modificação) ou modificados com materiais específicos para atender às necessidades de cada aplicação. Ambos os tipos têm suas características distintas, vantagens, limitações e aplicações, o que os torna temas de grande interesse na pesquisa e desenvolvimento de métodos eletroquímicos.

Os eletrodos modificados têm ganhado destaque nos estudos eletroanalíticos modernos, principalmente por suas características de sensibilidade e especificidade aprimoradas. Esses avanços permitem uma detecção mais precisa e uma melhor discriminação entre diferentes analitos [22]. No entanto, eletrodos modificados podem ser limitados pela estabilidade a longo prazo e em alguns casos por sua incapacidade de restaurar a atividade após contaminação da superfície [25]. Em comparação com os eletrodos modificados, as propriedades superficiais dos eletrodos não modificados têm certas limitações, como áreas

superficiais específicas menores, menos grupos funcionais de superfície e menor especificidade [22]. No entanto, a investigação inicial com esses tipos de eletrodos pode fornecer *insights* valiosos e evitar interpretações equivocadas sobre a eletrocatalise e a sensibilidade analítica que podem surgir com eletrodos modificados, caso mecanismos subjacentes que influenciam a resposta voltamétrica não sejam cuidadosamente analisados [26]. Além disso, os eletrodos não modificados podem servir como referencial inicial nas análises eletroquímicas, pois proporcionam uma superfície de eletrodo mais simples e sem modificações específicas que podem influenciar a resposta eletroquímica. Dessa forma evita-se complexidades adicionais, permitindo uma avaliação mais clara do comportamento redox dos analitos com menor interferência do material do eletrodo [26].

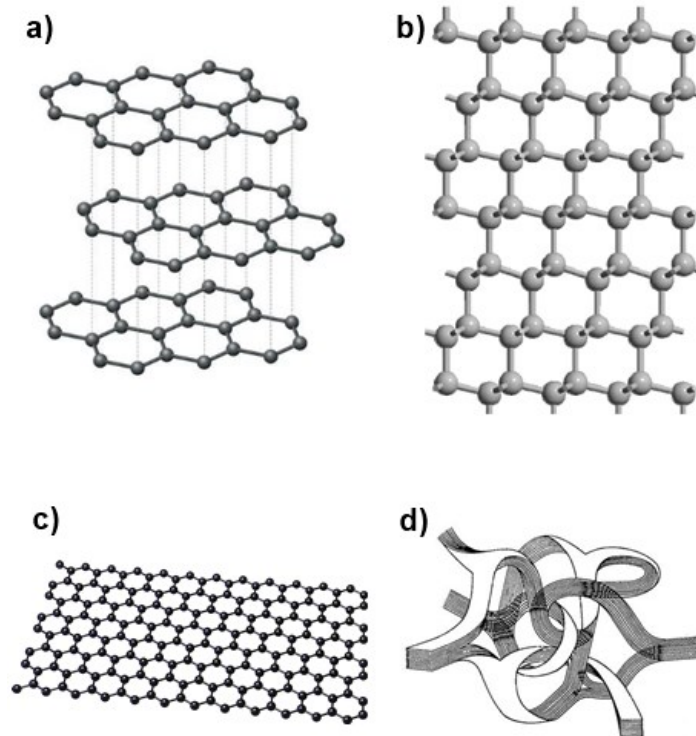
Diversos estudos têm demonstrado a utilidade e simplicidade de eletrodos não modificados, contribuindo significativamente para o avanço e a melhoria das técnicas eletroanalíticas. Notavelmente, um grupo de pesquisadores brasileiros tem conduzido extensas pesquisas utilizando eletrodos de diamante dopado com boro (BDDE) na detecção e análise de substâncias psicoativas em contextos forenses. Eles destacam a aplicação de métodos eletroanalíticos, para identificar drogas como LSD, cocaína, ecstasy, entre outras, em amostras apreendidas. Os estudos enfatizam a precisão, sensibilidade e seletividade dos métodos desenvolvidos com BDDE, mostrando sua eficácia em fornecer análises rápidas e confiáveis, essenciais para aplicações em análises forenses [27–30]. Além disso, a utilização de eletrodos não modificados de outros materiais, como ouro e platina, também tem sido explorada na pesquisa eletroanalítica. Por exemplo, um eletrodo de ouro foi utilizado em estudos voltamétricos para a detecção de metilsiotiazolinona (MIT) [31], enquanto um eletrodo de platina demonstrou eficácia na análise de carboplatina com aplicações em estudos do impacto do consumo de drogas em células de câncer de ovário [32]. Esses estudos reforçam a versatilidade e eficiência dos eletrodos não modificados em aplicações analíticas diversas.

### ***1.3.2. Tipos de eletrodos à base de carbono***

Os eletrodos à base de carbono são amplamente utilizados devido à sua disponibilidade, baixo custo (dependendo da forma), facilidade de modificação e relativa inércia química. Há uma ampla gama de formas de carbono disponíveis para uso como material de eletrodo, com várias formas alotrópicas exibindo propriedades distintas. Dado ao polimorfismo do carbono, existem eletrodos em grafite, diamante dopado com boro, carbono vítreo, nanomateriais de carbono (ex: grafeno), etc (Figura 5) [33]. Cada uma dessas formas

possui atributos únicos que os tornam adequados para aplicações específicas, o que evidencia a flexibilidade e a adaptabilidade dos eletrodos de carbono em diferentes contextos analíticos.

**Figura 5:** Diferentes formas alotrópicas do carbono usadas em eletrodos: a) grafite, b) diamante dopado com boro, c) grafeno e d) carbono vítreo.



Fonte: Adaptado da referência [34].

Cada tipo de eletrodo de carbono oferece características distintas que podem ser otimizadas para aplicações específicas, desde análises ambientais até a fabricação de dispositivos eletroquímicos avançados. A compreensão das propriedades de cada eletrodo, como janelas de potencial, sensibilidade e capacidade de modificação, é essencial para escolher o eletrodo mais adequado para uma aplicação particular, maximizando a eficácia e a precisão dos resultados eletroquímicos.

Algumas características das principais formas alotrópicas de carbono utilizados na análise voltamétrica é apresentada a seguir.

- **Grafite**

A grafite, um polimorfo natural do carbono, é reconhecida por sua estabilidade termodinâmica e excelente condutividade elétrica devido à sua estrutura de camadas paralelas

de anéis hexagonais de carbono  $sp^2$ , onde elétrons dos orbitais  $\pi$  deslocalizados permitem livre movimentação (Figura 5A) [35,36]. As camadas de grafite são unidas por fracas forças de Van der Waals, tornando-a fácil de separar e suscetível à abrasão [33]. Sua produção pode ocorrer tanto naturalmente, em formas como grafite em flocos, veios ou microcristalina, quanto sinteticamente através da pirólise de precursores como o coque de petróleo [33,36]. A grafite pirolítica, uma forma altamente ordenada e pura, é produzida por tratamento térmico de precursores carbonáceos a temperaturas acima de 2800 °C, resultando em um material com propriedades anisotrópicas únicas e elevada resistência mecânica e à corrosão, sendo utilizada frequentemente em eletrodos de trabalho devido à sua estabilidade eletroquímica [33]. Além disso, a grafite serve como precursor para a fabricação de outros tipos de eletrodos, como eletrodos de grafeno, eletrodo de pasta de carbono e compósitos de grafite, que oferecem propriedades melhoradas para aplicações específicas, como maior área superficial e reatividade química [33].

Eletrodos de grafite exibem uma janela de potencial consideravelmente ampla e variável dependendo do eletrólito utilizado. Em estudos recentes, observou-se que a região de potencial inerte do grafite altamente orientado (HOPG) varia entre -0,55 e +2,06 V *vs.* RHE em 0,1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, -1,03 e +2,20 V *vs.* RHE em 0,1 mol L<sup>-1</sup> NaAc, e -0,72 e +1,94 V *vs.* RHE em 0,1 mol L<sup>-1</sup> NaOH [37]. Essas faixas de potenciais permitem a utilização do eletrodo de grafite em diversas aplicações eletroquímicas.

#### ▪ **Diamante Dopado com Boro**

Os eletrodos de diamante dopado com boro (BDDE) destacam-se por sua robustez e ampla gama de aplicações [38]. Normalmente, o BDDE é predominantemente condutor  $sp^3$ , mas modificando-o com compostos de carbono é possível obter uma condutividade combinada de  $sp^2$  e  $sp^3$  (Figura 5B) [39]. Originado da introdução de boro no diamante, esse material é conhecido por sua excepcional dureza e estabilidade química, os BDDEs são capazes de conduzir eletricidade, contrariando a natureza isolante do diamante puro [33,40]. Esta condutividade é alcançada pela dopagem controlada com boro durante o processo de deposição química de vapor, que envolve plasma de hidrogênio e metano [41,42]. O resultado é um material não apenas condutor, mas também extremamente resistente à corrosão e mecanicamente estável [40].

O BDDE se destaca ainda pela baixíssima suscetibilidade à adsorção de compostos orgânicos e pela estabilidade de sua corrente de fundo [33,40], além de possuírem uma faixa de

potencial eletroquímico muito ampla, variando de -2,5 a +2,5 V vs. Ag/AgCl em tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 5,0) [20]. Este eletrodo pode ser usando tanto meios tanto aquosos quanto orgânicos, facilitando sua aplicação em análises eletroquímicas que demandam altos potenciais anódicos e ambientes químicos agressivos [33,40]. Além disso, os tratamentos de superfície, como a terminação com hidrogênio ou oxigênio, influenciam diretamente na hidrofobicidade e na cinética de transferência de elétrons do eletrodo, aspectos cruciais para a especificidade e eficiência das análises [43–45]. Vale ressaltar que, o nível de dopagem com boro, a razão sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> e a terminação superficial são considerados os principais fatores que influenciam suas propriedades eletroquímicas, pois têm grande impacto na cinética, na adsorção molecular, na largura da janela potencial e na condutividade [44].

- **Nanomateriais de carbono (grafeno)**

O grafeno é composto por uma única camada de átomos de carbono arranjados em uma rede hexagonal bidimensional (Figura 5C), tem propriedades mecânicas, químicas, ópticas, térmicas e elétricas excepcionais [46–48]. Devido ao seu pequeno tamanho (0,142 nm), ele está incluído em um grupo denominado nanomateriais de carbono [49]. Inicialmente o grafeno era obtido pela clivagem micromecânica de grafite, atualmente existem métodos mais eficientes e controlados de produção, incluindo a síntese a partir de grafite, deposição química de vapor, entre outros [40].

O grafeno pode formar estruturas mais complexas, como fulerenos, nanotubos e grafite, dependendo do seu arranjo [46]. Sua estrutura única confere ao material uma área superficial extremamente grande (2630 m<sup>2</sup>/g) e características como alta condutividade elétrica e térmica, resistência superior à do diamante e uma alta transmitância óptica [40,46,49]. Essas características tornam o grafeno ideal para aplicações em sensores eletroquímicos, onde promove efetivamente a transferência de elétrons e melhora a sensibilidade dos dispositivos. A versatilidade do grafeno também permite sua funcionalização com diferentes grupos químicos, aumentando ainda mais suas aplicações potenciais em diversas áreas.

- **Eletrodo de carbono vítreo**

O eletrodo de carbono vítreo (GCE) é um dos mais populares entre os eletrodos baseados em carbono. Como o próprio nome sugere, o carbono vítreo carrega uma combinação de características cerâmicas e vítreas. Sua estrutura química é composta por átomos de carbono

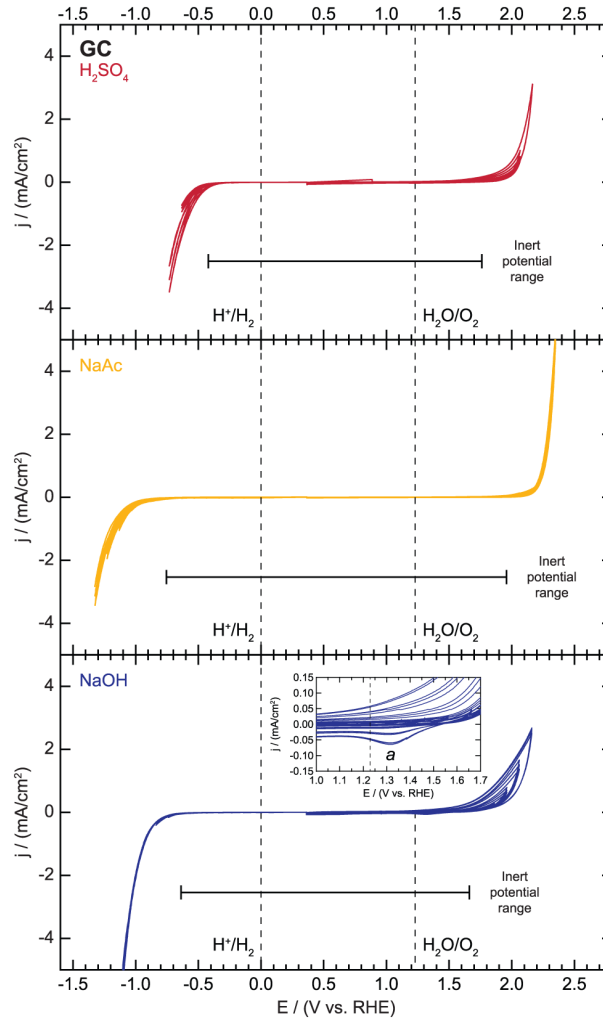
hibridizados  $sp^2$ , dispostos principalmente em um padrão hexagonal. Alguns especialistas sugerem que a estrutura do carbono vítreo está relacionada à do grafeno e grafite [50–52]. Os eletrodos de carbono vítreo são robustos, possuindo uma estrutura composta por planos grafiticos organizados aleatoriamente em uma topologia complexa que garantem propriedades isotrópicas, ou seja, mantêm características uniformes em todas as direções. (Figura 5D). Isso é particularmente vantajoso em aplicações eletroquímicas onde a orientação do material eletródico não deve afetar os resultados experimentais [33,40,53].

O carbono vítreo é um exemplo de carbono não grafitizável, ou seja, um carbono que não pode ser transformado em grafite cristalina mesmo a temperaturas de 3000 °C e superiores [54]. Além da estabilidade térmica muito elevada, este substrato possui outras propriedades físicas, químicas e mecânicas atraentes. Sua resistividade elétrica é da mesma ordem que a dos materiais de carbono regulares e sua condutividade térmica é relativamente alta comparada com a dos materiais cerâmicos comuns [55]. Uma característica distintiva do carbono vítreo, em comparação com alguns outros carbonos não grafitizáveis, é a baixa reatividade. Isso pode ser atribuído à presença de uma maior proporção de partículas completamente fechadas ou a uma microestrutura mais densamente compactada do que em outros carbonos. Essas propriedades conferem ao material uma impermeabilidade a gases e líquidos, além de uma reatividade significativamente reduzida [50,54].

Assim como ocorre em outros tipos de eletrodos, no eletrodo de carbono vítreo, a janela de potencial é fortemente influenciada pelo tipo de eletrólito utilizado. Um estudo realizado por Benck e colaboradores (2014) mostrou que, em uma solução de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a janela de potencial inerte do GCE se estendeu de  $-0,42$  a  $+1,76 \text{ V vs. RHE}$ . Em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaAc}$  foi de  $-0,76$  a  $+1,96 \text{ vs. RHE}$ , enquanto que em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaOH}$ , essa faixa varia de  $-0,64$  a  $+1,66 \text{ V vs. RHE}$ . Este estudo evidencia que o GCE conduz uma corrente extremamente baixa em uma ampla faixa de potencial e demonstra notável estabilidade em todos os eletrólitos testados (Figura 6) [37]. Além disso, um estudo utilizando  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de carbonato de propileno com hexafluorofosfato de tetrabutílamônio ( $\text{KPF}_6$ ) como eletrólito de suporte mostrou que a janela de potencial pode se estender ainda mais, indo de  $-3,2 \text{ V}$  a  $+3,6 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$  [56]. Esta ampla faixa de potencial torna o GCE particularmente útil para uma variedade de estudos eletroquímicos, permitindo a exploração de reações redox de uma gama diversificada de compostos.



**Figura 6:** Atividade eletroquímica e faixa de potencial inerte para o carbono vítreo em diferentes eletrólitos



Fonte: Benck *et al.*, 2014 [37]

A versatilidade do GCE é complementada pela praticidade do seu uso, pois devido ao seu exterior vítreo, o material é fácil de limpar e polir, mantendo assim a sua vida útil por mais tempo. Além disso, o carbono vítreo também pode ser facilmente obtido em forma de disco para uso em aparelhos de disco rotativo [33,37,40]. Portanto, o carbono vítreo atende a todos os requisitos para materiais de eletrodos, com propriedades como facilidade de transferência de carga e estabilidade eletroquímica em uma ampla janela de potencial, facilidade de limpeza da superfície entre as medições e toxicidade nula. Aliado à sua baixa reatividade química, impermeabilidade, alta dureza e boa condutividade elétrica, o eletrodo de carbono vítreo se estabeleceu ao longo das décadas como um material de eletrodo padrão em eletroquímica [50,57].

Neste estudo, usamos o GCE como eletrodo de trabalho devido às suas propriedades supramencionadas.

### *1.3.3. Aplicações do eletrodo de carbono vítreo em análises eletroquímicas*

O uso do GCE no desenvolvimento de métodos eletroquímicos para a detecção de diferentes compostos químicos tem sido amplamente estudado, abrangendo várias áreas como farmacêutica, análises clínicas e alimentícias e monitoramento e remediação ambiental [58]. A seguir, é apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre as mais variadas aplicações de um GCE não modificado.

Em um estudo conduzido por Kozub e colaboradores em 2010, os autores demonstraram a eficácia e a versatilidade do GCE investigando a determinação eletroquímica de nitrito utilizando um GCE não modificado. Eles exploraram as capacidades analíticas desse eletrodo em comparação com versões modificadas reportadas na literatura científica. Utilizando técnicas voltamétricas e amperométricas, os pesquisadores obtiveram limites de detecção (LOD) relativamente baixos, sendo que o menor valor de LOD foi alcançado por cronoamperometria correspondendo a  $4 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>. Portanto, mesmo sem modificação, o GCE ofereceu sensibilidade e precisão adequada para a análise de nitrito, sem a necessidade de modificações. Além disso, o estudo revisou criticamente algumas possíveis interpretações equivocadas de resultados analíticos obtidos com eletrodos quimicamente modificados amplamente relatados na literatura, especificamente, os autores demonstraram matematicamente que as modificações do eletrodo influenciam a cinética eletródica, alterando principalmente o potencial de pico sem causar grandes mudanças nos valores de corrente. Eles argumentam que se uma alteração na corrente observada exceder 30% em comparação com o esperado apenas pela modificação, tais diferenças devem ser atribuídas a outros fatores físicos, como mudança na área superficial ou na reatividade química do eletrodo [26].

Um outro estudo realizado por Taşdemir em 2016, examinou o comportamento eletroquímico do cefditoreno pivoxil (CTP) um fármaco antibiótico, utilizando métodos eletroquímicos experimentais e cálculos teóricos. Este estudo foi realizado através de experimentos com GCE não modificado, explorando as respostas voltamétricas do CTP em diferentes condições. O GCE, mostrou um pico de oxidação irreversível para o CTP a aproximadamente +0,8 V vs. Ag/AgCl em um tampão Britton-Robinson, indicando a oxidação de  $1e^-/1H^+$ . As propriedades favoráveis do GCE, como sua ampla janela potencial, superfície facilmente renovável e boa condução elétrica, permitiram a detecção sensível e precisa do CTP, tanto em amostras de comprimidos quanto em soro humano, demonstrando a aplicabilidade do método para análises farmacêuticas e clínicas [59].

No ano de 2019, Pinto e colaboradores (2019) realizaram um estudo apresentando uma metodologia voltamétrica indireta para a determinação seletiva de formaldeído. O método baseia-se na oxidação eletroquímica do 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL) em GCE não modificado, gerado pela reação seletiva entre formaldeído e acetilacetona. Este foi o primeiro trabalho sobre a oxidação eletroquímica de DDL para a determinação indireta de formaldeído, alcançando uma melhoria significativa na seletividade e sensibilidade, com um limite de detecção de 0,13 mg L<sup>-1</sup>. O eletrodo foi aplicado na determinação de DDL em amostras alimentícias de cogumelos [60].

Adicionalmente, investigações eletroquímicas focadas na detecção ambiental também têm demonstrado a utilidade do GCE. Recentemente, em 2023, Soares e equipe desenvolveram um método voltamétrico utilizando GCE para a determinação do herbicida diuron. Este eletrodo foi selecionado após a análise comparativa com outros eletrodos sólidos tradicionais, incluindo platina, diamante dopado com boro, ouro, onde o GCE apresentou a melhor resposta. A técnica de voltametria de onda quadrada (SWV) aplicada permitiu alcançar um limite de detecção notável de 0,2 nmol L<sup>-1</sup>. O estudo destaca a sensibilidade e eficácia do método para avaliar contaminação por diuron em águas próximas a cultivos de cana-de-açúcar, sem a necessidade de modificar o GCE, simplificando significativamente o processo analítico [58]. Logo, a capacidade do eletrodo de carbono vítreo em determinar diversos compostos em diferentes campos de investigação atesta sua importância como uma ferramenta analítica versátil e muito útil.

#### ***1.3.4. Determinação voltamétrica e validação analítica***

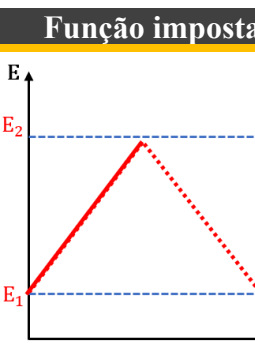
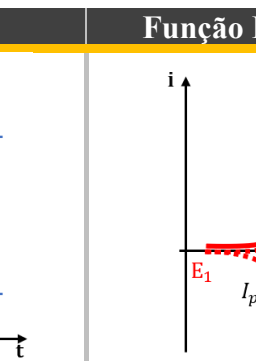
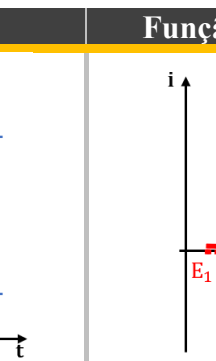
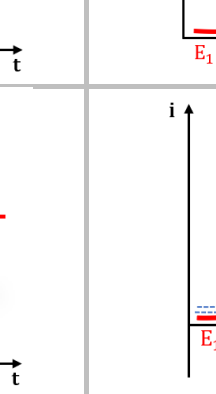
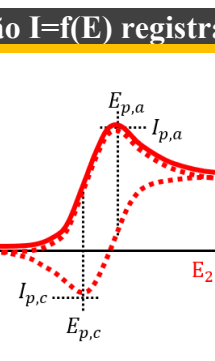
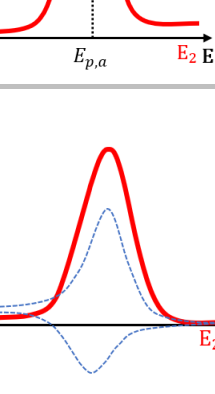
Além da escolha do eletrodo de trabalho, a técnica para a detecção também é crucial na investigação de analitos em pesquisas eletroquímicas. Para tanto, técnicas eletroanalíticas são empregadas permitindo a detecção de analitos em concentrações muito baixas e, ainda, apresentando uma resposta de corrente de forma rápida, pois são técnicas que não exigem que o sistema atinja o equilíbrio [61]. Dentre as diversas técnicas eletroanalíticas, as voltamétricas tem sido amplamente discutidas e aplicadas na comunidade científica, destacando-se por sua versatilidade, pois são técnicas que podem ser aplicadas para os mais diversos tipos de analitos e em diferentes meios [17,18,21]. Técnicas como voltametria linear, voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial e voltametria de onda quadrada são frequentemente utilizadas para explorar a faixa de potencial e as capacidades de detecção dos eletrodos [62]. Cada técnica tem suas particularidades que podem realçar ou limitar a sensibilidade e a seletividade do

eletrodo para determinados analitos. A escolha da técnica para a detecção adequada, depende não apenas das propriedades do eletrodo, mas também das características específicas do analito e do objetivo do estudo. Diante do exposto, as técnicas que serão utilizadas nesta proposta, são brevemente descritas a seguir, e a Tabela 1 mostra o sinal de excitação correspondente a cada uma delas.

- *Voltametria de varredura linear (LSV: linear sweep voltammetry)*. Neste método, o potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência é variado linearmente com o tempo, e a corrente gerada pelo eletrodo de trabalho devido à reação eletroquímica correspondente é registrada e plotada em uma curva de resposta I-E [23].
- *Voltametria cíclica (CV: cyclic voltammetry)*. Esta técnica envolve um ciclo potencial entre dois valores. Pode ser entendido como duas etapas de voltametria de varredura linear aplicadas consecutivamente para voltar ao valor inicial. Assim, o potencial é linearmente variado primeiro de  $E_1$  para  $E_2$  e, finalmente, a variação é invertida de  $E_2$  para  $E_1$ . Quando um composto eletroquimicamente ativo e capaz de sofrer uma reação reversível está presente na fase de solução, um pico de corrente anódica no potencial  $E_{p,a}$  é detectado com a corrente de pico  $I_{p,a}$ . Quando o potencial é varrido de volta durante a varredura reversa, um pico de corrente adicional ( $E_{p,c}$ ) pode ser observado com uma corrente de pico catódica  $I_{p,c}$  [63].
- *Voltametria de pulso diferencial (DPV: differential pulse voltammetry)*. Nesta técnica, cada pulso de potencial é fixo, de baixa amplitude (10 a 100 mV), e se sobrepõe a um potencial de base aplicado por um longo período a fim de se encontrar a região limite do transporte de matéria [18]. A corrente é medida em dois pontos para cada pulso, o primeiro ponto (1) logo antes de o pulso ser aplicado e o segundo (2) no final do pulso. Subtrair o valor da corrente em (1) do valor de (2) torna possível subtrair a corrente de base para manter a corrente faradaica. A diferença entre as medições de corrente nesses pontos para cada pulso é determinada e plotada contra o potencial aplicado, o voltamograma resultante está na forma gaussiana do pico da corrente, cuja intensidade é proporcional à concentração dos compostos a serem quantificados. A DPV é uma das técnicas voltamétricas mais sensíveis porque há minimização da corrente capacitiva [23,64].

- *Voltametria de onda quadrada (SWV: square wave voltammetry)*. Nesta técnica, uma varredura de potencial baseada em pulsos de onda quadrada, ou seja, pulsos sequenciais no sentido direto e reverso da varredura, é aplicada ao eletrodo de trabalho na célula eletroquímica, enquanto a corrente é medida apenas no final de cada aplicação de pulso. Este método é muito apropriado para discriminar a corrente faradaica produzida devido aos processos eletroquímicos que ocorrem na célula eletroquímica, da corrente capacitiva produzida pela carga e descarga do capacitor da dupla camada gerado na interface eletrodo-solução. Usando esta técnica, melhores fatores de sensibilidade, rapidez nas análises e limites de detecção são alcançados para processos reversíveis [23].

**Tabela 1:** Técnicas voltamétricas aplicadas na detecção eletroquímica.

Técnica	Função imposta	Função $I=f(E)$ registrada
LSV (linha sólida) e CV (linha pontilhada)		
DPV		
SWV		

As técnicas eletroanalíticas são frequentemente empregadas na validação de métodos analíticos. A validação de um método analítico é uma etapa fundamental para garantir

que os resultados obtidos reflitam com precisão o valor verdadeiro de referência de uma amostra. Este processo é essencial para a quantificação e determinação exatas das quantidades e, ocasionalmente, das características dos elementos ou compostos desconhecidos que serão objeto de estudo pelo analista. A validação analítica para as técnicas voltamétricas envolve vários critérios fundamentais para garantir a confiabilidade dos resultados [65]. Seguem algumas figuras de mérito frequentemente encontradas no processo de validação [66]:

- **Linearidade:** Indica a relação linear entre o sinal analítico e a concentração do analito, dentro de uma faixa específica de trabalho;
- **Faixa de trabalho:** Corresponde aos limites de concentração nos quais o método mantém sua capacidade de produzir um sinal linear em relação à quantidade do analito;
- **Limite de detecção (LOD) e quantificação (LOQ):** São os menores níveis de concentração do analito que podem ser detectados e quantificados de forma confiável pelo método, respectivamente;
- **Seletividade:** Capacidade do método de diferenciar e quantificar o analito na presença de outras substâncias que podem estar presentes na amostra;
- **Precisão:** Refere-se à consistência dos resultados ao repetir a análise sob as mesmas condições experimentais, indicando a reprodutibilidade das medições.
- **Exatidão:** Mede quão próximos os resultados experimentais estão dos valores verdadeiros ou aceitos, demonstrando a fidelidade do método;
- **Robustez:** Avalia a capacidade do método de permanecer inalterado frente a pequenas variações nas condições experimentais, indicando sua confiabilidade sob diversas condições de uso.

Ao se estabelecer padrões rigorosos para cada uma dessas métricas, é possível garantir que a metodologia analítica seja não apenas adequada para o propósito pretendido, mas também que resista à análise crítica em aplicações científicas e regulatórias. Isso contribui para a excelência na prática laboratorial e para a credibilidade dos dados gerados. Se todos os parâmetros testados atenderem aos critérios de aceitação predefinidos, o método será considerado adequado ao propósito.

Nesse contexto, se validados, os métodos eletroquímicos podem contribuir significativamente para o monitoramento ambiental. Esses métodos não apenas fornecem dados precisos sobre as quantidades de contaminantes, como agroquímicos, mas também revelam os

mecanismos de oxidação e redução envolvidos, além de identificar possíveis produtos de decomposição.

#### **1.4.Poluentes Ambientais e Desafios de Gestão**

A deterioração da saúde ambiental causada pela rápida industrialização, urbanização e aumento da pressão populacional é uma grande preocupação mundial. Poluentes ambientais, provenientes tanto de fontes antropogênicas quanto naturais, são amplamente distribuídos e podem ser móveis e persistentes no ar, água, solo, sedimentos e organismos, mesmo em baixas concentrações [67]. Eles podem representar um risco significativo para os seres vivos, devido à sua natureza prejudicial ou tóxica, destacando-se pela persistência e capacidade de bioacumulação no meio ambiente, bem como pela possibilidade de exposições prolongadas e recorrentes [68].

As fontes antropogênicas de contaminação ambiental incluem produtos químicos empregados ou gerados como subprodutos em processos industriais, efluentes, produtos de uso doméstico e agropecuário, pesticidas e derivados de petróleo. A poluição proveniente destas fontes é frequentemente um dos principais contribuintes para a degradação do ambiente como um todo [69]. Entre os poluentes que geram apreensão generalizada estão os pesticidas e compostos fenólicos e seus derivados, devido às suas amplas aplicações, persistência e toxicidade potencial.

Os pesticidas, que incluem herbicidas, inseticidas e fungicidas entre outros, são usados extensivamente para controlar pragas e doenças nas culturas agrícolas, mas também podem ser encontrados em áreas urbanas, onde são aplicados para o controle de vetores de doenças e pragas em jardins e domicílios. Essas substâncias podem ser transportadas por via aérea, infiltrarem-se em lençóis freáticos ou serem carregadas por escoamento superficial para corpos d'água, afetando não apenas as áreas de aplicação, mas também regiões distantes [70,71].

Os compostos fenólicos e seus derivados, por outro lado, são compostos químicos amplamente usados em produtos industriais, como plásticos, resinas, corantes e medicamentos. A presença de compostos fenólicos nos ecossistemas também está relacionada com a produção e degradação de numerosos pesticidas e com a geração de esgotos industriais. Estes produtos químicos são exemplos de compostos orgânicos persistentes considerados poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) e pela União Europeia (UE) devido à sua toxicidade para organismos aquáticos e ao seu potencial para causar efeitos adversos à saúde [72,73].

A combinação da persistência, bioacumulação e toxicidade faz dos pesticidas e compostos fenólicos poluentes ambientais particularmente desafiadores. Eles podem causar uma ampla gama de efeitos negativos, incluindo problemas reprodutivos, distúrbios no desenvolvimento, danos ao sistema nervoso e aumentar o risco de certas doenças. Diante desses riscos, a gestão e o controle eficazes desses poluentes tornam-se cruciais [72,73].

### **1.5. Uso e Impacto de Agroquímicos: Uma visão global**

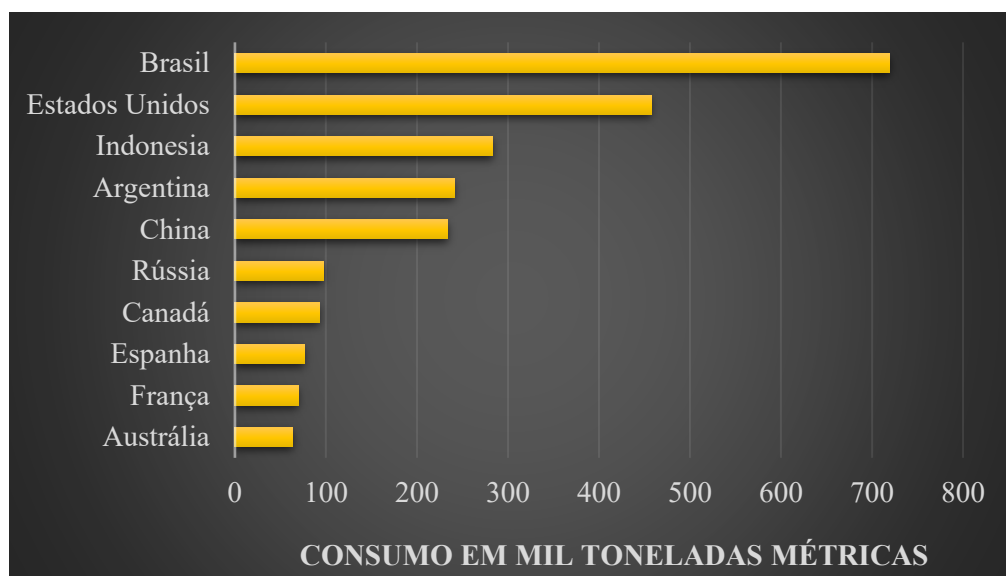
Os desafios ambientais que enfrentamos em escala global demandam esforços de toda a comunidade internacional. Estima-se que cerca de 70% dos ecossistemas naturais do planeta já foram comprometidos pela ação humana, e o processo de destruição continua. Os impactos antropogênicos sobre a biosfera já ultrapassaram repetidamente os limites considerados sustentáveis por estudos ambientais. Anualmente, milhares de toneladas de variadas substâncias são introduzidas no ambiente, excedendo a capacidade dos ecossistemas de se regenerarem de forma natural [74]. Grande parte dos problemas ambientais relacionados aos poluentes antropogênicos está frequentemente associada à agricultura, notadamente pelo uso intensivo de agroquímicos, como pesticidas e compostos fenólicos, visando ampliar a produtividade agrícola [75,76]. No entanto, vale ressaltar que o uso de produtos químicos agrícolas está diminuindo em países de alta renda, devido à crescente conscientização sobre seus efeitos prejudiciais, entretanto, em países de baixa e média renda, o consumo desses produtos continua a crescer. Um estudo, publicado na *Nature Geoscience* [77], produziu um modelo global que mapeia o risco de poluição causado por 92 produtos químicos comumente usados como pesticidas agrícolas em 168 países. A pesquisa avaliou o risco para o solo, a atmosfera e as águas superficiais e subterrâneas, identificando a Ásia, especialmente China, Japão, Malásia e Filipinas, como as regiões com maiores áreas de alto risco de poluição. Destaca-se também a preocupação em outras regiões como África e América Latina, onde o aumento da produção agrícola de *commodities* como soja, óleo de palma e algodão tem levado ao uso intensivo de pesticidas para maximizar a produtividade.

De acordo com os dados de mercado recentes do *Gran View Research* [78], o mercado global de agroquímicos valia US\$ 234,27 bilhões em 2023, e deverá crescer a uma taxa composta de crescimento anual (CAGR) de 3,1% de 2024 a 2030. A região Ásia-Pacífico dominou o mercado com uma participação de receita superior a 27% em 2023, destacando-se como o maior produtor de insumos agrícolas.



Em todo o mundo são utilizados cerca de 4 milhões de toneladas de agroquímicos, dos quais 50% são herbicidas, 30% são inseticidas, 18% são fungicidas e o restante corresponde a outros tipos de agroquímicos [79]. Em 2021, o Brasil liderou o ranking dos dez principais países consumidores de agrotóxicos do mundo, com cerca de 719,51 mil toneladas (Figura 7). Os Estados Unidos ficaram em segundo lugar, com 457,39 mil toneladas consumidas, totalizando um consumo global de 3,53 milhões de toneladas de pesticidas nas métricas daquele ano [80].

**Figura 7:** Países líderes no consumo agrícola de pesticidas em todo o mundo em 2021.



Fonte: Statista [80]

Atualmente no Brasil, o mercado de agroquímicos e o registro de novos pesticidas seguem em expansão. Este crescimento é evidenciado pelo valor de mercado atingindo 20 bilhões de dólares em 2022/23, marcando um aumento de 43% e também devido a aprovação recorde em um único ano de novos pesticidas, com 505 registros em 2023 [81,82]. As projeções indicam um aumento na produção agrícola e na demanda por agrotóxicos, especialmente após a sanção da nova Lei dos Agrotóxicos, que modifica a regulamentação anterior, permitindo o registro de produtos contendo substâncias que podem ser consideradas cancerígenas ou que induzam deformações, mutações e distúrbios hormonais, entre outros. Agora, a proibição se aplica apenas a produtos que representem "risco inaceitável" à saúde humana ou ao meio ambiente. A nova lei também remove barreiras anteriores sobre produtos sem antídotos conhecidos ou métodos para prevenir riscos ambientais e de saúde pública. Adicionalmente,

elimina a possibilidade de entidades diversas impugnarem ou cancelarem registros de agroquímicos [83].

Dado o cenário atual, é evidente a necessidade urgente de ações coordenadas para mitigar os impactos ambientais adversos. A expansão do mercado de agroquímicos, especialmente em regiões vulneráveis, sublinha a importância de políticas mais rigorosas e sustentáveis. Contudo, no Brasil, a realidade mostra uma tendência preocupante de regulamentações ambientais flexíveis, aliada à falta de aderência às normativas vigentes e à prática ilegal do uso desses produtos. Esses fatores se unem para intensificar os prejuízos ao meio ambiente e à saúde pública, ampliando os riscos vinculados à utilização desses agentes químicos.

## **1.6. Uso e Impacto de Agroquímicos no Brasil**

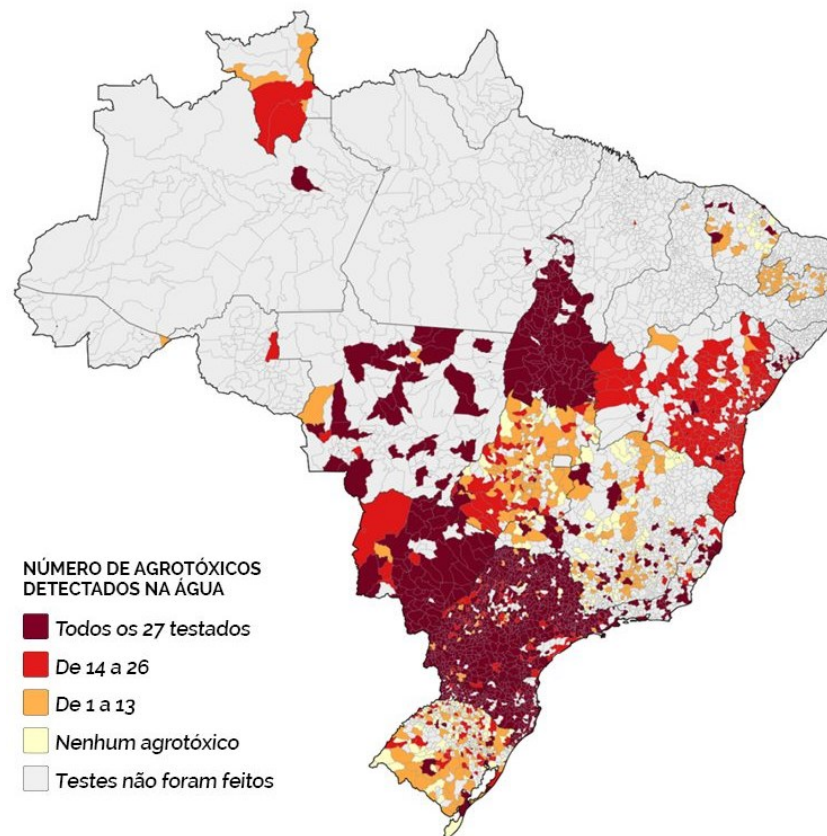
Nos últimos anos, o Brasil tem apresentado uma tendência de aumento notável no uso de defensivos agrícolas. Neste cenário, como o país é um grande produtor e exportador de alimentos agrícolas, este aumento representa um problema ambiental sem precedentes. Corroborando essa preocupação, um estudo de revisão sistemática conduzido por Andrade e colaboradores em 2021 [84] revelou um panorama alarmante. Identificou-se que agricultores brasileiros recorrem ao uso extensivo de diversos pesticidas, incluindo clorpirifós, carbendazim, diuron, tebuconazol, tiabendazol, dimetoato, acefato, metamidofós, imidaclopride, tiametoxam, azoxistrobina e difenoconazol, tanto de forma legal quanto ilegal. Na última década, foram registrados 270 casos de uso irregular de resíduos de pesticidas, os quais ou não eram permitidos para determinadas culturas ou excediam os Limites Máximos de Resíduos (LMR) estabelecidos.

A imprudência no uso de agroquímicos no território brasileiro tem acarretado graves consequências, entre elas, a morte de polinizadores em massa. Entre 2019 e 2023, diversos eventos ilustram a gravidade do problema: desde a descoberta de meio bilhão de abelhas mortas em três meses em 2019 (400 milhões no Rio Grande do Sul, 50 milhões em Santa Catarina, 45 milhões no Mato Grosso do Sul e 7 milhões em São Paulo) associados a exposição a pesticidas contendo neonicotinóides e fipronil, até casos específicos de intoxicação por agrotóxicos em diferentes estados brasileiros como no Rio Grande do Sul em 2021 [85], na Bahia e no Mato Grosso em 2023 [86].

Além disso, a contaminação não se restringe apenas à fauna. Há relatos de contaminação por agrotóxico em água, afetando diretamente a saúde humana. Uma

investigação conjunta da Repórter Brasil, Agência Pública e a organização suíça *Public Eye* revelou que resíduos de pesticidas foram encontrados em 86% das amostras de água potável testadas em 454 municípios, abrangendo uma população de 33 milhões de habitantes. Dentre os produtos químicos identificados, cinco são classificados como “prováveis cancerígenos” pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, enquanto seis são apontados pela União Europeia como causadores de disfunções endócrinas. O relatório também destaca a presença alarmante de um coquetel de 27 substâncias tóxicas, encontrado com regularidade num período de quatro anos, na água potável de 1.396 municípios brasileiros [87,88]. A Figura 8 mostra a extensão da contaminação da água por agrotóxicos no Brasil, evidenciando áreas com alta concentração dessas substâncias nocivas.

**Figura 8:** Mapa de contaminação por agrotóxicos em água potável nas cidades do Brasil de 2014 a 2017.



Fonte: Sistema de informação de vigilância e qualidade da água para consumo humano (Sisagua).

Um outro estudo realizado por Ramos e colaboradores [89], publicado na revista *Environmental Pollution*, monitorou a ocorrência de compostos fenólicos em um rio e na água tratada por uma estação de tratamento de água convencional ao longo de um ano em Minas Gerais, Brasil. Os compostos mais frequentemente encontrados nas águas superficiais foram o

2,3,4-triclorofenol (234-TCP), 2,4-dimetilfenol (24-DMP) e *p*-nitrofenol (*p*-NP), enquanto na água tratada foram o *p*-nitrofenol e o bisfenol A (BPA). Os resultados indicaram variação sazonal na concentração desses micropoluentes, relacionada aos períodos de menor chuva. A avaliação de risco confirmou o potencial de toxicidade dos compostos fenólicos, uma vez que a maioria dos compostos avaliados era altamente tóxica para o meio ambiente e representava um risco significativo para a saúde humana, mesmo na água tratada.

Diante disso, ressalta-se a urgência em reforçar a fiscalização e implementar regulamentações mais severas para o uso de agroquímicos. É igualmente importante avançar no desenvolvimento de métodos para identificar e quantificar estes compostos em diversas matrizes ambientais, dada a ameaça que representam tanto para a saúde quanto para o meio ambiente. Essas medidas são vitais para mitigar os riscos associados, promovendo uma abordagem mais segura e sustentável na gestão de agrotóxicos e na proteção dos recursos naturais e da saúde pública.

### **1.7. Detecção Eletroanalítica de Contaminantes Ambientais**

Nas últimas décadas, esforços consideráveis têm sido empreendidos para desenvolver métodos confiáveis de detecção de contaminantes em diferentes matrizes. Tradicionalmente, a detecção e quantificação de contaminantes ambientais, como pesticidas e compostos fenólicos têm sido realizadas por meio de técnicas analíticas convencionais, como as técnicas cromatográficas associadas a diversos tipos de detectores [90–92]. No entanto, embora altamente eficaz, as técnicas cromatográficas enfrentam vários desafios a serem considerados, incluindo o investimento significativo necessário tanto para o equipamento quanto para os itens consumíveis (colunas cromatográficas, solventes ultrapuros, etc.), a falta de portabilidade dos instrumentos e a necessidade de mão de obra especializada [93–96].

Em contraste, as técnicas eletroanalíticas emergem como uma alternativa promissora para a determinação de pesticidas e compostos fenólicos, pois oferecem sensibilidade e seletividade na detecção desses poluentes, além de proporcionarem resultados rápidos e precisos, o que é crucial para aplicações que demandam monitoramento contínuo. Além disso, são caracterizadas por sua economia operacional, menor dependência de reagentes e consumíveis caros, e a portabilidade dos equipamentos, que permite a realização de testes *in situ* [97–99].

A análise de poluentes ambientais, particularmente pesticidas e compostos fenólicos, é complexa devido à diversidade química destes contaminantes. Eles abrangem

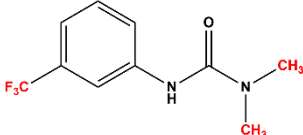
diferentes grupos químicos, possuem uma vasta gama de polaridades e propriedades químicas, e frequentemente ocorrem em baixas concentrações nas matrizes ambientais. Para enfrentar esses desafios, é necessário desenvolver métodos precisos e sensíveis para identificar e quantificar os níveis desses poluentes nas amostras [100,101]. A característica dos pesticidas e compostos fenólicos de possuir grupos que podem ser facilmente reduzidos ou oxidados torna as técnicas eletroquímicas particularmente adequados para seu monitoramento e análise [102,103]. Essas abordagens eletroquímicas permitem uma investigação detalhada do comportamento eletroquímico dos contaminantes, incluindo a cinética e os mecanismos das reações de eletrooxidação, contribuindo significativamente para a eficácia do monitoramento ambiental.

Diante desse cenário, a análise de compostos específicos, como fluometuron, isoproturon e *p*-nitrofenol, exemplifica a aplicação prática e a eficiência das técnicas eletroquímicas.

### 1.7.1. Fluometuron

Fluometuron (1,1-Dimetil-3-[3-(trifluorometil) fenil] ureia), CAS 2164-17-2 (Tabela 2), é um sólido cristalino incolor ou branco, inodoro, solúvel em água e ligeiramente solúvel em acetona, clorofórmio, metanol, etanol e outros solventes orgânicos.

**Tabela 2:** Estrutura e propriedades químicas do fluometuron.

Estrutura Química	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Solubilidade (mg L <sup>-1</sup> ) em água a 20 °C
	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	232,20	105

O fluometuron é um herbicida fenilureia sistêmico seletivo que atua em plantas suscetíveis inibindo a fotossíntese [104]. Este composto tem sido amplamente utilizado para controlar ervas daninhas de folha larga e gramíneas em culturas agrícolas (por exemplo, algodão e cana-de-açúcar) [105]. Pode ser aplicado na pré-emergência, para controle de ervas daninhas antes do plantio, ou pós-emergência, após o surgimento das culturas-alvo e das ervas daninhas,

e pode ter atividade residual por vários meses [104]. O fluometuron está disponível em formulações líquidas, fluidas a seco e em pó molhável [106].

O fluometuron e seus metabólitos são móveis e persistentes no meio ambiente. É detectado em águas subterrâneas e superficiais, bem como no solo em áreas de uso. A principal via de degradação do fluometuron e seu principal degradado (N-(3-trifluorometil)fenilureia) é o metabolismo microbiano [107]. No entanto, como este herbicida e seus produtos degradados não são voláteis e esses processos degradativos não são rápidos, esses compostos estarão disponíveis para lixiviação para águas subterrâneas e escoamento para águas superficiais em muitas condições de uso. Uma vez nas águas subterrâneas ou superficiais, espera-se que o fluometuron persista devido à sua estabilidade à hidrólise e fotólise [106,108].

Fluometuron é um irritante cutâneo leve que afeta a membrana mucosa que reveste a pele, o trato gastrointestinal e o sistema respiratório, pode causar opacidade da córnea em animais de teste. Este herbicida é praticamente não tóxico nem por ingestão com um LD<sub>50</sub> oral para ratos de ambos os sexos de 8,9 g kg<sup>-1</sup> de peso corporal, nem por via dérmica com um LD<sub>50</sub> dérmico relatado maior que 2 g kg<sup>-1</sup> em ratos e superior a 10 g kg<sup>-1</sup> em coelhos. Estudos demonstraram que animais tratados com dosagens letais de fluometuron exibiram sinais de depressão, respiração ofegante, hiperpneia, lacrimejamento e vasoconstrição periférica. Embora não haja nenhum relato de casos de envenenamento por fluometuron em humanos, este produto é considerado um inibidor moderado da colinesterase. A inibição da colinesterase foi observada em cobaias expostas por inalação a 588 mg/m<sup>3</sup> por 2 horas [105,106]. As exposições ao fluometuron também demonstraram causar danos ao fígado, rins e baço em estudos feitos com animais [108].

A presença de fluometuron no ambiente em certas concentrações pode ser prejudicial para os seres vivos, evidenciando a necessidade de desenvolver métodos para quantificar esse herbicida em diferentes matrizes ambientais. Contudo, a literatura sobre a detecção eletroquímica de fluometuron é escassa. Uma busca no banco de dados Scopus, utilizando palavras-chave como 'detection', 'electrochemical' e 'fluometuron', resultou na identificação de apenas um estudo adicional além do discutido nesta pesquisa. Isso indica uma lacuna significativa no conhecimento sobre o monitoramento desse pesticida.

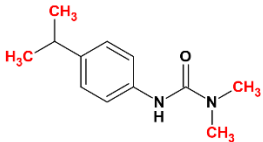
Demir *et al.* (2021) [109] usando voltametria de redissolução de pulso diferencial (DPSV) e um sensor de nanotubo de carbono de paredes múltiplas modificado com ftalocianina com ferro (III) (FePc/MWCNTP) determinaram fluometuron em amostras de água da torneira e formulações de herbicidas comerciais (Cottonex 500 SC®). Após o estudo dos parâmetros,

os autores obtiveram uma faixa linear de concentração variando de 0,4 a 15,0 mg L<sup>-1</sup> com um limite de detecção de 69,8 µg L<sup>-1</sup> e um limite de quantificação de 233 µg L<sup>-1</sup>.

### 1.7.2. Isoproturon

O isoproturon (3-(4-isopropilfenil)-1,1-dimetilureia), CAS 34123-59-6 (Tabela 3), é classificado como um herbicida do grupo das fenilureias. Este composto apresenta-se como um pó incolor, destacando-se por sua solubilidade em uma ampla gama de solventes orgânicos. Além disso, o isoproturon é estável quando exposto à luz e mantém essa estabilidade em uma ampla faixa de pH, desde condições ácidas até alcalinas [110].

**Tabela 3:** Estrutura e propriedades químicas do isoproturon.

Estrutura Química	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Solubilidade (mg L <sup>-1</sup> ) em água a 20 °C
	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	206,30	65

O isoproturon é um herbicida sistêmico seletivo amplamente reconhecido por sua eficácia no controle de ervas daninhas de folhas largas e gramíneas que germinam em uma diversidade de culturas agrícolas, incluindo trigo, outros cereais, cana-de-açúcar, citros, algodão e aspargo. Sua aplicação é global, abrangendo muitos países onde se busca maximizar a produtividade agrícola e minimizar as perdas causadas por infestações de ervas daninhas [111]. Estudos ecotoxicológicos indicam que o isoproturon, bem como alguns de seus metabólitos, apresenta toxicidade significativa para invertebrados aquáticos, algas de água doce e a atividade microbiana, refletindo um potencial risco ambiental [105,112]. Além disso, o isoproturon está classificado como cancerígeno de categoria 2, o que aumenta as preocupações sobre seu impacto na saúde [113].

Historicamente, até a primeira década dos anos 2000, isoproturon estava entre os herbicidas mais usados globalmente [112]. Até 2016, era utilizado em 22 países europeus. Porém, com base em preocupações ambientais e de saúde, incluindo riscos de desregulação endócrina, a Comissão Europeia optou por não renovar sua aprovação, conforme estabelecido pelo Regulamento de Implementação da Comissão (UE) 2016/872, levando à proibição de seu

uso e comercialização dentro dos Estados membros da União Europeia a partir de 30 de setembro de 2016 [113–115]. Em contraste, no Brasil, o isoproturon ainda é permitido sob regulamentações específicas. O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), por exemplo, definiu limites de referência para a presença desta substância em produtos de origem animal, com um valor estabelecido de  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ , conforme delineado na Instrução Normativa Nº 5, de 23 de abril de 2019 [116]. Assim, apesar das proibições em alguns locais, o uso do isoproturon continua em uso em diversos países. Isso reflete a complexidade do equilíbrio entre os benefícios agrícolas e as preocupações ambientais e de saúde. Tal cenário tem estimulado a realização de pesquisas, incluindo estudos eletroquímicos, que se mostram eficazes na detecção de isoproturon em níveis de concentração muito baixos, contribuindo para o monitoramento ambiental e a avaliação de riscos associados ao uso desse pesticida.

Zhou e coautores (2020) desenvolveram um sensor eletroquímico para a detecção rápida e sensível do isoproturon, utilizando um material híbrido de nanotubos de carbono de paredes múltiplas modificado com óxido de grafeno (GO-MWCNTs-COOH). Este sensor foi otimizado por voltametria de onda quadrada (SWV), apresentando uma faixa linear de detecção de  $0,30$  a  $15,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  e um limite de detecção de  $0,10 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Caracteriza-se por boa repetibilidade, alta reprodutibilidade, excelente seletividade e estabilidade a longo prazo. Foi aplicado com sucesso na análise de amostras reais, como água de campos de arroz, tomates e alfaces, com recuperações variando entre 97% e 105%, e um desvio padrão relativo (DPR) inferior a 2,5%, valores próximos aos resultados obtidos pela cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), demonstrando seu grande potencial para aplicações práticas [117].

Em 2022, Liu e colaboradores desenvolveram um sensor eletroquímico para a determinação do herbicida isoproturon baseado em GCE modificado com nanopartículas de negro de acetileno (AB). A estratégia de síntese assistida por ultrassom permitiu a obtenção de nanopartículas de AB com uma rede de carbono do tipo colar de perólas, exibindo excelente condutividade elétrica e capacidade de dispersão, o que melhorou significativamente o desempenho do sensor na detecção eletroquímica do isoproturon. O sensor eletroquímico AB/GCE demonstrou uma faixa linear de detecção de  $0,5$  a  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$  e um limite de detecção de  $0,096 \mu\text{mol L}^{-1}$ . O eletrodo modificado foi aplicado na determinação de isoproturon em amostras de água e tomate, demonstrando a viabilidade prática do sensor AB/GCE para a detecção desse herbicida [118].

Estudos recentes têm ampliado o escopo da análise, possibilitando a determinação simultânea de isoproturon e outros compostos. Uma pesquisa conduzida por Morawski e coautores (2020), se destaca ao introduzir uma abordagem para a determinação simultânea de

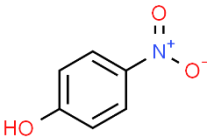


isoproturon e diuron, dois herbicidas fenilureia, por meio de voltametria de pulso diferencial adsorptiva (DPA<sub>AdSV</sub>) utilizando um eletrodo modificado com nanopartículas de platina/quitosana (PtNPs/CS/GCE). Esta abordagem não apenas alcançou limite de detecção notavelmente baixo para isoproturon ( $7 \mu\text{g L}^{-1}$ ), como também demonstrou alta seletividade e sensibilidade na presença de diversos interferentes potenciais. Este método destacou-se pela sua robustez e precisão na análise de amostras de água de rio, evidenciando a sua aplicabilidade prática para o monitoramento ambiental de herbicidas fenilureias com eficiência e confiabilidade [119].

### 1.7.3. *p*-Nitrofenol

O *p*-nitrofenol (também chamado de 4-nitrofenol ou 4-hidroxinitrobenzeno), CAS 100-02-7 (Tabela 4), pertence à classe de compostos orgânicos conhecidos como nitrofenóis. Este composto apresenta-se como um sólido cristalino de cor amarelo-pálido, solúvel em água e apresenta excelente solubilidade em uma ampla gama de solventes orgânicos, como etanol, acetona e éter dietílico [120].

**Tabela 4:** Estrutura e propriedades químicas do *p*-nitrofenol.

Estrutura Química	Fórmula Molecular	Massa Molecular ( $\text{g mol}^{-1}$ )	Solubilidade ( $\text{mg L}^{-1}$ ) em água a $20 \text{ }^\circ\text{C}$
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	139,11	11.600

O *p*-nitrofenol é comumente utilizado como intermediário na fabricação de corantes, agroquímicos e alguns medicamentos, sua versatilidade se deve à sua capacidade de participar de reações de síntese orgânica [121]. Este composto serve como um intermediário essencial na produção de herbicidas e inseticidas, contribuindo significativamente para o controle de pragas na agricultura. O *p*-nitrofenol é também um componente chave na síntese do paracetamol, destacando sua versatilidade e importância na indústria farmacêutica [121,122].

Contudo, apesar de suas amplas aplicações, o manuseio do *p*-nitrofenol exige precauções rigorosas devido à sua toxicidade moderada. Este composto pode causar irritação na pele, olhos e trato respiratório, e exposições prolongadas ou em altas doses possuem o

potencial de provocar danos mais sérios, como danos hepáticos e neurológicos [120,122]. Dada a sua significância e potenciais riscos, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) classificou o *p*-nitrofenol como “poluente prioritário”, refletindo preocupações com sua contribuição para a poluição ambiental.

A US EPA estabeleceu um limite de exposição ao *p*-nitrofenol de  $60 \mu\text{g L}^{-1}$  na água potável, evidenciando a necessidade de monitoramento e regulação rigorosa para minimizar os impactos ambientais e proteger a saúde pública [122–124]. No Brasil, embora não exista legislação específica para o *p*-nitrofenol, a Resolução CONAMA N° 357 de 2005 estabelece limites para compostos fenólicos em água, fixando a concentração máxima em  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  [125].

Considerando a ampla utilização do *p*-nitrofenol e seus potenciais riscos, não surpreende que uma quantidade significativa de estudos se dedique a explorá-lo. Diversos estudos eletroquímicos estão sendo desenvolvidos para detectar esse poluente.

Faisal e colaboradores (2022) desenvolveram um sensor para *p*-nitrofenol baseado em um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de platina (Pt-NPs) incorporadas em nanocompósitos de polipirrol-carbon black (PPy-CB)@ZnO, utilizando voltametria de pulso diferencial (DPV). O sensor apresentou seletividade para o *p*-nitrofenol em tampão fosfato pH 7,0, demonstrando uma faixa de resposta linear de 1,5 a  $40,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  e um limite de detecção de  $1,25 \pm 0,06 \mu\text{mol L}^{-1}$ . O estudo destacou a sensibilidade, a estabilidade e o tempo de resposta rápido do sensor (20 s), abrindo caminho para sua aplicação na fabricação de dispositivos eletroquímicos em escala micro para monitoramento ambiental [126].

Recentemente, Ali e colaboradores (2023) relatam o desenvolvimento de um sensor eletroquímico baseado em nanocompósito de titanato de bário/óxido de grafeno reduzido (BaTiO<sub>3</sub>/rGO) para detecção simultânea de *p*-nitrofenol e dopamina. Utilizando um eletrodo de carbono vítreo modificado com um filme compósito de BaTiO<sub>3</sub>/rGO, observou-se uma melhoria notável na reatividade eletroquímica desses analitos. O sensor modificado apresentou uma ampla faixa de detecção linear de 5 a  $50 \mu\text{M}$  para *p*-nitrofenol com um limite de detecção de  $0,44 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Análises de amostras reais, incluindo água da torneira e urina humana, demonstraram resultados de recuperação excepcionais, ressaltando sua utilidade prática [127].

Nesta revisão, evidencia-se a importância da detecção eletroanalítica de contaminantes ambientais como fluometuron, isoproturon e *p*-nitrofenol, ressaltando sua presença em diversos ecossistemas devido ao uso intensivo na agricultura e indústria. Esses compostos, devido às suas propriedades químicas e toxicológicas, representam riscos potenciais

tanto para a saúde humana quanto para o meio ambiente. Observa-se na literatura uma demanda crescente por métodos analíticos mais eficientes, sensíveis e seletivos para monitorar esses poluentes. Embora os métodos cromatográficos tradicionais tenham sido amplamente utilizados, as técnicas eletroanalíticas emergem como alternativas promissoras, oferecendo vantagens como menor custo operacional, portabilidade e capacidade de realizar análises *in situ*.

## CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

---

### 2.1. Objetivo Geral

Desenvolver e validar métodos eletroquímicos robustos e eficientes para a detecção e quantificação de poluentes específicos, como fluometuron, isoproturon, e *p*-nitrofenol, utilizando eletrodo de carbono vítreo não modificado.

### 2.2. Objetivos Específicos

#### 2.2.1. *Análise eletroquímica de fluometuron empregando GCE*

- Investigar o comportamento eletroquímico do fluometuron sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo não modificado;
- Analisar a influência das condições experimentais (pH, eletrólito de suporte, técnica voltamétrica) de modo a se obter a máxima resposta eletroanalítica para a análise do fluometuron;
- Desenvolver um modelo computacional para entender como o fluometuron interage com a superfície do eletrodo;
- Obter a curva de calibração para a determinação do fluometuron, determinando faixa linear, limite de detecção e limite de quantificação;
- Aplicar o método otimizado para detectar fluometuron em amostras reais, como água de rio e soro simulado.

#### 2.2.2. *Detecção simultânea de isoproturon e p-nitrofenol com GCE*

- Investigar o comportamento eletroquímico do isoproturon e *p*-nitrofenol sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo não modificado;
- Analisar a influência das condições experimentais (pH, eletrólito de suporte, técnica voltamétrica) de modo a se obter a máxima resposta eletroanalítica para a análise do isoproturon e *p*-nitrofenol;
- Obter a curva de calibração para a determinação do isoproturon e *p*-nitrofenol, determinando faixa linear, limite de detecção e limite de quantificação;
- Aplicar o método otimizado para detectar isoproturon e *p*-nitrofenol em amostra de água de rio.

## CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os estudos desenvolvidos neste trabalho foram realizados na Universidade Federal de Santa Catarina, mais especificamente no ampere - Laboratório de Plataformas Eletroquímicas.

### 3.1. Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com água ultra pura (Sistema Mili-Q de purificação de água, Millipore Inc., Bedford, EUA) com resistividade maior que  $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ . Os produtos químicos empregados nesta pesquisa, exceto se diferentemente descritos, apresentavam grau analítico e foram utilizados sem prévia etapa de purificação. A Tabela 5 mostra todos os reagentes usados neste estudo.

**Tabela 5:** Lista de reagentes utilizados, com as respectivas fórmulas químicas e fornecedores.

Reagente	Fórmula Química	Fornecedor
Ácido acético	$\text{CH}_3\text{COOH}$	Vetec
Ácido bórico	$\text{H}_3\text{BO}_3$	Synth
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Synth
Ácido clorídrico	$\text{HCl}$	Vetec
Ácido fosfórico	$\text{H}_3\text{PO}_4$	Merck
Ácido sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Quimex
Álcool etílico	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Qhemis
Bifenox	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_5$	Sigma Aldrich
Diuron	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$	Sigma Aldrich
Fipronil	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_4\text{OS}$	Sigma Aldrich
Fluometuron	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}$	Sigma Aldrich
Hidrogenofosfato dissódico	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	Merck
Glicina	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	Vetec
Glifosato	$\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$	Sigma Aldrich
Hidróxido de sódio	$\text{NaOH}$	Vetec
Solução padrão de cádmio	$\text{Cd}^{2+}$	SpecSol
Solução padrão de chumbo	$\text{Pb}^{2+}$	SpecSol
Solução padrão de cobre	$\text{Cu}^{2+}$	SpecSol

Solução padrão de zinco	Zn <sup>2+</sup>	SpecSol
Isoproturon	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich
<i>p</i> -nitrofenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	CRQ
Pendimetalina	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Sigma Aldrich
Pirimicarbe	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Sigma Aldrich
Roxarsone	C <sub>6</sub> AsNH <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	Sigma Aldrich

Fonte: Própria autora

### **Espécies em estudo**

As espécies investigadas foram o fluometuron (FTN) (Capítulo 4), isoproturon (ISO) e *p*-nitrofenol (*p*-NP) (Capítulo 5). Todas as soluções estoques dos analitos (0,1 g L<sup>-1</sup>) foram preparadas em álcool etílico absoluto e armazenadas em frasco âmbar hermeticamente fechado, mantida sob o abrigo de luz e sob refrigeração. Foram realizadas, posteriormente, diluições para analisar o comportamento eletroquímico dos analitos.

### **Eletrólito suporte**

Os eletrólitos investigados nesta pesquisa incluíram os tampões Britton-Robinson (B-R), McIlvaine e glicina-HCl, preparados conforme descrito por Morita e Assumpção (2007) [128].

- Tampão McIlvaine: solução de fosfato de sódio dibásico (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) 0,1 mol L<sup>-1</sup> e ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) 0,1 mol L<sup>-1</sup>;
- Tampão Glicina-HCl: solução de glicina (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>) 0,1 mol L<sup>-1</sup> e ácido clorídrico (HCl) 0,02 mol L<sup>-1</sup>;
- Tampão B-R: solução de ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) 0,04 mol L<sup>-1</sup>, ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 0,04 mol L<sup>-1</sup> e ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH) 0,04 mol L<sup>-1</sup>.

### **3.2. Instrumentação**

As medidas eletroquímicas foram executadas em um Potenciostato/Galvanostato modelo EmStat (PalmSens, Holanda), controlado por um computador e interfaceado com *software* PSTrace (versão 5.8) para controle do potencial, aquisição e tratamento de dados.

Os ensaios voltamétricos foram realizados utilizando-se um GCE com diâmetro de 3,0 mm como eletrodo de trabalho, um fio de platina como eletrodo auxiliar e Ag/AgCl (*sat.*) em uma solução saturada de KCl como eletrodo de referência, dispostos em uma célula eletroquímica de vidro com capacidade de 10,0 mL e tampa plástica. Foram feitos orifícios na tampa para adaptação dos componentes da célula, que foi usada nos experimentos empregando técnicas voltamétricas.

Todos os potenciais aplicados neste estudo estão de acordo com o eletrodo de referência utilizado.

Todas as pesagens foram realizadas utilizando-se balança analítica modelo AUW220D (SHIMADZU) com precisão de  $\pm 0,01$  mg. As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro modelo STARTER3100 (Ohaus Corporation). Agitador magnético modelo LAB DISC (IKA Works) foi utilizado na homogeneização das soluções contendo analito na célula eletroquímica. Para a limpeza do GCE e solubilização de algumas soluções foi utilizado um banho ultrassônico modelo USC-800 (UNIQUE).

- *Espectroscopia Raman específica do Capítulo 4*

Um espectrômetro Raman dispersivo, acoplado a um microscópio com uma lente objetiva de 50x para direcionar a luz do laser de 785 nm para regiões específicas da superfície da amostra, foi utilizado para a coleta de dados. Espectros Raman da superfície do GCE e de diferentes soluções contendo o analito foram obtidos.

O tempo de aquisição de dados foi de 30 s (máximo possível) para cada um dos mais de 10 espectros coletados para cada amostra. O sistema Raman PeakSeeker PRO-785 está equipado com um detector CCD refrigerado por Peltier, um elemento dispersivo (cobrindo a faixa espectral de 200 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 6  $\text{cm}^{-1}$ ) e um laser de diodo de 785 nm. Uma fibra ótica guia o laser para um microscópio convencional que o focaliza na superfície das amostras a serem analisadas. Todo o processo ocorre em geometria de retroespalhamento à temperatura ambiente. Imagens da área da superfície foram registradas por uma câmera digital. A potência do laser foi cuidadosamente ajustada para 25 mW para evitar o superaquecimento das amostras. Cada região da superfície das amostras foi examinada cuidadosamente, monitorando as imagens da câmera digital antes, durante e após a medição Raman. Testes sistemáticos foram realizados usando diferentes lentes (4x, 10x, 20x e 50x) e potências do laser (de 5 a 300 mW). A amostra de fluometuron em pó mostrou-se estável em todas as

configurações do sistema, até 300 mW de potência do laser, 30 s de tempo de aquisição e lente de 50x (alta densidade de energia possível).

### 3.3. Preparação do eletrodo de trabalho

Antes do início dos experimentos eletroquímicos, o GCE foi submetido a polimento manual com suspensão de alumina de granulometria 0,3 e 0,02  $\mu\text{m}$ , utilizando um tecido feltro fixado em uma placa de petri. Com o objetivo de remover os produtos aderidos sobre a superfície do eletrodo, este foi lavado com jatos de água purificada do sistema Mili-Q, levado ao banho ultrassônico imerso em água destilada por 5 min e em álcool etílico por mais 5 min, logo após foi seco a temperatura ambiente. Quando necessário, também foi realizada uma limpeza eletroquímica com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ ) em uma faixa de potencial de -1,0 a +1,0 V, ciclando o eletrodo a 50  $\text{mV s}^{-1}$  por 20 ciclos.

### 3.4. Procedimentos eletroquímicos

Após a limpeza, o GCE foi inserido na célula eletroquímica previamente montada, contendo 5 mL do eletrólito suporte. As respostas eletroquímicas de corrente de pico e potencial foram obtidas através das técnicas de voltametria cíclica (CV), voltametria de varredura linear (LSV), voltametria de pulso diferencial (DPV) e voltametria de onda quadrada (SWV). Quando necessário, alíquotas da solução estoque do analito eram adicionadas à célula de maneira a obter concentrações finais desejadas da espécie química em estudo.

#### 3.4.1. Comportamento eletroquímico das espécies de interesse sobre o GCE

A fim de obter informações sobre a cinética da reação redox do fluometuron (capítulo 4) e do isoproturon e *p*-nitrofenol (capítulo 5) a CV foi empregada para estudar o comportamento eletroquímico desses poluentes. As medidas foram realizadas na ausência e presença dos analitos em diferentes intervalos de faixa de potencial, empregando uma velocidade de varredura de 0,02  $\text{V s}^{-1}$ . Os estudos foram conduzidos utilizando tampão B-R, nas condições otimizadas em cada estudo.

Além disso, dados adicionais acerca do processo de oxidação das espécies de interesse sobre o GCE foram obtidos por meio de voltamogramas cíclicos realizados em diferentes velocidades de varreduras. No capítulo 4, todos os voltamogramas foram obtidos



empregando velocidades de varredura que variaram de 20 a 200  $\text{mV s}^{-1}$ , utilizando uma solução de tampão B-R (0,2  $\text{mol L}^{-1}$ , pH 2,2), na presença de 20  $\text{mg L}^{-1}$  do fluometuron. Já no capítulo 5, os voltamogramas foram obtidos empregando velocidades de varredura que variaram de 10 a 200  $\text{mV s}^{-1}$ , utilizando uma solução de tampão B-R (0,1  $\text{mol L}^{-1}$ , pH 3,0), na presença de 7,4  $\text{mg L}^{-1}$  do isotroturon e 3,8  $\text{mg L}^{-1}$  do *p*-nitrofenol.

O comportamento eletroquímico do fluometuron (capítulo 4) e do isotroturon e *p*-nitrofenol (capítulo 5) também foram estudados pela técnica de SWV em diferentes frequências de 10 a 100 Hz. No capítulo 4, os voltamogramas foram registrados na presença de 37  $\text{mg L}^{-1}$  de fluometuron aplicando uma amplitude de pulso de 0,1 V e um incremento de varredura de 0,02 V. No capítulo 5, os voltamogramas foram registrados na presença de 1,9  $\text{mg L}^{-1}$  de isotroturon e 1  $\text{mg L}^{-1}$  de *p*-nitrofenol aplicando uma amplitude de pulso de 0,1 V e um incremento de 0,002 V.

#### **Natureza do processo do eletrodo específico do Capítulo 4**

- *Métodos computacionais*

Métodos computacionais foram empregados para apoiar a investigação mecanicista e, conseqüentemente, para explicar a saturação do sinal eletroquímico do GCE, uma vez que pode estar relacionada ao que ocorre na superfície do eletrodo devido à adsorção de fluometuron. O GCE é baseado em carbono vítreo cuja morfologia é bastante complexa e ainda não totalmente elucidada [53,54,129]. Portanto, na eletroquímica, os modelos teóricos para a superfície do GCE são frequentemente baseados em grafite e/ou grafeno [130,131]. Assim, para entender a interação entre fluometuron e o GCE em nível atômico, foram realizados cálculos de mecânica quântica de alto nível baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), considerando a superfície do GCE composta por grafeno puro (PG). Além disso, considerando a presença esperada de defeitos em materiais de carbono vítreo [129], o grafeno foi considerado com um defeito de vacância única (VG) por supercélula, uma vez que vacâncias monoméricas podem criar uma interação forte (via ligações pendentes) com as espécies moleculares adsorvidas, auxiliando na compreensão das possíveis mudanças no comportamento eletroquímico do GCE. Conseqüentemente, realizou-se simulações em escala atômica considerando a interação do fluometuron com a superfície GCE modelada pelos casos PG e VG para obter um quadro completo.

Todos os cálculos foram realizados considerando a DFT dentro da aproximação do gradiente generalizado proposta por Perdew-Burke-Ernzerhof [132] (PBE) para o funcional de troca e correlação. Para uma descrição precisa das interações não locais de longo alcance de van der Waals (vdW), que podem desempenhar um papel crucial na descrição dos sistemas FTN/PG e FTN/VG, utilizou-se (em todas as análises) a correção de vdW proposta por S. Grimme (D3) [133,134]. As equações de Kohn-Sham foram resolvidas pelo método de onda aumentada projetada (PAW) de todos os elétrons [135,136], conforme implementado no Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) [137,138]. Empregou-se uma energia de corte de onda plana de 450 eV e uma malha  $\mathbf{k}$  de  $4 \times 4 \times 1$  para a integração da zona de Brillouin, gerada pelo esquema de Monkhorst-Pack. As geometrias de equilíbrio foram alcançadas quando as forças atômicas foram inferiores a  $0,015 \text{ eV/\text{Å}}$  em todos os átomos, com uma convergência de energia total de  $10^{-6} \text{ eV}$  para a auto consistência da densidade eletrônica.

Os substratos PG e VG foram inicialmente construídos realizando cálculos e ajustes de parâmetros, como a determinação da distância correta da ligação C–C, o que implica a adequação e otimização corretas dos parâmetros da célula e testes de convergência na energia de corte dos pontos  $\mathbf{k}$ . Os tamanhos das supercélulas PG e VG foram escolhidos para acomodar as dimensões máximas do fluometuron, mantendo distância suficiente para evitar interações entre as imagens periódicas. Consequentemente, as otimizações de geometria foram realizadas considerando supercélulas de unidades de superfície de  $(6 \times 6)$  e  $(8 \times 8)$ , com uma região de vácuo de 17 a 20 Å. Todas as análises foram realizadas usando o método de spin polarizado, uma vez que as monovacâncias em VG e FTN/VG não são sistemas fechados.

Para o estudo de adsorção molecular, considerou-se uma molécula de fluometuron por adsorção em cada supercélula, formando os sistemas FTN/PG e FTN/VG. Para encontrar a configuração adsorvida mais estável (incluindo a melhor orientação do fluometuron), adotou-se uma estratégia baseada em simulações de dinâmica molecular (MD) de primeiros princípios, usando o algoritmo Nosé, por cerca de 20 ps, com um intervalo de tempo de 1 fs, para gerar diferentes configurações adsorvidas. As simulações MD foram realizadas a partir da temperatura inicial de 300 K até uma temperatura final de 0 K, da qual extrairam-se vários instantâneos para otimizações completas. Para complementar o conjunto de configurações, também incluiu-se diferentes orientações do adsorbato no substrato para explorar a superfície de energia potencial. As configurações foram selecionadas cuidadosamente para evitar estruturas iniciais semelhantes; portanto, assim, foi formado um conjunto representativo com mais de 15 configurações para cada modelo (FTN/PG e FTN/VG), nas quais aplicou-se as

otimizações DFT-PBE-D3. Para verificar a estabilidade das configurações finais, realizou-se simulações de MD para algumas configurações selecionadas.

Os orbitais moleculares Kohn-Sham (KS) também foram calculados usando a teoria do funcional da densidade (DFT). Para tanto, foi empregado o funcional de correlação de troca de Becke e Perdew (BP86) [139,140], com correção de dispersão de London (D3BJ) [134,141] e conjunto de base triplo  $\zeta$  Allrichs (Def2-TZVP) [142]. Esses cálculos foram feitos no software Gaussian [143]. As imagens foram renderizadas com o software gráfico Chimera [144].

### 3.4.2. *Otimização dos parâmetros experimentais e operacionais*

Para melhorar o desempenho do GCE na análise do fluometuron (capítulo 4) e do isoproturon e *p*-nitrofenol (capítulo 5), os parâmetros experimentais e operacionais que exercem influência sobre a sensibilidade do sistema, a estabilidade e o perfil da resposta eletroanalítica foram investigados.

- *Parâmetros experimentais*

Inicialmente, explorou-se a influência do pH do eletrólito na resposta do GCE aos analitos em estudo, por meio da realização de medidas voltamétricas utilizando a técnica de DPV. Nesse contexto, foram variados os valores de pH da solução tampão B-R 0,1 mol L<sup>-1</sup>, abrangendo as faixas de 2,0 a 7,0. O objetivo era identificar o sistema que apresentasse o perfil voltamétrico mais adequado e de maior sensibilidade para os analitos. No Capítulo 4, o estudo do pH foi conduzido em meio a uma concentração de 10 mg L<sup>-1</sup> de fluometuron, enquanto no Capítulo 5, a investigação do pH foi realizada na presença de 3,7 mg L<sup>-1</sup> de isoproturon e *p*-nitrofenol. Em todos os experimentos, utilizou-se soluções de NaOH e HCl para ajustar o pH desejado com o auxílio de um pHmetro.

Em etapas subsequentes, investigou-se a influência da natureza do eletrólito suporte na resposta eletrocatalítica do fluometuron (Capítulo 4), isoproturon e *p*-nitrofenol (Capítulo 5) por meio da técnica DPV. Para isso, foram utilizadas três soluções tampão distintas (McIlvaine, Britton-Robinson e Glicina-HCl), todas com a mesma concentração (0,1 mol L<sup>-1</sup>) e pH, levando em consideração o pH otimizado.

Posteriormente, investigou-se o comportamento desses analitos em diversas concentrações da solução tampão escolhida, a qual foi selecionada com base nos estudos prévios conduzidos em cada capítulo. Essa investigação foi realizada em um intervalo de

potencial de 0,6 a 1,4 V vs. Ag/AgCl, com uma velocidade de varredura de 0,1 V s<sup>-1</sup>. No Capítulo 4, as concentrações do eletrólito investigadas foram de 0,05, 0,1, 0,2 e 0,3 mol L<sup>-1</sup> na presença de 5 mg L<sup>-1</sup> de fluometuron. Já no Capítulo 5, as concentrações de eletrólito examinadas foram de 0,05, 0,1, 0,15 e 0,2 mol L<sup>-1</sup> em presença de 3,7 mg L<sup>-1</sup> de isoproturon e *p*-nitrofenol.

- Parâmetros operacionais

De forma a determinar a melhor técnica a ser utilizada para a obtenção da curva analítica, diferentes técnicas voltamétricas foram empregadas como DPV, SWV e LSV. Escolhida a técnica que proporciona uma maior sensibilidade, foram avaliados os parâmetros voltamétricos que influenciam no desempenho do sinal analítico, obtendo informações de diagnóstico do processo eletroquímico que promovem uma maior sensibilidade e seletividade para os analitos em questão.

### 3.4.3. Curva de calibração

Estabelecidas as melhores condições experimentais para a determinação dos compostos estudados nos capítulos 4 e 5, construiu-se curvas de calibração utilizando a técnica de DPV em uma faixa de potencial de 0,6 a 1,4 V vs. Ag/AgCl. A partir da região linear da curva de calibração média, os valores dos limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram calculados [145], de acordo com as Equações 1 e 2:

$$\text{LOD} = 3 \times \text{DP}_a/b \quad \text{Eq. 1}$$

$$\text{LOQ} = 10 \times \text{DP}_a/b \quad \text{Eq. 2}$$

Onde **DP<sub>a</sub>** representa o desvio padrão do intercepto ou coeficiente linear e **b** a inclinação ou coeficiente angular da curva de calibração média obtida.

### 3.4.4. Avaliação da precisão e da estabilidade das medidas

A repetibilidade das medidas obtidas com o GCE foi avaliada, obtendo-se o desvio padrão relativo (DPR) dos valores de correntes de pico anódicas para cinco medidas voltamétricas independentes feitas no mesmo dia (intra-dia). A precisão intermediária também

foi avaliada por meio do registro de medidas realizadas nas mesmas condições e em dias diferentes (inter-dia) para verificar sua precisão. O DPR foi calculado levando-se em consideração as médias das respostas de corrente dos voltamogramas obtidos.

Todas as medidas foram realizadas sob condições experimentais previamente otimizadas para o sistema eletroquímico.

- *Estudo de estabilidade específico do Capítulo 4*

A estabilidade das medidas obtidas com o GCE foi avaliada realizando-se 50 ciclos consecutivos referente a oxidação de  $37 \text{ mg L}^{-1}$  de fluometuron.

#### **3.4.5. Estudo de interferentes**

Para avaliar a aplicabilidade do método eletroanalítico, conduziram-se medidas para identificar possíveis interferências, seguindo as condições preestabelecidas em ambos os estudos. A seletividade do método proposto foi, então, examinada na presença de compostos que podem coexistir na amostra estudada, podendo assim apresentar potencial interferência na quantificação dos analitos de interesse. Por fim, a intensidade do sinal analítico para a solução contendo uma concentração conhecida do analito foi comparada com o sinal obtido em solução analito/interferente e assim o DPR foi calculado.

#### **3.4.6. Análise da amostra**

- *Água de rio*

A água de rio foi coletada próximo ao município de Santa Cruz do Sul – Linha Andreas (-29.69123, -52.49724), no estado do Rio Grande do Sul, Brasil, em abril de 2020. Os recipientes foram autoclavados antecipadamente e preenchidos sem pré-enxágue. A água do rio foi coletada abaixo da superfície em pontos de amostragem distribuídos em áreas de baixa turbulência e armazenada a  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ .

As amostras foram fortificadas com uma quantidade conhecida de fluometuron (capítulo 4), isoproturon e *p*-nitrofenol (capítulo 5) em três níveis diferentes de concentração e analisadas sem acidificação ou filtração. Uma alíquota de cada amostra foi adicionada à célula eletroquímica e o sinal foi registrado por DPV nas condições otimizadas referente a cada estudo.

Os experimentos foram realizados em triplicata e a recuperação estimada pelo método de calibração externa para o fluometuron e adição de padrão para o isoproturon e *p*-nitrofenol.

- *Soro sanguíneo*

A análise da amostra de soro sanguíneo foi realizada exclusivamente no Capítulo 4. A amostra sintética foi preparada conforme descrito por Parhama, H. e Zargar, B. [146] constituindo-se de NaCl (1,3 g), NaHCO<sub>3</sub> (0,16 g), glicina (2,3 mg), triptofano (3,5 mg), tirosina (3,7 mg), serina (3,2 mg), fenilalanina (6,6 mg), lisina (9,1 mg), histidina (6,3 mg), ácido aspártico (0,029 g), arginina (10 mg), alanina (9,1 mg) e cisteína (7,0 mg). Os reagentes foram adicionados a um balão e este avolumado com água ultrapura até 250 mL.

Da mesma forma que na análise da água do rio, as amostras foram fortificadas com uma quantidade conhecida de fluometuron em três níveis distintos de concentração, sendo posteriormente analisadas sem a necessidade de acidificação ou filtração. Uma alíquota de cada amostra foi adicionada à célula eletroquímica e o sinal foi registrado por DPV nas condições otimizadas. Os experimentos foram realizados em triplicata e a recuperação estimada pelo método de calibração externa.

## CAPÍTULO 4 – Investigação eletroquímica, teórica e analítica do herbicida fenilureia fluometuron em eletrodo de carbono vítreo

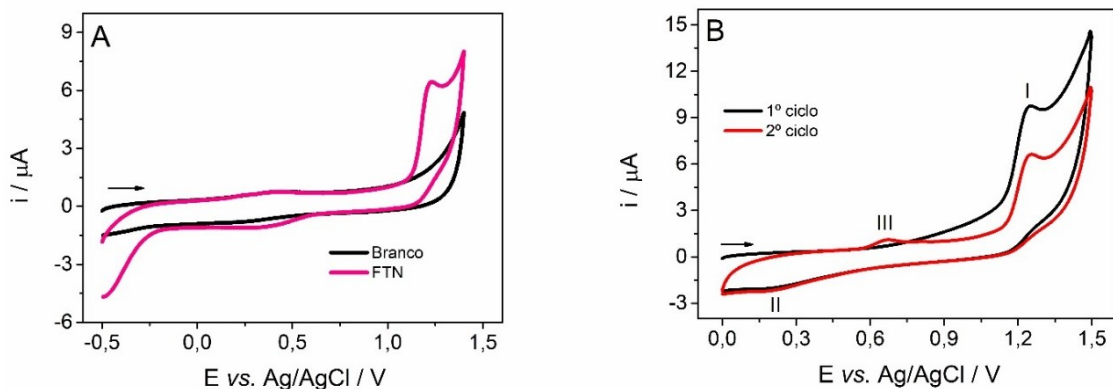
Neste capítulo serão apresentados e discutidos o estudo do comportamento teórico e eletroquímico do fluometuron (FTN) em solução aquosa usando um eletrodo de carbono vítreo não modificado. A análise computacional forneceu *insights* mais profundos sobre a interação FTN·GCE na interface eletrodo/solução, confirmadas por espectroscopia Raman e simulações de espectros. Além disso, os resultados obtidos no estudo teórico apoiaram a nova abordagem eletroanalítica baseada em curvas de calibração para detecção do fluometuron.

### 4.1. Comportamento eletroquímico do fluometuron

O comportamento eletroquímico do fluometuron foi investigado por CV usando um GCE, considerando dados como a variação de potenciais de pico, presença de pares redox, presença de processos reversíveis e/ou irreversíveis, por exemplo.

A Figura 9A mostra os voltamogramas cíclicos obtidos na ausência e na presença de uma solução de 37 mg L<sup>-1</sup> de fluometuron em uma faixa de potencial de -0,5 a +1,4 V. Sendo assim, foi observado um pico de oxidação em +1,2 V, indicando uma reação de oxidação irreversível para esse composto. Esse resultado está de acordo com trabalhos relatados anteriormente, que obtiveram picos de oxidação próximo a +1,0 V, para compostos de fenilureia, como diuron, isoproturon, monolinuron e linuron [119,147].

**Figura 9:** A) Voltamogramas cíclicos referentes ao GCE na ausência e na presença de fluometuron. B) Duas varreduras consecutivas na presença de fluometuron. [FTN] = 37 mg L<sup>-1</sup>, [B-R] = 0,1 mol L<sup>-1</sup>;  $\nu$  = 0,02 V s<sup>-1</sup>.

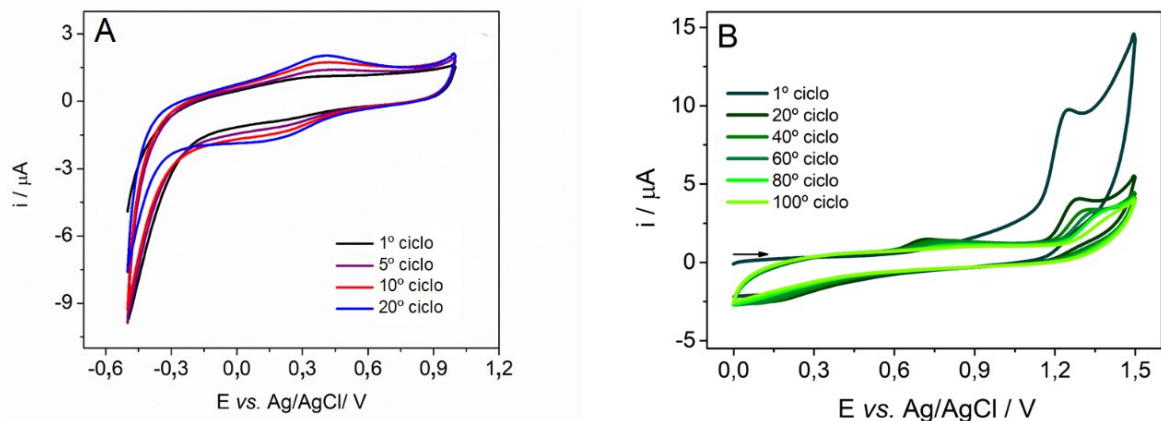


Fonte: A autora

O mecanismo de oxidação dos herbicidas de fenilureia propostos envolve um número diferente de prótons e elétrons dependendo da estrutura do herbicida. Por exemplo, é possível encontrar diferentes abordagens eletroquímicas para diuron, isoproturon, linuron e metobromuron [119,148,149]. De acordo com estudos anteriores para o fenilureia isoproturon [150], o mecanismo sugerido incluía uma etapa de oxidação para 4-isopropilanilina com posterior eletro-oligomerização dependendo dos produtos de oxidação da anilina, gerando um filme eletroativo na superfície do eletrodo. Após duas varreduras CV consecutivas, a formação de dois pares de picos foi relacionada a dímeros, incluindo um identificado em +0,35 e +0,4 V. Este fenômeno depende da faixa de potencial aplicada e do número de ciclos na presença de isoproturon [150].

No entanto, de acordo com os dados obtidos de voltametria cíclica do fluometuron em uma faixa de potencial de -0,5 a +1,0 V (Figura 10A), os picos II e III não foram consequências diretas da reação de oxidação envolvendo fluometuron (indicado como I) (Figura 9B). Quando a direção da varredura potencial foi invertida antes do início de I, os picos II e III ainda foram observados. Esses picos podem estar relacionados a dímeros ativos redox presentes na superfície do eletrodo e na solução contendo fluometuron, como consequência direta da adsorção, dissociação e dimerização do fluometuron devido a varreduras consecutivas.

**Figura 10:** A) Vinte varreduras consecutivas com a direção de varredura potencial invertida antes do início do pico I. B) Cem varreduras consecutivas.



Fonte: A autora

A dimerização é seguida de empilhamento, resultando no esgotamento completo dos processos na superfície do eletrodo após 100 ciclos, onde foi possível notar que após varreduras consecutivas em uma faixa de potencial de 0,0 a +1,5 V, há uma diminuição



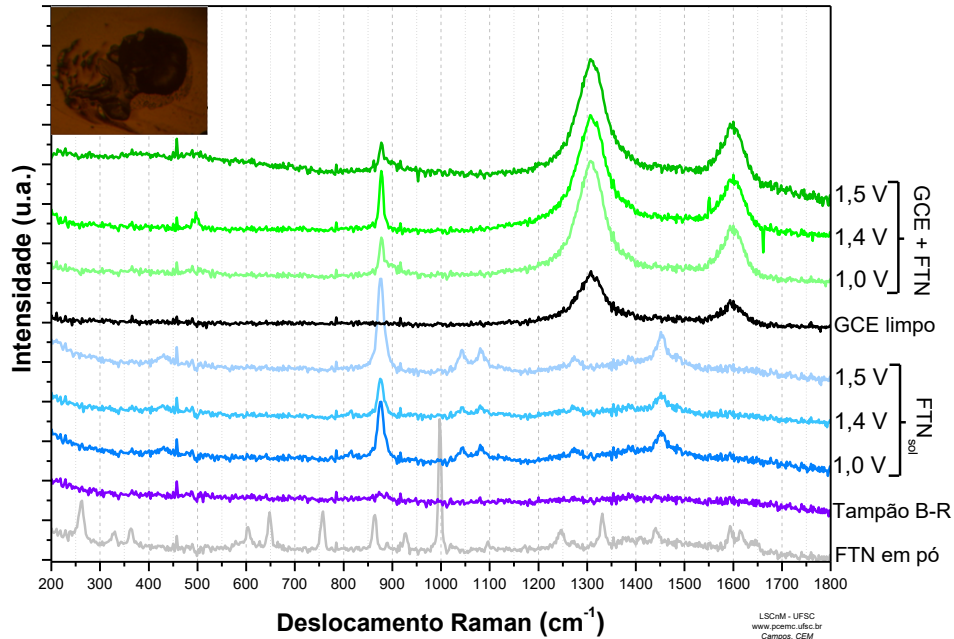
significativa em todas as intensidades de corrente de pico (Figura 10B). Este comportamento não foi observado para o isoproturon, onde a amplificação do sinal por eletro-oligomerização foi explorada para uma melhor detecção do analito em relação à eletroanálise [150]. No caso particular do fluometuron, o processo de oxidação pode permitir a formação do derivado da anilina 3-trifluorometilanilina (TFMA), como um produto redox intermediário [107].

## 4.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia ex-situ por Raman foi escolhida para avaliar a natureza do depósito formado na superfície do GCE após varreduras por CV consecutivas. Os experimentos foram realizados na presença de  $37 \text{ mg L}^{-1}$  de fluometuron, após 10 ciclos consecutivos usando voltametria cíclica. As faixas de potencial foram escolhidas para incluir ou não o produto de oxidação do fluometuron. Assim, as seguintes faixas de potencial foram investigadas: 0,0 a +1,0 V; 0,0 a +1,4 V; e 0,0 a +1,5 V (Figura 11). Para fins comparativos, o fluometuron (em pó), o eletrólito suporte e o GCE também foram avaliados.

Os espectros coletados utilizando as soluções apresentaram um deslocamento Raman de ca.  $878 \text{ cm}^{-1}$ , independente da faixa de potencial. Os espectros Raman foram coletados em regiões com depósitos visíveis no GCE, conforme ilustrado na figura inserida, o que pode corroborar com a ideia de que dímeros ativos redox estão presentes na superfície do eletrodo, causando incrustações superficiais. Além disso, o material do eletrodo (GCE sem analito) apresentou bandas intensas de carbono  $\text{sp}^2$  a  $1350 \text{ cm}^{-1}$  (banda D) e  $1590 \text{ cm}^{-1}$  (banda G), reforçando a estrutura do GCE e as mudanças provocadas pela adsorção do fluometuron.

**Figura 11:** Os espectros Raman coletados na superfície do GCE após dez varreduras CV em diferentes faixas de potencial, bem como os espectros Raman das soluções correspondentes e o espectro da amostra de fluometuron em pó. A inserção mostra as regiões de um dos GCE com depósitos visíveis de cor escura onde foram detectadas as linhas Raman de 878  $\text{cm}^{-1}$ .

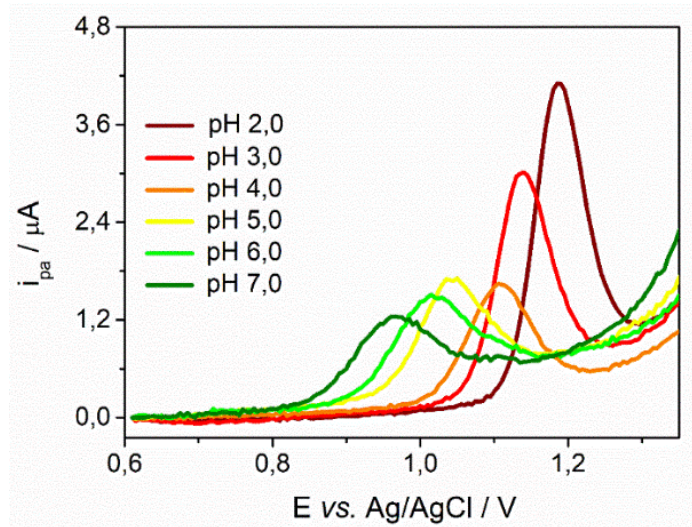


Fonte: A autora

### 4.3. Influência do valor de pH

Os efeitos do valor do pH do eletrólito de suporte no comportamento oxidativo do fluometuron revelam informações significativas sobre os mecanismos de reações eletroquímicas em um GCE comum. Portanto, a influência do pH na eletrooxidação do fluometuron foi cuidadosamente investigada por DPV em solução tampão B-R nas condições adequadas com o pH variando de 2,0 a 7,0. Os voltamogramas obtidos na detecção são mostrados na Figura 12. O pico de oxidação mais acentuado e desenvolvido favoravelmente para fluometuron foi obtido em solução fortemente ácida (pH 2,0). Este comportamento está de acordo ao observado para outros herbicidas fenilureias estruturalmente semelhantes [149,151–155].

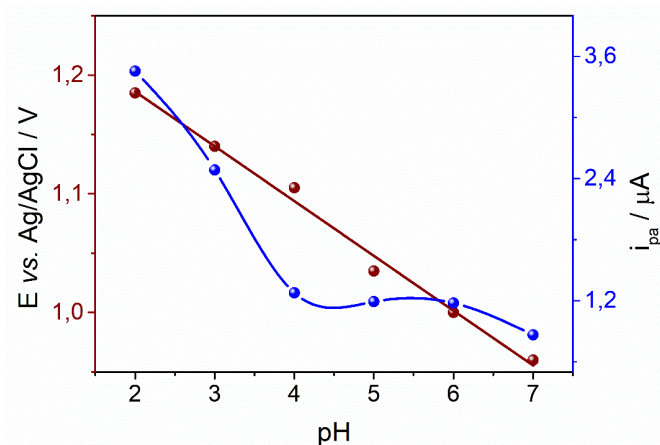
**Figura 12:** Voltamogramas DP da oxidação do fluometuron em diferentes valores de pH. [fluometuron] = 10 mg L<sup>-1</sup>; [B-R] = 0,1 mol L<sup>-1</sup>; E<sub>pulse</sub> = 0,06 V; t<sub>pulse</sub> = 0,02 V; v = 0,01 Vs<sup>-1</sup>.



Fonte: A autora

A Figura 13 mostra o efeito do pH da solução na intensidade e potencial do pico de oxidação do fluometuron. Observou-se uma notável diminuição da corrente anódica e um deslocamento do potencial de pico para valores mais negativos com o aumento do pH, tal comportamento indica o envolvimento de prótons. Desse modo, sugere-se que a oxidação desse herbicida no GCE é cineticamente menos favorável em valores de pH mais altos.

**Figura 13:** Efeito do pH no potencial e intensidade do pico de oxidação do fluometuron. [fluometuron] = 10 mg L<sup>-1</sup>, [B-R] = 0,1 mol L<sup>-1</sup>; v = 0,01 V s<sup>-1</sup>.



Fonte: A autora

A dependência linear do potencial de pico no pH pode ser expressa por:  $E_{pa} \text{ (V)} = 1,28 (\pm 0,01) - 0,046 (\pm 0,002) \text{ pH}$  ( $R^2 = 0,990$ ). Para fins analíticos, o menor pH foi utilizado

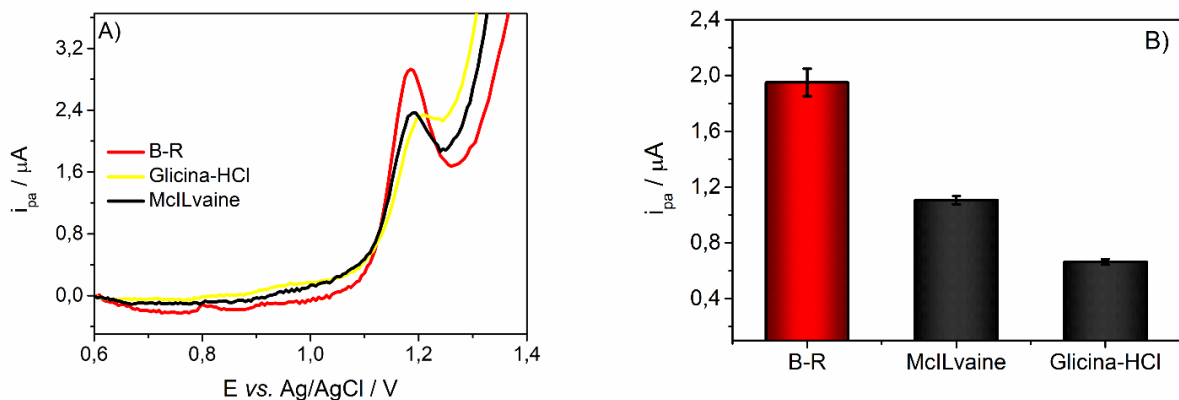
para a quantificação do fluometuron, pois permitiu uma maior intensidade de corrente de corrente de pico.

#### 4.4. Efeito do eletrólito suporte

A seleção do eletrólito suporte é um parâmetro experimental importante a ser considerado na análise voltamétrica. É bem conhecido que o eletrólito suporte altera significativamente o meio na célula porque pode modificar a termodinâmica e a cinética dos processos eletroquímicos e a transferência de carga dentro da célula, afetando significativamente as reações em curso no eletrodo [156]. Assim, para garantir a condutividade da solução analisada, o tipo de eletrólito suporte e a concentração do tampão foram avaliados.

A dependência dos sinais voltamétricos de pulso diferencial para o fluometuron no tipo de eletrólito suporte foi então avaliada usando tampão B-R, McIlvaine e Glicina-HCl (Figura 14A e 14B), todos a uma concentração  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a um valor de pH fixo de 2,20 correspondente à etapa anterior. Como pode ser observado, o fluometuron é oxidado em cada eletrólito de suporte testado. Contudo, os resultados apresentados na Figura 14A mostraram que, em tampão B-R, o voltamograma apresentou melhor definição de pico e maior magnitude de corrente anódica. Este comportamento pode estar associado à alta mobilidade iônica do fluometuron nesse tampão, permitindo assim uma melhor transferência eletrônica entre a superfície do GCE e o analito em solução. Dessa maneira, o tampão B-R foi escolhido como eletrólito suporte para os experimentos subsequentes.

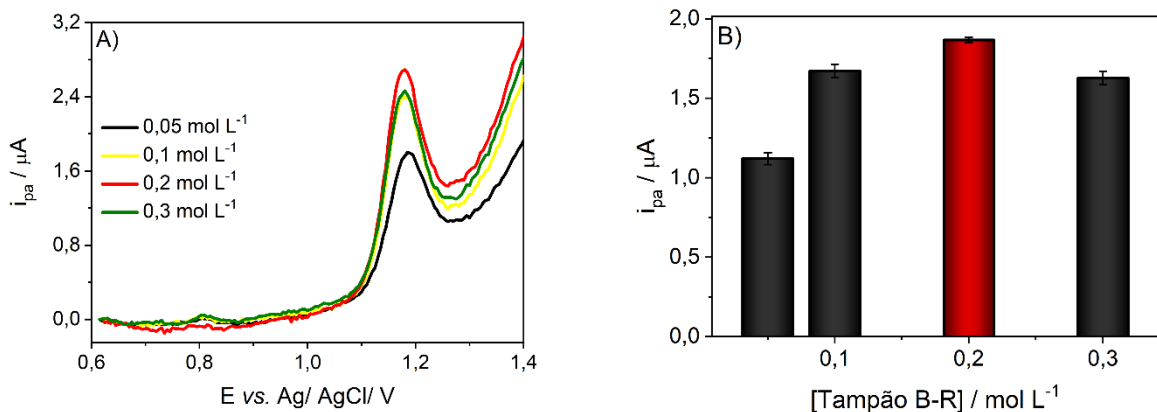
**Figura 14:** A) Voltamogramas de pulso diferencial para diferentes eletrólitos de suporte na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e pH 2,2. B) Intensidades de corrente de pico correspondentes. [fluometuron] =  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ .



Fonte: A autora

Após a seleção do eletrólito de suporte, o efeito da concentração do tampão B-R também foi estudado por DPV (Figuras 15A e 15B). Observa-se que a corrente de pico anódica do fluometuron aumentou com o aumento das concentrações de tampão B-R e atingiu um máximo de corrente em  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  desse eletrólito. Uma leve redução na corrente de pico foi observada quando a concentração foi ajustada para  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ , no entanto, é importante salientar que não houve uma variação tão significativa na faixa do tampão B-R de  $0,1\text{-}0,3 \text{ mol L}^{-1}$  para o fluometuron. Entretanto, uma baixa magnitude de corrente foi observada para o tampão B-R na concentração de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  indicando que houve um comprometimento da transferência eletrônica do sistema, que pode estar relacionada a falta de transportadores de carga para que a eletroneutralidade do eletrodo seja mantida. Com base nisso, optou-se pelo uso da concentração  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , já que, dentre as concentrações estudadas, ela promoveu uma maior intensidade do sinal eletroquímico com um menor desvio padrão.

**Figura 15:** A) Voltamogramas de pulso diferencial registrados em diferentes concentrações de tampão B-R variando de  $0,05$  a  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ . B) Intensidades de corrente de pico correspondentes. [fluometuron] =  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ .



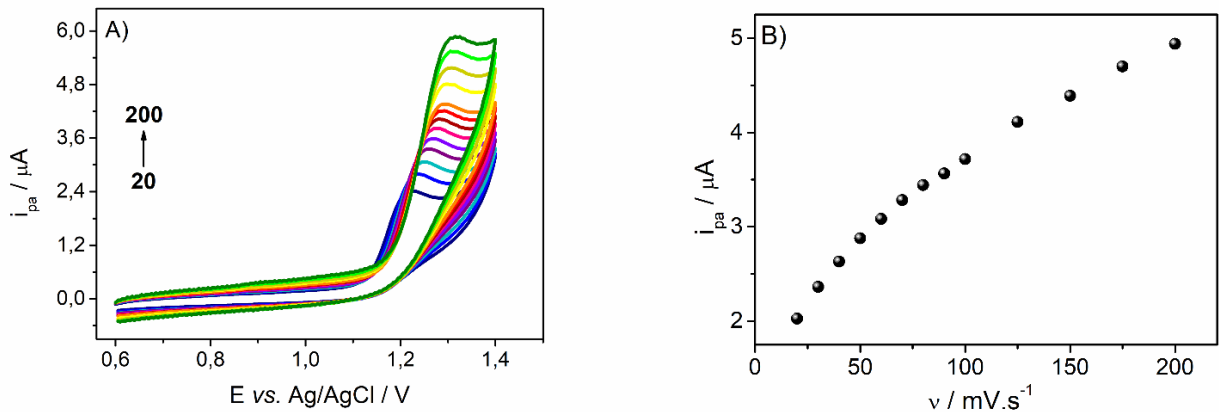
Fonte: A autora

#### 4.5. Natureza do processo do eletrodo

A relação entre a corrente de pico e a velocidade de varredura fornece informações sobre o mecanismo eletroquímico. Sabe-se que o GCE pode adsorver moléculas em sua superfície ativa durante a medição eletroquímica, geralmente levando a uma redução do pico do analito específico devido à inativação da superfície pelo analito e/ou produtos de sua reação eletroquímica [157]. Para avaliar o papel da adsorção ou da difusão no GCE no controle da reação eletroquímica do fluometuron, foi observado o efeito da variação da velocidade de varredura por CV. Desse modo, a influência da velocidade de varredura na intensidade da

corrente e no potencial do pico de oxidação do fluometuron foi investigada na faixa de 20-200  $\text{mV s}^{-1}$ . Conforme evidenciado pelos voltamogramas cíclicos registrados na Figura 16A, o pico de oxidação do fluometuron se desloca em direção a potenciais mais positivos com o aumento da velocidade de varredura ( $v$ ), sendo observado na faixa de potencial de 1,22-1,31 V (vs. Ag/AgCl), uma característica típica de uma reação eletroquímica irreversível [158].

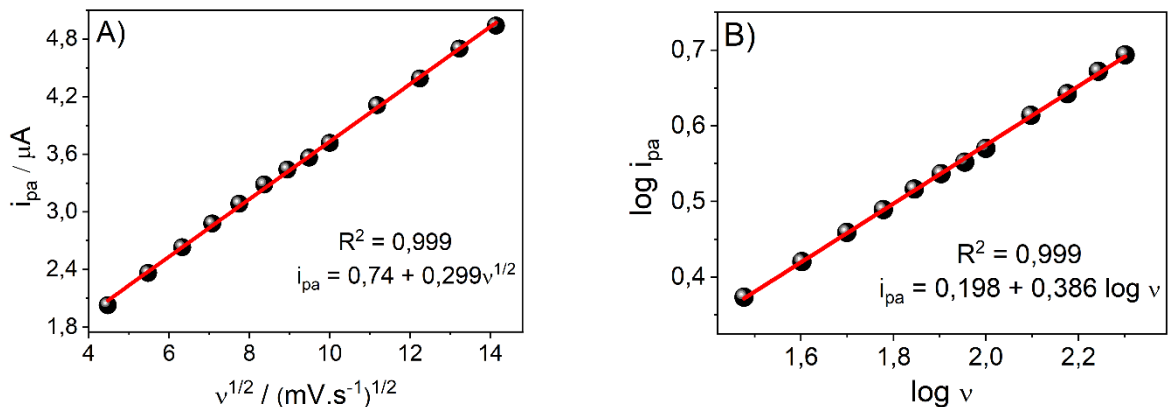
**Figura 16:** A) CVs do GCE na presença de fluometuron a diferentes velocidades de varredura. B)  $i_{pa}$  vs.  $v$ . [fluometuron] = 20  $\text{mg L}^{-1}$ ; [B-R] = 0,2  $\text{mol L}^{-1}$ , pH 2,20.



Fonte: A autora

A relação não linear para corrente de pico anódica ( $i_{pa}$ ) vs. velocidade de varredura ( $v$ ) na Figura 16B sugere que o processo de oxidação do fluometuron é principalmente controlado por difusão. Este diagnóstico é confirmado pela relação linear estabelecida entre a corrente de pico ( $i_{pa}$ ) e a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ) (Figura 17A), obtendo-se a equação de regressão  $i_{pa} (\mu\text{A}) = 0,74 (\pm 0,03) + 0,299 (\pm 0,003) v^{1/2}$  ( $R^2 = 0,999$ ).

**Figura 17:** A)  $i_{pa}$  vs.  $v^{1/2}$ , B)  $\log i_{pa}$  vs.  $\log v$ , [fluometuron] = 20  $\text{mg L}^{-1}$ , [B-R] = 0,2  $\text{mol L}^{-1}$ , pH = 2,20.

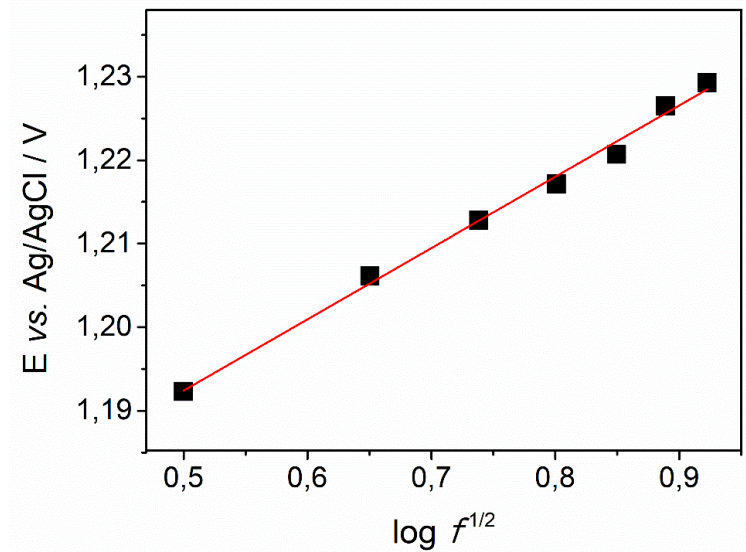


Fonte: A autora

A fim de confirmar ainda mais o processo do eletrodo, o gráfico do logaritmo da corrente de pico ( $\log i_{pa}$ ) vs. logaritmo da taxa de varredura ( $\log \nu$ ) foi construído (Figura 17B), e apresentou uma inclinação de 0,39, que se aproxima do valor teórico de 0,5 esperado para uma reação ideal de espécies em solução [158]. Tal dependência indica que a oxidação do fluometuron foi de fato controlada por difusão [18,158]. A equação para regressão linear obtida foi  $\log i_{pa} (\mu A) = 0,198 (\pm 0,005) + 0,386 (\pm 0,003) \log \nu$  ( $R^2 = 0,999$ ).

De acordo com a teoria da SWV [159–161], é possível retirar informações sobre o tipo de transporte de massa envolvido e o número de elétrons envolvidos na etapa determinante da reação por meio da análise da frequência. Assim, o comportamento eletroquímico do fluometuron também foi estudado por SWV em uma faixa de 10 a 100 Hz (Figura 18), observou-se que a intensidade da corrente de pico variou linearmente com o logaritmo da raiz quadrada da frequência aplicada, o que é característico de processos controlados por difusão.

**Figura 18:** Dependência do E vs.  $\log f^{1/2}$ . [fluometuron] = 37 mg L<sup>-1</sup>, [B-R] = 0,2 mol L<sup>-1</sup>, pH= 2,20.



Fonte: A autora

Outra informação do sistema que pode ser obtida pela análise da frequência aplicada (Figura 18) refere-se ao número de elétrons envolvidos na etapa determinante da reação. A dependência linear entre o potencial E e a frequência, pode ser expressa por  $E_p (V) = 1,15 + 0,09 \log f^{1/2}$  ( $R^2 = 0,993$ ).

O número de elétrons envolvidos no processo de oxidação do fluometuron foi estimado por SWV usando a inclinação de  $E_p$  vs.  $\log f^{1/2}$ , de acordo com a seguinte equação:

$$\frac{\Delta E_p}{\Delta \log \left( f^{1/2} \right)} = 2,3 \frac{RT}{\alpha nF} \quad \text{Eq. 3}$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura ( $298 \text{ K}$ ),  $\alpha$  é o coeficiente de transferência de elétrons ( $0,5$  para reações irreversíveis),  $n$  é o número de elétrons envolvidos no processo redox e  $F$  é a constante de Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ). O número de elétrons envolvidos calculado foi próximo a  $1$  ( $1,2$ ).

## 4.6. Análise Computacional

### 4.6.1. Caracterização individual dos sistemas substrato e adsorbato

Recorreu-se à análise computacional para obter uma compreensão mais aprofundada da interação FTN...GCE, ou seja, verificar o que acontece na superfície do eletrodo quando o sinal eletroquímico satura. Para este propósito, foi considerado o modelo de superfície GCE baseado nas possíveis regiões de superfície PG (grafeno puro) e VG (grafeno com um defeito de vacância única), uma vez que o carbono vítreo é composto de átomos de carbono com ligação  $sp^2$  [129]. Consequentemente, o fluometuron pode ser adsorvido em regiões de eletrodos modeladas para superfícies do tipo PG ou VG. Assim, a Figura 19 mostra os substratos individuais PG e VG otimizados e a molécula FTN, juntamente com a função de localização de elétrons (ELF) para cada sistema (vistas superior e lateral).

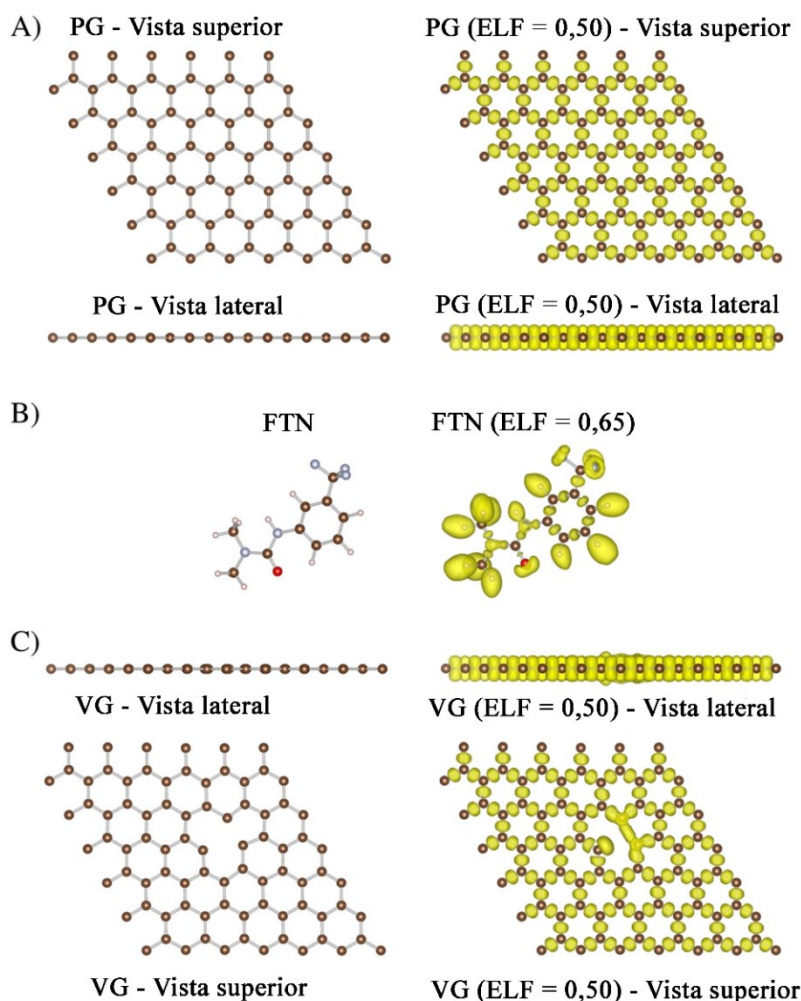
Considerando a estabilidade energética medida pela energia de ligação,  $E_b$  (energia total por átomo do sistema composto menos a energia total por átomo dos constituintes), tem-se  $E_b$  de  $-7,878$ ,  $-7,769$  e  $-4,847 \text{ eV/átomo}$  para PG, VG e FTN, respectivamente. Os valores negativos indicam a estabilidade dos sistemas individuais: substratos (PG e VG) e adsorbato (FTN). No caso de sistemas baseados em grafeno, obteve-se uma folha de grafeno como uma única camada plana de átomos de carbono  $sp^2$  dispostos em uma rede bidimensional em favo de mel, com um parâmetro de rede de equilíbrio de  $2,461 \text{ \AA}$ . As propriedades energéticas e estruturais do grafeno estão em concordância com a literatura [162,163].

Uma única vacância é o defeito mais simples do grafeno, que é formado pela remoção de um átomo de C da estrutura original do grafeno. Assim para o substrato VG obtivemos energia para formar a monovacância  $E_{vac}$  (energia total de VG menos  $(n - 1)/n$  vezes



a energia total do PG, onde  $n$  é o número de átomos de C no PG) de 7,707 eV, o que está de acordo com o resultado experimental [164]. É evidente que a menor magnitude de  $E_b$  para VG em comparação com o substrato PG implica em um suporte VG mais reativo, como evidenciado pelo resultado qualitativo ELF na Figura 19 (ver região de vacância), que é explicado pela existência de ligações pendentes insaturadas devido à monovacância, tornando a região de monovacância mais reativa. Por fim, o substrato PG não exibe propriedades magnéticas, enquanto o substrato VG apresenta magnetismo, uma vez que a monovacância quebra a simetria  $\pi$ -elétron, induzindo o magnetismo. Foi encontrado um momento magnético total de  $1,5 \mu_B$ , o que está de acordo com o trabalho de Yazyev e Helm [165].

**Figura 19:** Vista superior e lateral de A) Grafeno puro (PG) e a função de localização de elétrons (ELF), B) a molécula de fluometuron (FTN) e seu ELF, e C) o grafeno com um único defeito de vacância (VG) e seu ELF isosuperfície. Os átomos estão representados por cores, hidrogênio (rosa claro), carbono (marrom médio), nitrogênio (roxo nobre), oxigênio (vermelho) e flúor (prata metálica), enquanto a isosuperfície ELF é representada pela cor amarela.

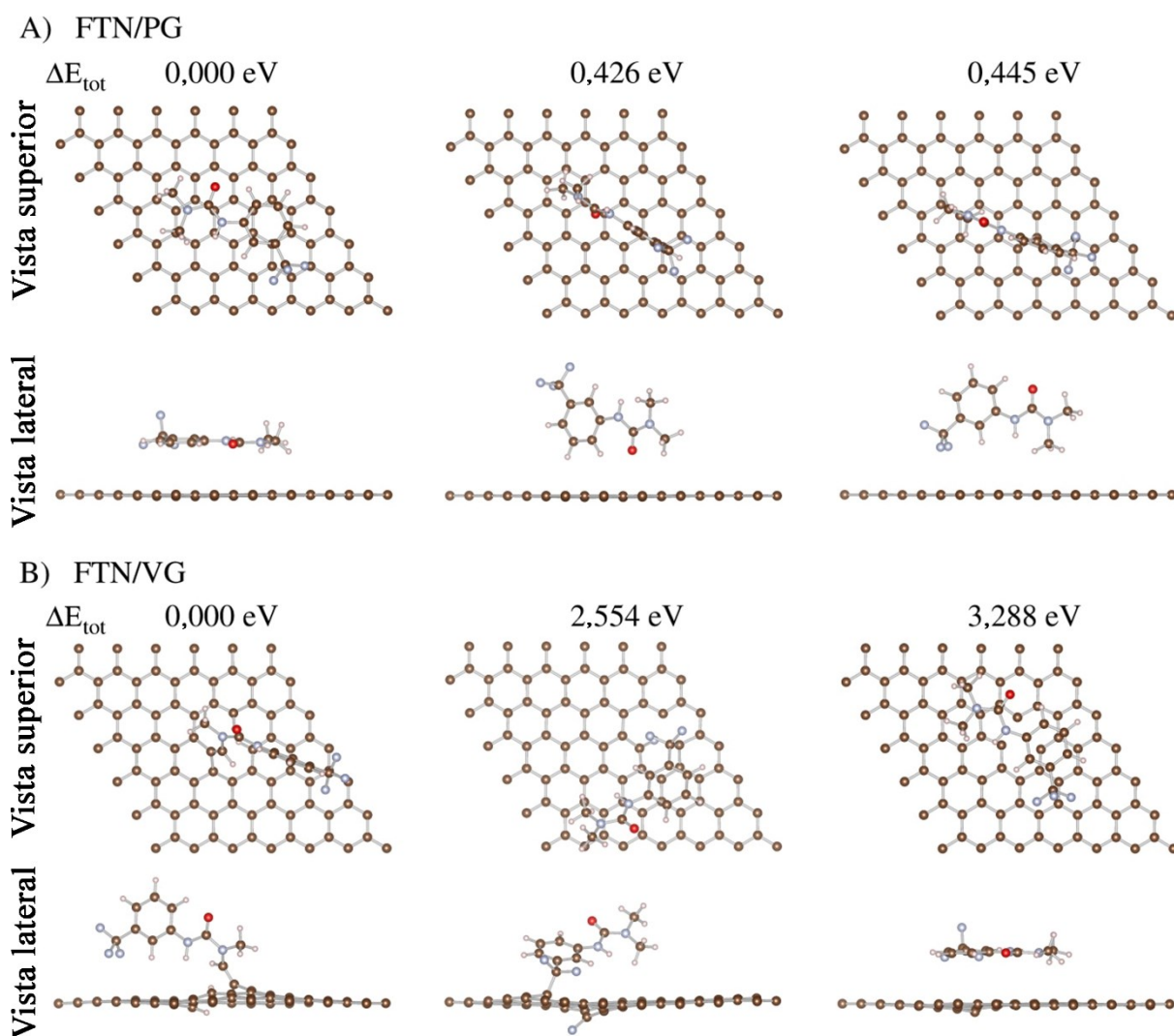


Fonte: A autora

#### 4.6.2. Interação FTN...PG/VG

De acordo com o modelo proposto, cada molécula de fluometuron pode encontrar duas situações ao entrar em contato com o eletrodo: o fluometuron pode ser adsorvido na superfície (i) PG ou (ii) VG. A estratégia baseada principalmente nos primeiros princípios da dinâmica molecular (MD) (descritos na seção 3.4.1) obteve um conjunto de configurações mais prováveis possíveis. Na Figura 20 são apresentadas três configurações mais estáveis para os dois casos (FTN/PG e FTN/VG), seus respectivos valores da energia total relativa ( $\Delta E_{tot}$ ) também são apresentados, em relação à configuração mais estável do conjunto configuracional.

**Figura 20:** Vista superior e lateral das três configurações mais estáveis de A) FTN/PG e B) FTN/VG. Também é mostrada a energia total relativa ( $\Delta E_{tot}$ ) em relação à conformação de menor energia (0,000 eV) para cada conjunto. Os átomos estão representados por cores, hidrogênio (rosa claro), carbono (marrom médio), nitrogênio (roxo nobre), oxigênio (vermelho) e flúor (prata metálica).



Fonte: A autora

Na Figura 20A, a conformação mais estável para o caso (i) é dada pelo fluometuron interagindo horizontalmente com o substrato PG, ou seja, o plano fluometuron (caracterizado pelo hexágono de carbono) adsorve paralelamente à superfície. A segunda e terceira conformações da Figura 20A possuem  $\Delta E_{tot}$  de 0,426 e 0,445 eV, menos estáveis que a primeira, com a interação molecular também ocorrendo horizontalmente, porém, lateralmente. Apesar da diferença mínima de energia entre estas duas configurações (0,019 eV), observamos que a interação lateral do FTN com o PG através do lado do oxigênio é ligeiramente mais estável do que a interação através do lado oposto do oxigênio.

Por outro lado, na Figura 20B, observamos uma situação diferente, o sítio de monovacância no substrato VG é reativo, uma vez que as duas conformações mais estáveis obtidas resultam na dissociação do fluometuron. A configuração de menor energia é obtida incorporando dois átomos de hidrogênio do fluometuron nos sítios vagos do VG e formando a ligação C-C entre o fluometuron e o VG. Esta conformação, marcada por uma alteração química, resultou numa acentuada estabilização do sistema combinado. A segunda configuração mais estável (2,554 eV menos estável do que a primeira) também é resultado de um processo de dissociação do fluometuron, obtido incorporando um átomo de flúor do fluometuron em um sítio vago e ligando a molécula ao substrato via ligação C-C. A terceira conformação na Figura 20B, 3,288 eV menos estável do que a primeira, é obtida pelo plano do fluometuron interagindo paralelamente à superfície do VG (acima da região da vacância).

Para melhorar a compreensão da interação que ocorre entre o fluometuron e os substratos (PG e VG), foi calculada a energia de adsorção ( $E_{ad}$ ), de duas maneiras. A primeira considera a definição comum baseada na medição da magnitude da energia de ligação devido às interações entre FTN...PG/VG nas partes relaxadas e separadas.

$$E_{ad} = E_{tot}^{FTN/(PG \text{ ou } VG)} - E_{tot}^{FTN \text{ relaxado}} - E_{tot}^{(PG \text{ ou } VG) \text{ relaxado}} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde  $E_{tot}^{FTN/(PG \text{ ou } VG)}$ ,  $E_{tot}^{FTN \text{ relaxado}}$ ,  $E_{tot}^{(PG \text{ ou } VG) \text{ relaxado}}$ , são as energias totais de FTN/(PG ou VG), FTN relaxado em fase gasosa e camadas de PG ou VG relaxadas.

A segunda definição para  $E_{ad}$  é dada pela equação alternativa e equivalente [166]:

$$E_{ad} = E_{int} + E_{dist}^{FTN} + E_{dist}^{(PG \text{ ou } VG)} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde a energia de interação ( $E_{int}$ ) e as energias de distorção ( $E_{dist}^{FTN}$  e  $E_{dist}^{(PG\ ou\ VG)}$ ), são obtidas respectivamente por:

$$E_{int} = E_{tot}^{FTN/(PG\ ou\ VG)} - E_{tot}^{FTN\ congelado} - E_{tot}^{(PG\ ou\ VG)\ congelado} \quad \text{Eq. 6}$$

$$E_{dist}^{FTN} = E_{tot}^{FTN\ congelado} - E_{tot}^{FTN\ relaxado} \quad \text{Eq. 7}$$

$$E_{dist}^{(PG\ ou\ VG)} = E_{tot}^{(PG\ ou\ VG)\ congelado} - E_{tot}^{(PG\ ou\ VG)\ relaxado} \quad \text{Eq. 8}$$

Onde  $E_{tot}^{FTN\ congelado}$  e  $E_{tot}^{(PG\ ou\ VG)\ congelado}$  são as energias totais calculadas a partir das estruturas congeladas obtidas dos sistemas de equilíbrio FTN/(PG ou VG). Portanto, a  $E_{ad}$  e  $E_{int}$  diferem devido à energia de relaxação em ambos os sistemas, uma vez que  $E_{int}$  mede a energia de ligação FTN/(PG ou VG) sem considerar as distorções estruturais durante a adsorção/interação. Enquanto  $E_{dist}^{FTN}$  e  $E_{dist}^{(PG\ ou\ VG)}$  são as energias de distorção calculadas como a diferença entre estruturas rígidas e relaxadas. Os valores dos termos energéticos:  $\Delta E_{tot}$ ,  $E_{ad}$ ,  $E_{int}$ ,  $E_{dist}^{FTN}$  e  $E_{dist}^{(PG\ ou\ VG)}$ , bem como o momento magnético total ( $m_T$ ) são apresentados na Tabela 6 para as três configurações mais estáveis em cada caso (FTN/PG e FTN/VG) mostradas na Figura 20.

**Tabela 6:** A energia total relativa ( $\Delta E_{tot}$ ), energia de adsorção ( $E_{ad}$ ), energia de interação ( $E_{int}$ ), energia de distorção FTN ( $E_{dist}^{FTN}$ ), energia de distorção PG ou VG ( $E_{dist}^{(PG\ ou\ VG)}$ ) e o momento magnético total ( $m_T$ ), para as configurações mais estáveis.

Sistema	$\Delta E_{tot}$ (eV)	$E_{ad}$ (eV)	$E_{int}$ (eV)	$E_{dist}^{FTN}$ (eV)	$E_{dist}^{(PG\ ou\ VG)}$ (eV)	$m_T$ ( $\mu_B$ )
FTN/PG	0,000	-0,927	-0,927	-0,007	0,007	0,000
	0,426	-0,502	-0,495	-0,010	0,003	0,000
	0,445	-0,483	-0,473	-0,012	0,002	0,000
FTN/VG	0,000	$\approx -4,235$	$\approx -15,036$	$\approx 8,769$	2,032	0,000
	2,554	$\approx -1,681$	$\approx -7,803$	$\approx 4,958$	1,164	0,000
	3,288	-0,947	-0,936	-0,011	0,000	0,250

Fonte: A autora

Na Tabela 6, os valores de energia de adsorção corroboram os achados experimentais, ou seja, a ligação do fluometuron ao substrato (representado por PG ou VG) é energeticamente favorável. Exceto pelas duas conformações FTN/VG mais estáveis (Figura 20B), a interação do fluometuron com o substrato é dominada por fisissorção.

As contribuições dispersivas desempenham um papel essencial na interação, com uma distância mínima entre substrato-adsorbato de aproximadamente 2,8 Å. Assim, o maior valor de  $E_{ad}$  para FTN/PG (-0,927 eV) é obtido quando o fluometuron está adsorvido na orientação paralela à PG, confirmando o arranjo orientacional molecular que ocupa a área máxima de contato com o substrato.

A decomposição da energia de adsorção em termos de interação e distorção para o caso FTN/PG mostrado na Tabela 6 revela uma contribuição significativa do termo energia de interação, o que concorda com as pequenas (praticamente insignificantes) contribuições das energias de distorção. Portanto, a fisissorção é confirmada mais uma vez pela quase total não alteração das estruturas originais (adsorbato e substrato) após a interação.

No caso de FTN/VG, a conformação mais estável (e a segunda) resulta na dissociação do fluometuron, o que é confirmado pela magnitude mais significativa da energia de adsorção estimada, -4.235 eV (-1.681 eV), e pela mudança química com a incorporação de dois (um) átomos de hidrogênio (flúor) no sítio da monovacância e uma ligação C–C entre o fluometuron dissociado e o VG. Os casos de dissociação FTN/VG representam situações de maior estabilização em relação à terceira conformação mais estável mostrada na Figura 20B, que apresenta características semelhantes às conformações de fisissorção FTN/PG, embora mais significativas do que as mencionadas. Portanto, o cenário energético FTN/VG está bem definido, ou seja, dependendo da orientação do fluometuron, a interação com o substrato pode (mais provavelmente) levar à sua dissociação ou à sua adsorção na região da vacância lateralmente e horizontalmente (com orientação paralela ao substrato).

O processo de dissociação é mais complexo do que a adsorção não-dissociativa (por exemplo, a quimissorção), portanto, os valores de energia apresentados na Tabela 6 para as duas conformações mais estáveis de FTN/VG são estimados (foi usado o sinal  $\approx$ ). Neste contexto, a energia de adsorção pode ser referida como energia de estabilização, onde a magnitude considerável da energia de interação é evidente e, de forma correlacionada, ocorre uma penalização significativa da energia de distorção devido à dissociação molecular. A terceira conformação para o caso não dissociativo de FTN/VG retorna uma contribuição predominante para  $E_{ad}$ , como era esperado, dada por  $E_{int}$ .

Os sistemas isolados de FTN e PG são não magnéticos, enquanto o VG possui um momento magnético total de  $1,5 \mu_B$ , proveniente da monovacância. Após o processo de adsorção, observa-se, na Tabela 6, um momento magnético total nulo para todas as conformações FTN/PG, o que está de acordo com a fraca interação adsorbato-substrato relatada. Por outro lado, para FTN/VG observa-se a completa supressão ou redução do momento magnético total induzido pela vacância única. Nos casos de dissociação, a supressão de  $m_T$  é explicada pela ligação de átomos de H ou F no local da vacância e pela formação de uma ligação C–C entre FTN e VG. No caso não dissociativo, observamos que a adsorção do fluometuron na região de vacância é suficiente para diminuir o momento magnético total para  $0,25 \mu_B$ .

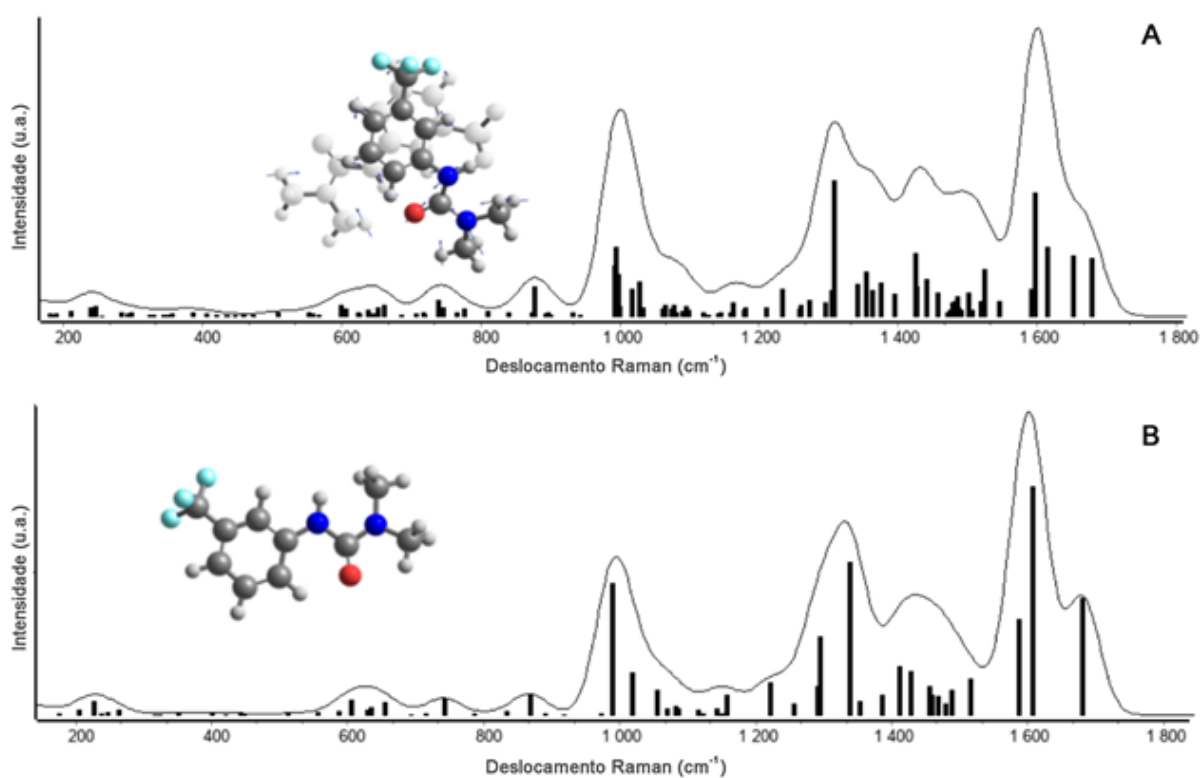
Assim, com base nos resultados obtidos a partir das conformações mais representativas, nos casos (i) e (ii), o estudo de adsorção nos ajuda a compreender o que pode originar a saturação do sinal eletroquímico do GCE, uma vez que fornece o que é provável de ocorrer na superfície do eletrodo. No caso (i), a configuração FTN/PG mais estável, que é mais provável de ocorrer em situações práticas, mostra que a interação do fluometuron ocorre horizontalmente e paralelamente ao substrato de PG, o que é uma situação que minimiza a área de contato útil do eletrodo (saturando a área disponível do GCE para a interação) em comparação com outras possíveis orientações do fluometuron, como horizontal-lateral ou vertical. No caso (ii), dependendo da orientação do fluometuron, observamos uma forte interação adsorbato-substrato, resultando na dissociação do fluometuron. Este resultado, caracterizado pela alta estabilidade energética, ajuda a explicar as possíveis causas da alteração da reatividade do GCE, pois representa uma situação em que o fluometuron envenena o eletrodo, contribuindo para saturar o sinal eletroquímico do GCE. Os estudos teóricos estão em concordância com os dados de espectroscopia Raman, já que a incrustação no GCE foi confirmada. Uma vez abordada a possibilidade do fluometuron envenenar a superfície do eletrodo, sugere-se que a molécula de fluometuron adsorvida possa atuar como um local de ancoragem para outras moléculas de fluometuron na fase de solução. De fato, os cálculos sugerem que essa interação intermolecular ocorre principalmente através da interação  $\pi$ - $\pi$  que ocorre nas porções fenilo.

#### 4.6.3. Espectros Raman calculados

Os espectros Raman calculados fornecem uma ferramenta poderosa para analisar principalmente os modos de flexão (Figura 21). Conforme mostrado na Figura 21A, para o dímero proposto, observa-se uma flexão fora do plano do grupo funcional amida do nitrogênio

em  $876\text{ cm}^{-1}$ . Em altas frequências, a  $1033\text{ cm}^{-1}$ , foi observado um balanço no plano de cada hidrogênio fenil, enquanto a  $1074\text{ cm}^{-1}$  está relacionada a um estiramento simétrico do grupo funcional  $-\text{CF}_3$ . O  $1457\text{ cm}^{-1}$  ocorre devido a uma flexão simétrica de um dos grupos amida metílicos. Isto de acordo com os dados experimentais do deslocamento Raman apresentados na seção 4.2. A maioria desses modos de flexão não está presente no espectro simulado para o monômero (Figura 21).

**Figura 21:** Espectros Raman simulados para A) dímero proposto do fluometuron e B) monômero proposto do fluometuron após adsorção e dissociação na superfície do GCE. As inserções estão relacionadas às estruturas propostas para o dímero e o monômero, respectivamente.



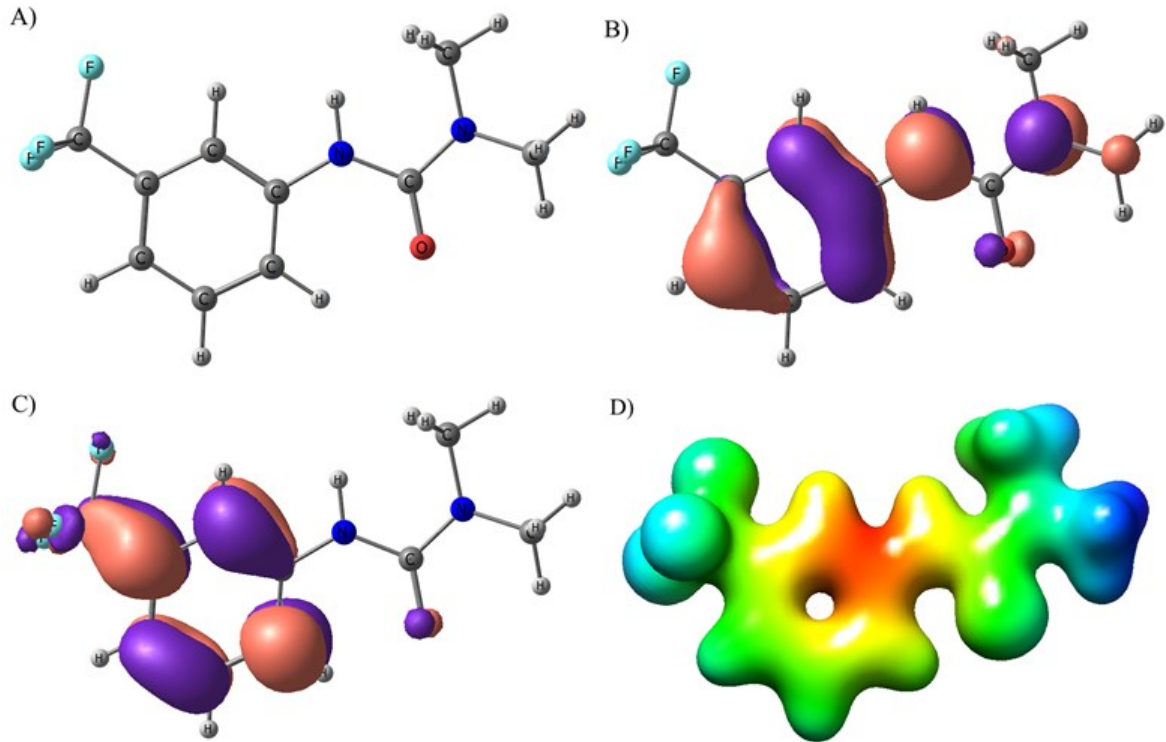
Fonte: A autora

Além disso, estudos computacionais foram realizados para apoiar a influência da concentração de prótons no comportamento eletroquímico do fluometuron. Os cálculos indicam que o processo de oxidação do fluometuron neutro é mais favorável do que o do fluometuron protonado. Quando se compara a energia de ionização das espécies neutras e protonadas, observa-se uma diferença de  $95,38\text{ kcal mol}^{-1}$  entre elas. A maior diferença de energia do orbital molecular ocupado mais elevado (HOMO) entre o fluometuron e sua forma protonada foi encontrada próxima ( $98,89\text{ kcal mol}^{-1}$ ) à energia de ionização da forma protonada (Figura 22). Esses resultados estão em acordo com a investigação de DPV do fluometuron sob diferentes



valores de pH, que mostra que o potencial de oxidação se desloca para valores mais positivos com a diminuição do pH.

**Figura 22:** A) Estrutura otimizada de FTN. (B) Seu respectivo HOMO, (C) LUMO e (D) mapa de potencial eletrostático.



Fonte: A autora

#### 4.7. Estudos de otimização da técnica

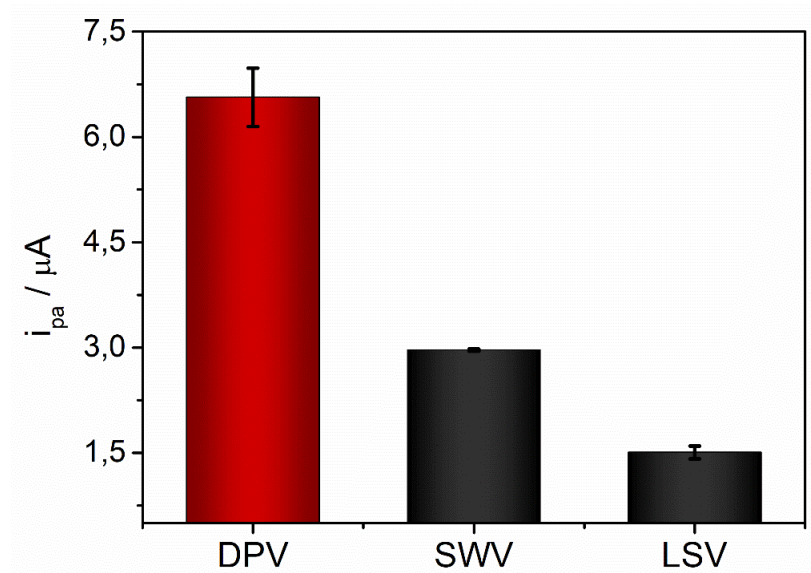
Diferentes técnicas eletroanalíticas foram empregadas para otimizar o desempenho analítico do método proposto. A Figura 23 apresenta a intensidade de pico do fluometuron obtida por LSV (do inglês, *linear sweep voltammetry*), DPV (do inglês, *differential pulse voltammetry*) e SWV (do inglês, *square wave voltammetry – SWV*). Os dados foram coletados na mesma velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Na otimização desta técnica, a velocidade de varredura nos experimentos de SWV foi determinada a partir da relação:  $v = f \times \Delta E_s$ , onde  $f$  denota a frequência e  $\Delta E_s$  representa o incremento de potencial.

O valor da corrente anódica obtido por DPV ( $6,6 \mu\text{A}$ ) apresenta um aumento de 2 e 4 vezes se comparado a SWV e LSV, respectivamente. Logo, as maiores correntes de pico foram observadas utilizando as técnicas de pulso (DPV e SWV). No entanto, devido à alta frequência da modulação de onda quadrada na SWV, os sistemas irreversíveis, como o



estudado, não conseguem acompanhar as rápidas mudanças de voltagem. Nesses sistemas, as reações eletroquímicas são lentas demais para se ajustarem antes que a voltagem mude novamente. Isso resulta em uma menor corrente de pico observada na SWV [167]. Em contrapartida, considerando a lenta cinética de transferência de elétrons para o fluometuron, a técnica de DPV mostrou-se mais adequada. A DPV proporcionou maior intensidade de corrente e melhor resolução do sinal analítico devido à sua eficácia em velocidades de varredura mais baixas, típica das reações irreversíveis [18]. Assim, a técnica de DPV foi escolhida para os ensaios posteriores.

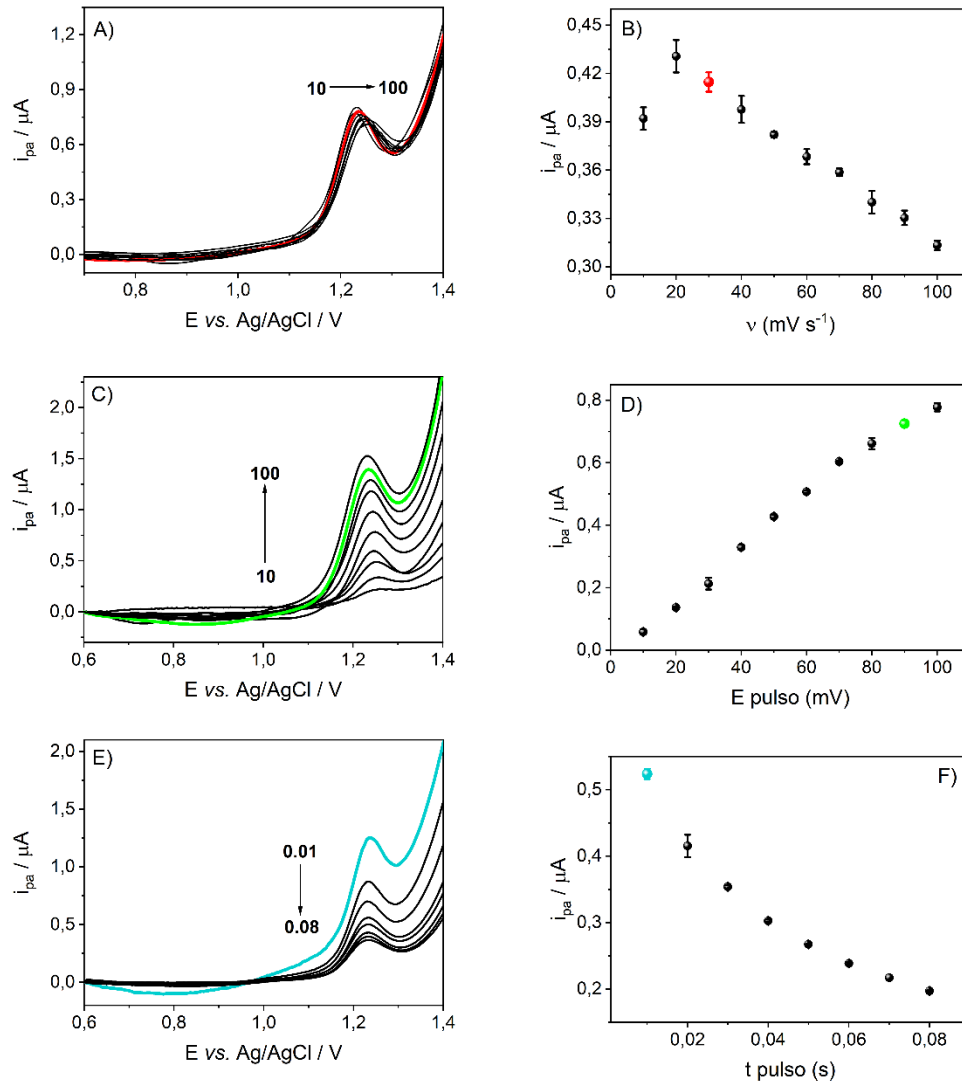
**Figura 23:** Intensidade de corrente de pico por DPV, SWV e LSV para fluometuron  $20 \text{ mg L}^{-1}$  em solução tampão B-R  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 2,2) utilizando a plataforma GCE;  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ .



Fonte: A autora

Além do mais, a escolha dos parâmetros da DPV pode apresentar uma influência significativa na intensidade da corrente de pico, muitas vezes melhorando a sensibilidade do método. Para aprimorar a seletividade, também é importante avaliar a resolução do pico anódico [167]. Para tanto, diversos parâmetros como amplitude de pulso de potencial ( $E_{\text{pulso}}$ ), tempo de duração de pulso ( $t_{\text{pulso}}$ ) e velocidade de varredura ( $v$ ) foram avaliados na presença de  $2 \text{ mg L}^{-1}$  de fluometuron para se conseguir os melhores resultados em termos de repetibilidade e sensibilidade. Conforme podem ser observados na Figura 24, os valores foram selecionados com base na intensidade de corrente mais alta e no perfil de pico mais nítido, sendo fixados para as investigações posteriores.

**Figura 24:** Voltammogramas de pulso diferencial para fluometuron usando o GCE. (A) Variação da velocidade de varredura com (B) os dados correspondentes. (C) Variação da amplitude de pulso com (D) os dados correspondentes. (E) Variação do tempo de pulso com (F) os dados correspondentes. [fluometuron] = 2 mg L<sup>-1</sup>, [B-R] = 0,2 mol L<sup>-1</sup>, pH= 2,20.

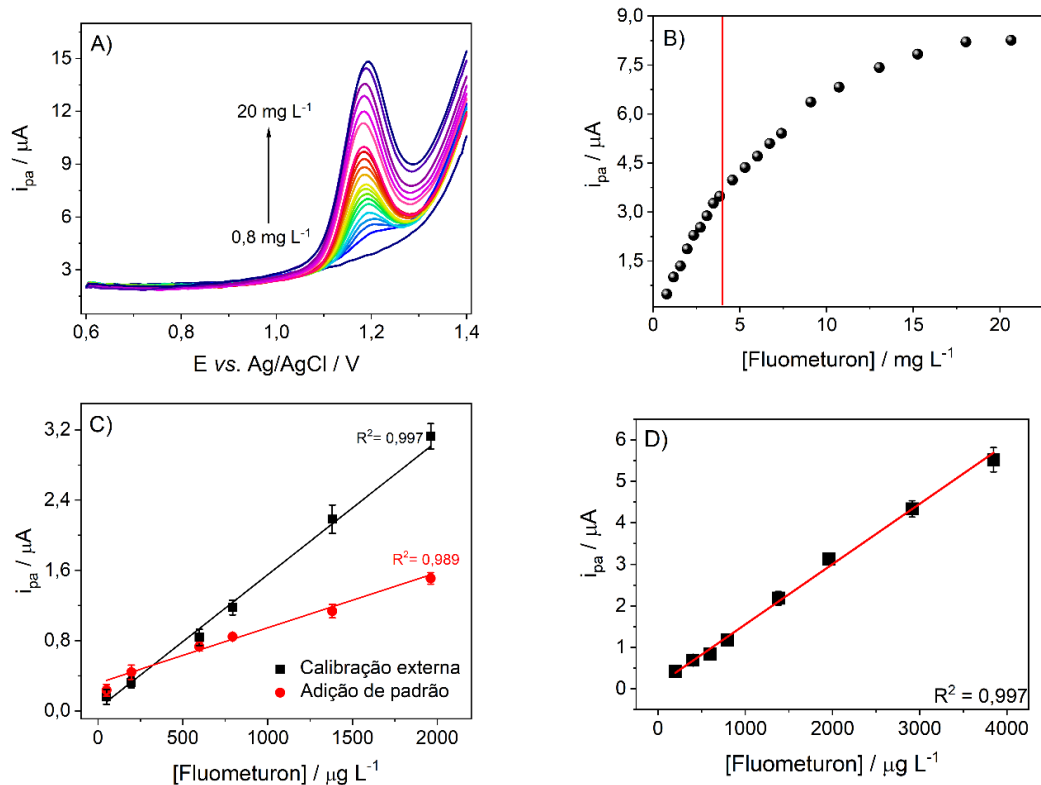


Fonte: A autora

#### 4.8. Determinação eletroquímica do Fluometuron

A determinação de fluometuron usando um GCE é baseada na relação linear entre a intensidade da corrente de pico obtida por DPV e a concentração do fluometuron. Primeiramente, os estudos foram conduzidos em uma ampla faixa linear de 0,8 a 20 mg L<sup>-1</sup> para investigar uma possível saturação da superfície do eletrodo, conforme mostrado na Figura 25A. A partir do gráfico de calibração, foi possível identificar a saturação do GCE em concentrações superiores a 4 mg L<sup>-1</sup> (Figura 25B). O fenômeno de saturação foi descrito teoricamente na seção 4.6.

**Figura 25:** A) Voltamogramas de DP na presença de diferentes concentrações de fluometuron de 0,8 a 20 mg L<sup>-1</sup>. B) Variação da intensidade da corrente de pico na presença de diferentes concentrações de fluometuron. C) Comparação do gráfico de calibração para a determinação de fluometuron por calibração externa e adição de padrão. D) Gráfico de calibração de fluometuron obtido por calibração externa.



Fonte: A autora

Este resultado foi confirmado pela comparação de gráficos de calibração obtidos a partir de diferentes abordagens analíticas usando calibração externa e adição de padrão, como é mostrado na Figura 25C. Utilizando uma faixa de investigação de 50 a 2000  $\mu g L^{-1}$  foi possível observar duas inclinações diferentes para as curvas de calibração. As equações lineares podem ser expressas por  $I_{pa} (\mu A) = 0,027 + 0,00152 (\pm 0,00004) [FTN] \mu g L^{-1}$  para curva de calibração externa e  $I_{pa} (\mu A) = 0,316 + 0,00063 (\pm 0,00004) [FTN] \mu g L^{-1}$  para adição de padrão. Com base nesses dados, foi possível identificar um aumento de 2 vezes na sensibilidade proporcionada pelo uso da curva de calibração. Aliado à calibração externa, o emprego do eletrodo não modificado é mais atrativo, tendo em vista que esta estratégia aumenta a frequência analítica do novo método de detecção. Uma vez que a superfície do eletrodo precisa ser renovada para a coleta de cada voltamograma.

Por calibração externa (Figura 25D), foi possível observar uma dependência linear da corrente de pico anódica com o aumento da concentração de fluometuron, expressa por  $I_{pa}$

( $\mu\text{A}$ ) =  $0,09 (\pm 0,03) + 0,00145 (\pm 0,00004)$  [FTN]  $\mu\text{g L}^{-1}$  ( $R^2 = 0,997$ ) ( $n = 3$ ). Os valores de LOD e LOQ foram estimados estatisticamente a partir das Equações 1 e 2, descritas na seção 3.4.3, sendo, respectivamente, iguais a 62 e 207  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos EUA, o Limite Máximo de Resíduo (LMR) de fluometuron na água potável é de 90  $\mu\text{g L}^{-1}$ [108]. O valor LOD alcançado é suficientemente baixo para detectar este composto em amostras de água potável e de rios. É altamente interessante para fins de triagem em fontes de água ambiente em relação aos herbicidas fenilureia. A estratégia de detecção eletroquímica com eletrodo não modificado garante a frequência analítica em termos de aplicabilidade prática do método, em contrapartida, à modificação da superfície do eletrodo costuma ser um procedimento demorado.

O desempenho analítico de diferentes métodos para determinação de fluometuron é apresentado na Tabela 7. Além de métodos cromatográficos e fluorescentes, um método eletroquímico para a determinação do fluometuron é relatado. O método eletroquímico baseado em eletrodos de pasta de nanotubos de carbono modificados com ftalocianina de ferro (III) foi empregado para a detecção de fluometuron em formulações comerciais de herbicidas e água de torneira, entretanto, após etapas de modificação o desempenho analítico foi similar ao deste trabalho, no qual foram relatados LOD de 69,8  $\mu\text{g L}^{-1}$  e um LOQ de 233,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  por DPSV [109].

**Tabela 7:** Comparação dos parâmetros analíticos para a determinação de fluometuron com outras técnicas.

Método	Técnica	Amostra	Faixa linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$R^2$	Ref.
Cromatografia	LC-MS	Vinho	-	0,30	1,01	0,994	[168]
	UHPLC-UV	Água de rio	0,03 – 25,0	0,013	0,022	0,996	[92]
	HPLC-DAD	Leite bovino	-	50	160	0,999	[169]
Fluorescência	AUTOPIF	Águas naturais	20 – 2000	5,25	16,75	—	[170]
	PIF	Urina humana, solo, formulação comercial e água	10 – 4000	100	—	—	[106]
Eletroquímica	DPSV	Formulação comercial e água da torneira	400 - 15000	69,8	233	0,997	[109]
	DPV	Água de rio Soro	207 - 3846	62	207	0,997	Esse trabalho

LC-MS = cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa

UHPLC-UV = cromatografia líquida de ultra eficiência com detecção de matriz de fotodiodos UV

HPLC-DAD = cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos

AUTOPIF = protótipo de detector automático de fluorescência fotoinduzida no local

PIF = Fluorescência fotoinduzida

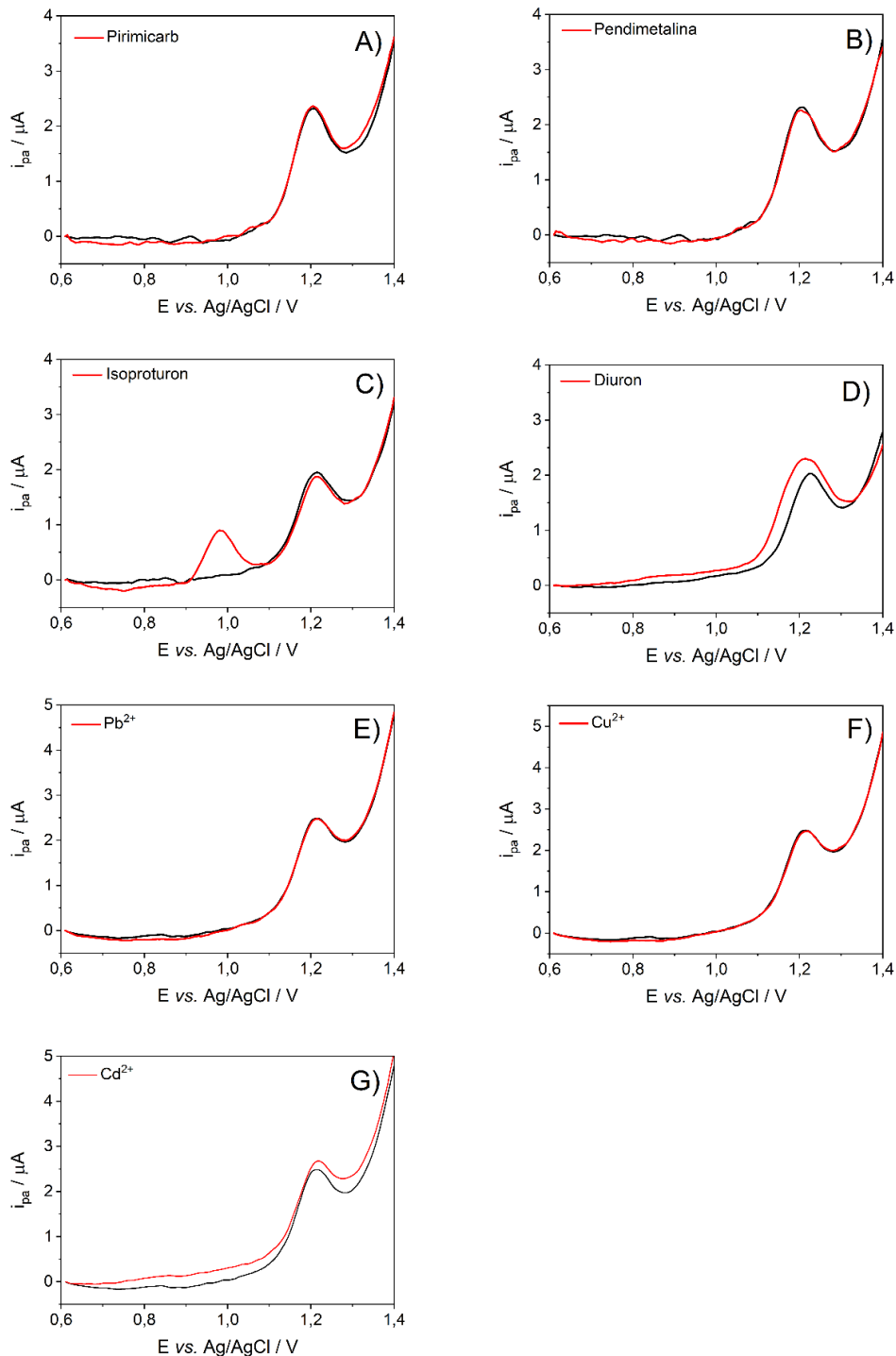
#### 4.9. Seletividade, repetibilidade e estabilidade

A seletividade do método proposto foi investigada na presença de possíveis interferentes, que podem ser encontrados em águas subterrâneas e superficiais. Para tanto, as medidas de DPV foram realizadas em  $2 \text{ mg L}^{-1}$  de fluometuron na presença dos interferentes testados. As soluções de espécies interferentes foram preparadas no mesmo dia e nas mesmas condições usadas para a determinação de fluometuron, sendo o potencial interferente adicionado diretamente à célula eletroquímica. Os compostos investigados como interferentes foram: (a) Pirimicarbe; (b) Pendimentalina; (c) Isoproturon; (d) Diuron; (e)  $\text{Pb}^{2+}$ ; (f)  $\text{Cu}^{2+}$  e (g)  $\text{Cd}^{2+}$ . Os resultados estão apresentados na Figura 26.

A interferência dos poluentes orgânicos testados em uma concentração igual do analito (1:1) foi de: -3,72% (pirimicarbe); -5,20% (pendimetalina); -7,33% (isoproturon); +13,49% (diuron). A maior interferência foi observada para o diuron, que pode ser oxidado a +1,0 V [119]. De acordo com estudos anteriores, a maioria desses compostos sofre reações de oxidação na superfície do GCE em potenciais acima de +0,9 V *vs.* Ag/AgCl, o que poderia se sobrepôr ao pico de oxidação de fluometuron em +1,2 V [119,171]. No entanto, o desvio de corrente na presença desses compostos foi inferior a 15%, evidenciando também a seletividade do método proposto.

A resposta de interferência também foi investigada na presença de  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$  de elementos tóxicos que são contaminantes de água bem conhecidos. Este valor foi selecionado considerando a concentração desses elementos em amostras reais, referente ao teor máximo permitido desses compostos por órgãos reguladores [125]. Os valores de interferência relativa foram -2,98%; -6,92%; -8,89% para  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , respectivamente (Figura 26). A resposta de interferência inferior a 10% mostra a seletividade do eletrodo na presença de HMIs.

**Figura 26:** Estudos de seletividade por DPV antes e após a adição de interferentes: A) Pirimicarb, B) Pendimetalina, C) Isoproturon, D) Diuron, E)  $Pb^{2+}$ , F)  $Cu^{2+}$  e G)  $Cd^{2+}$ . [fluometuron] = 2 mg L<sup>-1</sup>, [B-R] = 0,2 mol L<sup>-1</sup>, pH= 2,20.



Fonte: A autora

A repetibilidade do método proposto usando GCE foi definida pela determinação da variação intra-dia e inter-dia, expressa como desvio padrão relativo (DPR). A repetibilidade foi determinada, considerando o mesmo analista, equipamento e laboratório.

A precisão intra-dia expressa como variação dentro do laboratório no mesmo dia, foi investigada através das correntes de pico obtidas para cinco determinações de fluometuron e o DPR foi estimado em 3,72% (Tabela 8).

**Tabela 8:** Repetibilidade das medidas obtidas com o GCE em solução 0,2 mol L<sup>-1</sup> de tampão B-R, pH 2,2, contendo 2 mg L<sup>-1</sup> de solução de fluometuron obtida no mesmo dia.

Medidas	1	2	3	4	5
I <sub>p</sub> (μA)	4,082*	3,928*	4,105*	4,319*	3,973*
Média das medidas = 4,081			DPR = 3,72%		

\*Média para 3 medidas de corrente

Da mesma forma, a precisão inter-dia expressa como variação dentro do laboratório em dias diferentes foi testada durante 5 dias consecutivos para a determinação do fluometuron e o DPR foi avaliado como 5,20% (Tabela 9). Os resultados mostraram que tanto a repetibilidade intra-dia quanto a inter-dia estão dentro da faixa aceitável para o método realizado por DPV aplicado na determinação de fluometuron [172].

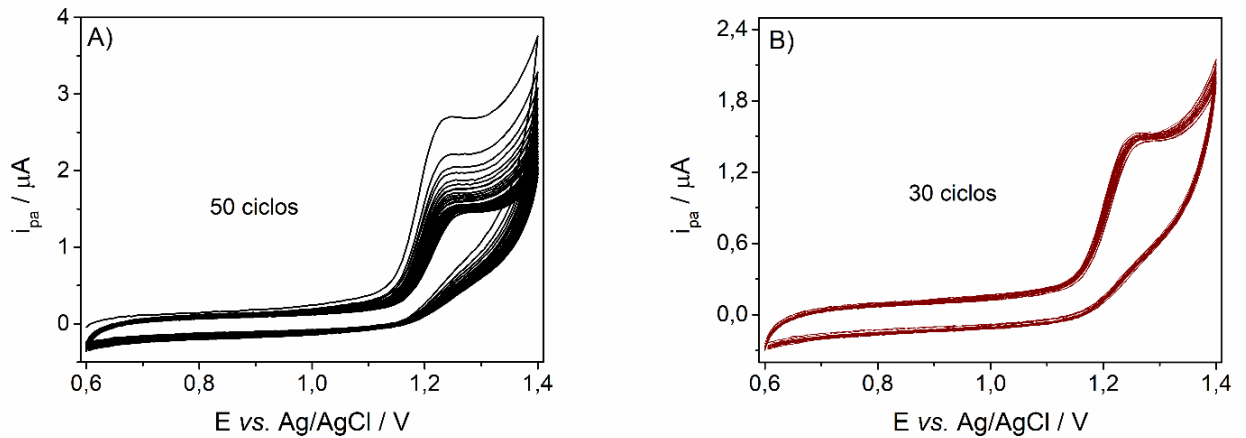
**Tabela 9:** Repetibilidade das medidas obtidas com o GCE em solução 0,2 mol L<sup>-1</sup> de tampão B-R, pH 2,2, contendo 2 mg L<sup>-1</sup> de solução de fluometuron obtidas em dias diferentes.

Medidas	1	2	3	4	5
I <sub>p</sub> (μA)	4,056*	3,998*	3,724*	3,624*	3,672*
Média das medidas = 3,815			DPR = 5,20%		

\*Média para 3 medidas de corrente

A estabilidade das medidas foi realizada por CV para avaliar o comportamento do fluometuron em resposta a múltiplos ciclos em GCE. Após 50 medidas voltamétricas (Figura 27) foi observado que o pico de oxidação do herbicida não foi constante do primeiro ao vigésimo ciclo, já que a intensidade da primeira varredura foi mais alta e diminuía a cada varredura. No entanto, do 21º ciclo adiante não houve mudança significativa na corrente. De modo que, o desvio padrão de 50 ciclos consecutivos foi de 14,4%, enquanto que, nos últimos 30 ciclos o DPR foi inferior a 1%.

**Figura 27:** Estabilidade operacional do GCE A) 50 ciclos e B) 30 ciclos. [fluometuron] = 37 mg L<sup>-1</sup>; [B-R] = 0,2 mol L<sup>-1</sup>, pH 2,20.



Fonte: A autora

Para melhor visualização dos parâmetros analíticos oriundos dos estudos até aqui mencionados, foi construída a Tabela 10 para apresentação resumida das figuras de mérito.

**Tabela 10:** Características analíticas para a determinação de fluometuron usando o GCE não modificado (n = 3).

Parâmetros	Valores
Janela de potencial (V) vs. Ag/AgCl	+0,6 a +1,4
Faixa linear (µg L <sup>-1</sup> )	207–3846
Coefficiente de determinação (R <sup>2</sup> )	0,997
Sensibilidade (µA L µg <sup>-1</sup> )	0,00145
Desvio padrão do coeficiente angular (µA L µg <sup>-1</sup> )	0,00004
Coefficiente linear (µA)	0,09
Desvio padrão do coeficiente linear (µA)	0,03
Limite de detecção (µg L <sup>-1</sup> )	62
Limite de quantificação (µg L <sup>-1</sup> )	207
Estabilidade (%)	1–14,4
Repetibilidade intra-dia <sup>a,b</sup>	3,72
Repetibilidade inter-dia <sup>a,b</sup>	5,20

<sup>a</sup>DPR – Desvio padrão relativo (%); <sup>b</sup>n = 5.

#### 4.10. Determinação do fluometuron em água de rio e amostra simulada de soro

A determinação de fluometuron foi realizada em amostras de água de rio e soro simulado com o objetivo de verificar a viabilidade do método proposto (diluídas 100 x). Atualmente não existem regulamentações para amostras de água de rio e soro, no entanto, espera-se que este analito esteja em níveis elevados em amostras de soro e também em águas



de rios e lagos do que é permitido em água potável de acordo com a US EPA ( $90 \mu\text{g L}^{-1}$ ) [108]. Principalmente nas regiões agrícolas, altas concentrações de fluometuron podem afetar o ambiente aquático, sendo prejudiciais às espécies aquáticas. Além disso, a quantificação de herbicidas no soro pode garantir a segurança dos trabalhadores agrícolas em termos de exposição aos herbicidas.

A calibração externa foi empregada para a análise das amostras, utilizando DPV nas condições otimizadas. Os resultados obtidos foram avaliados em três níveis de concentração ( $n = 3$ ) e são apresentados na Tabela 11. As recuperações foram encontradas na faixa de 81,8 e 98,9 %. Esses resultados estão dentro dos limites de recuperação estabelecidos na literatura para a determinação de pesticidas, entre 80 a 120%, de acordo com o diagrama de trompette de Horwitz [173,174]. Dessa maneira, pode-se afirmar que o método apresenta uma precisão adequada para a quantificação de fluometuron em amostras de água de rio e soro.

**Tabela 11:** Determinação da concentração de fluometuron em amostras de água de rio e soro ( $n = 3$ ).

Analito	Amostra	Concentração adicionada ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Concentração encontrada ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Recuperação (%)
Fluometuron	Água de rio	0,60	0,49	81,8( $\pm 0,14$ )
		1,96	1,90	96,9( $\pm 0,04$ )
		2,91	2,85	97,8( $\pm 0,12$ )
	Soro	0,60	0,54	90,8( $\pm 0,07$ )
		1,96	1,94	98,89( $\pm 0,15$ )
		2,91	2,80	96,1( $\pm 0,03$ )

Fonte: A autora

## **CAPÍTULO 5 – Determinação simultânea de isotroturon e *p*-nitrofenol por voltametria de pulso diferencial em eletrodo de carbono vítreo**

---

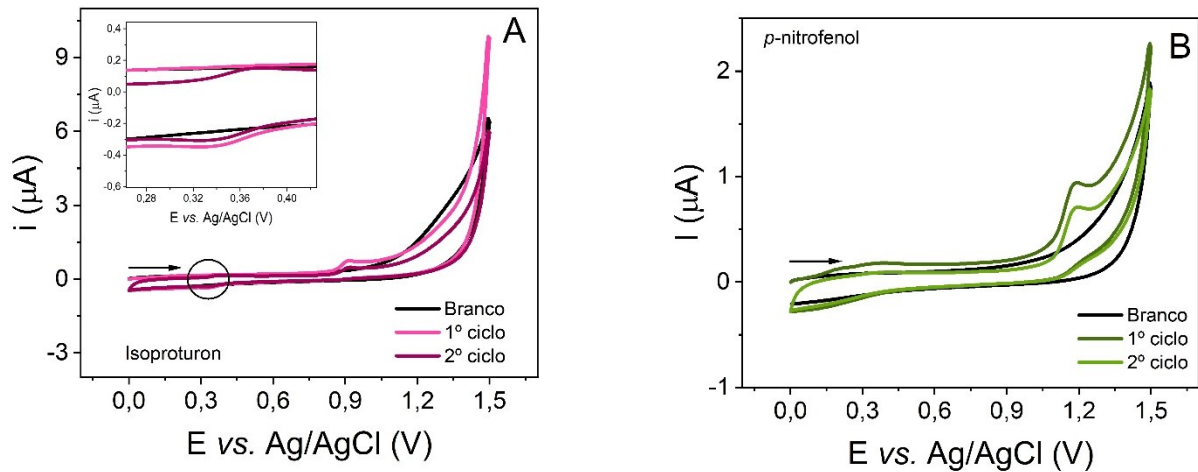
Neste capítulo, serão apresentados os resultados do método eletroanalítico desenvolvido para a determinação simultânea de isotroturon (ISO) e *p*-nitrofenol (*p*-NP) em amostra de água de rio, empregando um eletrodo de carbono vítreo. Além disso, serão discutidos e analisados os dados obtidos ao longo deste estudo, proporcionando uma compreensão mais detalhada e abrangente dos resultados alcançados.

### **5.1. Comportamento eletroquímico do isotroturon e *p*-nitrofenol**

A análise eletroquímica simultânea do isotroturon e *p*-nitrofenol podem revelar informações valiosas sobre seus mecanismos de oxidação e redução, potenciais de pico, cinética eletroquímica e possíveis interações entre eles. Sendo assim, o comportamento eletroquímico desses compostos foi investigado individualmente e simultaneamente por CV, quando uma alíquota de cada analito foi adicionado em solução B-R 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 3,0). As análises foram conduzidas em uma janela de potencial adequada para a observação dos picos de oxidação dos dois compostos com uma velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>.

A Figura 28 ilustra voltamogramas cíclicos na ausência e na presença de 3,7 mg L<sup>-1</sup> de isotroturon (Figura 28A) e *p*-nitrofenol (Figura 28B), aplicando uma variação de potencial de 0,0 a +1,5 V. Em relação ao isotroturon, foi observada uma onda irreversível com pico de oxidação na varredura direta em cerca de +0,96 V. Além disso, foram detectados picos de oxidação em torno de +0,36 V e de redução em cerca de +0,32 V, atribuídos a intermediários já identificados em um estudo anterior [150]. Para o *p*-nitrofenol, foi observado um único pico de oxidação em +1,2 V, sem picos catódicos na varredura reversa, indicando que a transferência de carga no processo eletroquímico é irreversível no GCE.

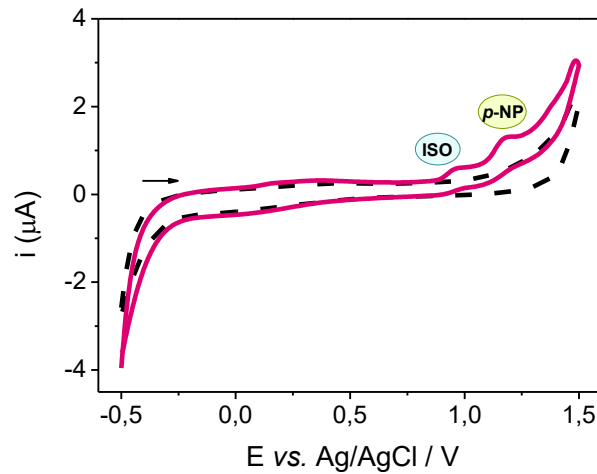
**Figura 28:** Voltamogramas cíclicos referentes ao GCE na ausência e na presença de A) isotroturon e B) *p*-nitrofenol. [ISO e *p*-NP] = 3,7 mg L<sup>-1</sup>, [B-R] = 0,1 mol L<sup>-1</sup>;  $\nu$  = 0,02 V s<sup>-1</sup>.



Fonte: A autora

A Figura 29 mostra o voltamograma cíclico da solução de mistura de 3,4 mg L<sup>-1</sup> isotroturon e *p*-nitrofenol em uma faixa de potencial de -0,5 a +1,5V. O perfil voltamétrico observado no estudo simultâneo foi similar ao observado nos estudos individuais para ambos os compostos. No entanto, nota-se somente picos de oxidação para as duas espécies, sem picos adicionais de reações secundárias. Especificamente, o pico para o isotroturon também foi observado em torno de +0,96 V, enquanto o pico do *p*-nitrofenol, foi identificado aproximadamente em +1,18 V, resultando em uma diferença de potencial de pico de cerca de 0,22 V entre os dois. Esta observação evidencia uma separação promissora para determinação simultânea desses analitos no GCE. Adicionalmente, sugere-se que as reações de oxidação de ambos os analitos são processos eletroquímicos irreversíveis.

**Figura 29:** Voltamogramas cíclicos referentes ao GCE na ausência e na presença de isotroturon e *p*-nitrofenol. [ISO e *p*-NP] = 3,4 mg L<sup>-1</sup>, [B-R] = 0,1 mol L<sup>-1</sup>;  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ .



Fonte: A autora

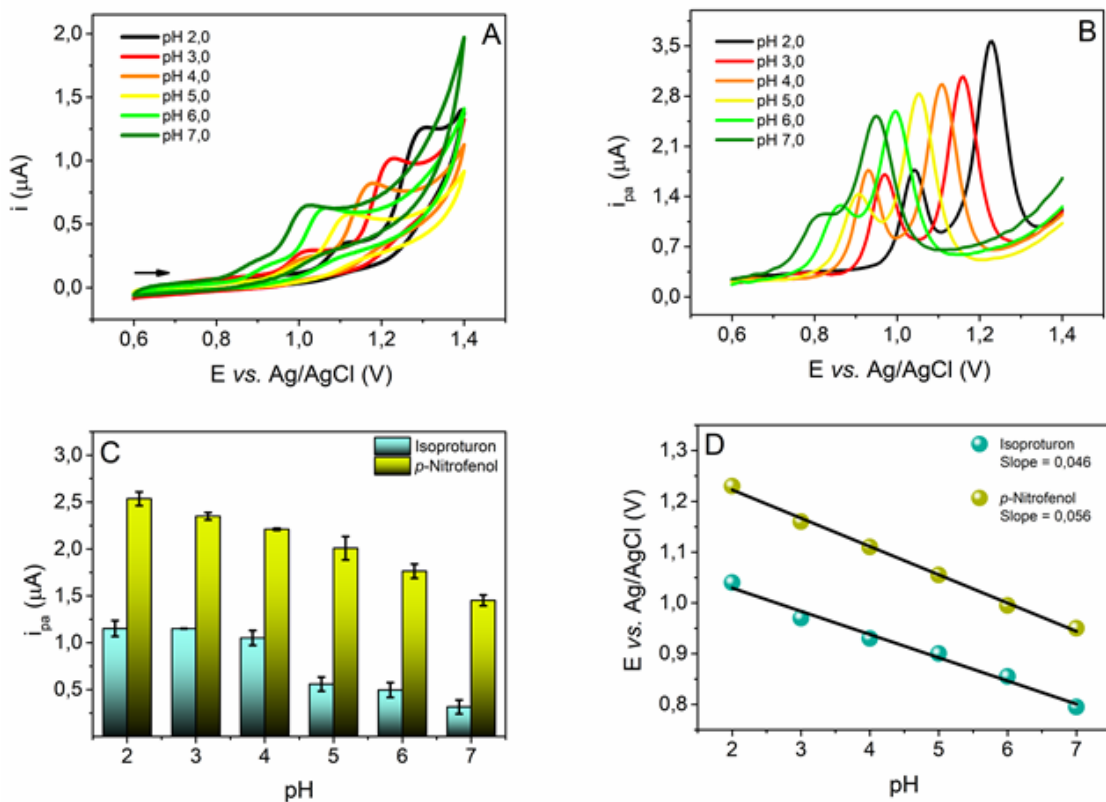
A caracterização de um sistema eletroquímico como reversível ou irreversível não é nada absoluto, mas depende das condições experimentais [19]. Todavia, existem poucos estudos que descrevem para o isotroturon um comportamento eletroquímico que difira de um processo irreversível, o qual é amplamente documentado na literatura [118,119,150]. Em compensação, para o *p*-nitrofenol, são observados comportamentos variados, os quais dependem do tipo de sensor proposto. Su e colaboradores (2022) verificaram dois processos para o *p*-nitrofenol, um processo de redução irreversível resultante da conversão do nitrofenol em hidroxilaminofenol, e também observaram um processo redox reversível que associaram à transformação entre o hidroxilaminofenol e o nitrosfenol, facilitado pela interação de um filme mesoporoso de nanocanais de sílica ordenado verticalmente (VMSF) em um eletrodo de carbono vítreo pré-ativado eletroquimicamente (p-GCE) [175]. Em contrapartida, Arvinte e colaboradores (2011) identificaram um comportamento inteiramente irreversível para o *p*-nitrofenol, observando um único pico de oxidação ao empregar tanto um eletrodo modificado com grafeno quanto um eletrodo modificado com nanotubos de carbono de parede múltipla (MWNT) [176].

## 5.2. Influência do valor de pH

Para adquirir as condições experimentais mais favoráveis para a determinação seletiva e sensível do isotroturon e *p*-nitrofenol, foram realizados estudos por CV e DPV em tampão B-R 0,1 mol L<sup>-1</sup> em uma faixa de pH de 2 a 7 (Figura 30A e 30B), a investigação não

abrangeu a faixa mais alcalina devido à possibilidade de parcial hidrólise do isotproturon neste ambiente [177,178]. Conforme evidenciado nos voltamogramas obtidos, nesse intervalo, o pico de oxidação de ambos os analitos demonstraram uma forte dependência dos potenciais de pico e das correntes em relação ao aumento do pH, indicando o envolvimento de prótons no mecanismo redox. Pode-se verificar que o aumento dos valores de pH faz com que os potenciais sejam deslocados para valores menos positivos, facilitando a oxidação dos analitos. Por outro lado, observa-se que tanto a corrente de pico de oxidação quanto a separação entre os picos diminuem em altos valores de pH, o que sugere uma limitação na cinética de transferência de elétrons nessas condições para ambos os compostos.

**Figura 30:** A) Voltamogramas cíclicos e B) DPV da oxidação do isotproturon e *p*-nitrofenol em diferentes valores de pH de 2,0 a 7,0. C) Intensidade de corrente de pico e D) Gráfico de correlação entre o potencial de pico obtido por DPV. [ISO e *p*-NP] = 3,7 mg L<sup>-1</sup>; [B-R] = 0,1 mol L<sup>-1</sup>;  $\nu = 0,01$  Vs<sup>-1</sup>.



Fonte: A autora

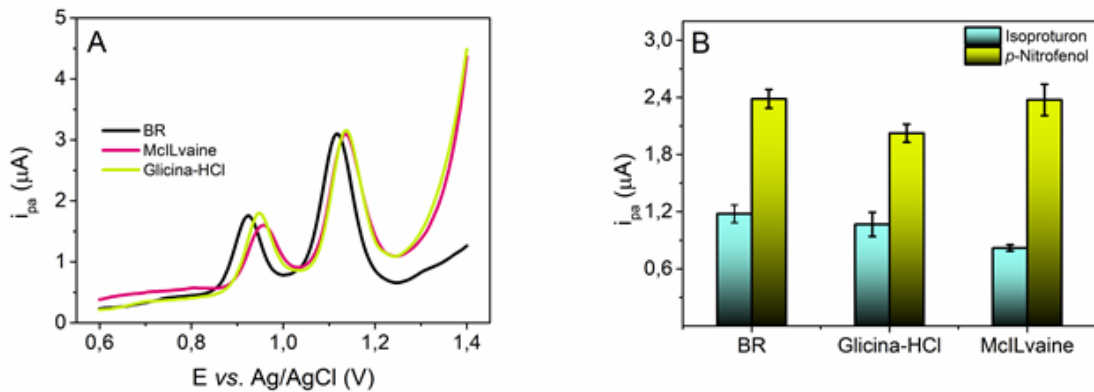
O gráfico de barras (Figura 30C) ilustra de forma clara a variação na magnitude dos sinais eletroanalíticos obtidos por DPV nos diferentes valores de pH. Para ambos os casos, os resultados mais promissores em termos de sensibilidade, com picos bem definidos e uma ótima separação entre eles, foram alcançados nos pHs 2,0, 3,0 e 4,0. Nesta fase de otimização, optou-se pela maximização de todas as respostas, com especial atenção ao desvio padrão obtido a

partir de medidas em triplicatas para o isotroturon e *p*-nitrofenol, culminando na escolha do pH 3,0 como mais adequado para estudos posteriores. As relações entre  $E_{pa}$  e pH apresentou uma dependência linear, como ilustrado na Figura 30D, e pode ser expressa por:  $E_{pa} (V) = 1,12 (\pm 0,01) - 0,046 (\pm 0,003) \text{ pH}$  ( $R^2 = 0,982$ ), para isotroturon, e  $E_{pa} (V) = 1,33 (\pm 0,01) - 0,056 (\pm 0,001) \text{ pH}$  ( $R^2 = 0,996$ ), para o *p*-nitrofenol. Os resultados demonstram que a variação do pH contribui para a separação dos picos dos analitos, especialmente em ambientes ácidos, favorecendo a análise simultânea e possibilitando uma identificação mais nítida e precisa de cada substância analisada.

### 5.3. Efeito do eletrólito suporte

A fim de obter um meio de detecção mais eficaz para isotroturon e *p*-nitrofenol, os seguintes eletrólitos foram avaliados por DPV: tampão B-R, tampão glicina-HCl e tampão McILvaine ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 3,0), conforme mostrado na Figura 31.

**Figura 31:** A) Voltamogramas de DP para diferentes eletrólitos de suporte na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e pH 3,0. B) Intensidades de corrente de pico correspondentes.  $[\text{ISO e } p\text{-NP}] = 3,7 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ .



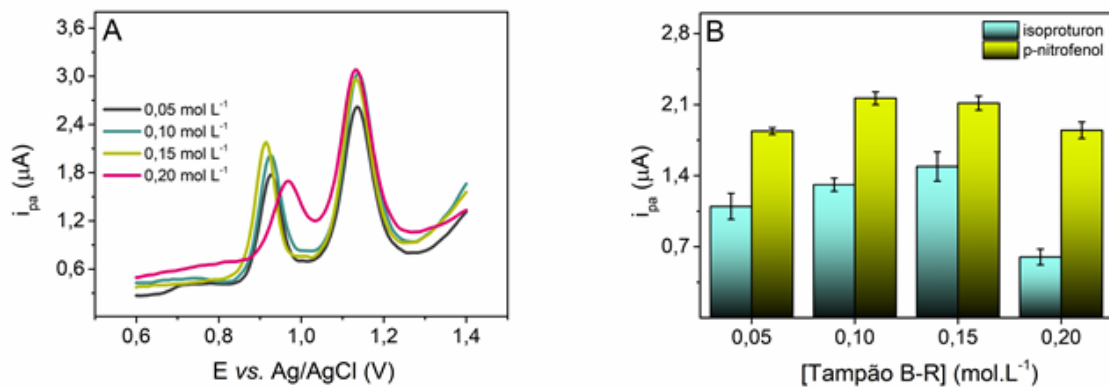
Fonte: A autora

A análise dos resultados mostrou respostas de corrente semelhantes para o isotroturon com os eletrólitos B-R e glicina-HCl. Em contrapartida, para o *p*-nitrofenol, foram obtidas correntes comparáveis utilizando os tampões B-R e McILvaine. Os potenciais de pico anódicos foram bem separados nos três eletrólitos testados. No entanto, de modo geral, os melhores resultados foram obtidos em tampão B-R, com corrente de pico de magnitude levemente superior, menor corrente de fundo e um pequeno deslocamento de potenciais de pico para valores mais negativos, indicando uma resposta eletroquímica mais favorável para os

analitos com esse eletrólito. Conseqüentemente, o tampão B-R foi selecionado como eletrólito de suporte ideal para medições voltamétricas subsequentes.

Após a escolha da solução tampão B-R pH 3,0 como eletrólito de suporte, realizou-se um estudo variando a concentração do eletrólito de 0,05 a 0,2 mol L<sup>-1</sup> (Figura 32). Notou-se pouca alteração nas intensidades de corrente para ambos os analitos nas concentrações de 0,05 a 0,15 mol L<sup>-1</sup>. O tampão B-R 0,1 mol L<sup>-1</sup> mostrou uma discreta vantagem na oxidação do *p*-nitrofenol, enquanto o tampão B-R 0,15 mol L<sup>-1</sup> favoreceu um pouco mais a oxidação do isoproturon. Por conseguinte, a concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup> foi selecionada, mantendo-a para as análises subsequentes.

**Figura 32:** A) Voltamogramas de DP registrados em diferentes concentrações de tampão B-R variando de 0,05 a 0,2 mol L<sup>-1</sup>. B) Intensidades de corrente de pico correspondentes. [ISO e *p*-NP] = 3,7 mg L<sup>-1</sup>;  $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ .

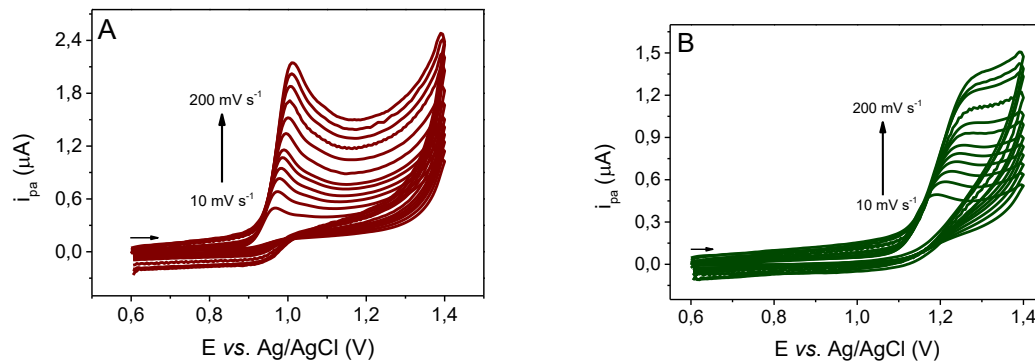


Fonte: A autora

#### 5.4. Natureza do processo do eletrodo

Na próxima etapa da pesquisa, a natureza do processo do eletrodo (controlado por difusão ou adsorção) foi investigada. Para tanto, a velocidade de varredura ( $v$ ) foi alterada de 10 para 200 mV s<sup>-1</sup> e voltamogramas cíclicos da solução contendo 7,4 mg L<sup>-1</sup> de isoproturon (Figura 33A) e 3,8 mg L<sup>-1</sup> de *p*-nitrofenol (Figura 33B) foram registrados. Nota-se uma pequena mudança do potencial de pico de oxidação para valores de potencial menos negativos à medida que a velocidade de varredura aumentava gradualmente, confirmando a natureza irreversível da reação do eletrodo. A mudança do potencial para valores mais positivos decorre da limitação cinética na camada de difusão, que se manifesta em altas densidades de corrente [179].

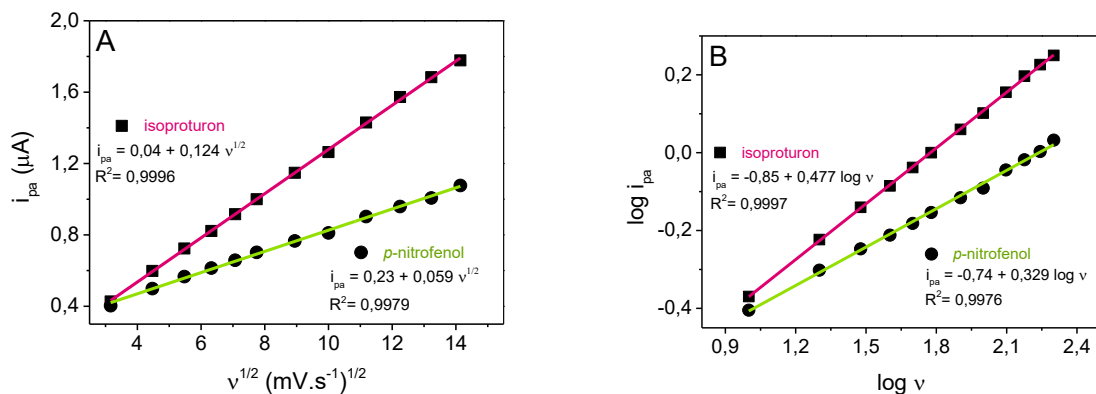
**Figura 33:** CVs do GCE na presença de A) isotproturon e B) *p*-nitrofenol a diferentes velocidades de varredura. [ISO] = 7,4 mg L<sup>-1</sup>, [*p*-NP] = 3,8 mg L<sup>-1</sup>; [B-R] = 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 3,00.



Fonte: A autora

As relações lineares entre a corrente de pico anódica de isotproturon e *p*-nitrofenol ( $i_{pa}$ ) e a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ) demonstram que a oxidação eletroquímica de ambos os analitos no GCE é controlada por difusão (Figura 34). Para confirmar esta afirmação, foram analisadas as relações entre o logaritmo da corrente de pico ( $\log i_{pa}$ ) e o logaritmo da velocidade de varredura ( $\log v$ ). As regressões obtidas deram slopes iguais a 0,48 para isotproturon e 0,33 para *p*-nitrofenol, ambos próximos ao valor teórico de 0,5. Estes resultados confirmam que a oxidação de isotproturon e *p*-nitrofenol é controlada por difusão.

**Figura 34:** A)  $i_{pa}$  vs.  $v^{1/2}$ , B)  $\log i_{pa}$  vs.  $\log v$ . [ISO] = 7,4 mg L<sup>-1</sup>, [*p*-NP] = 3,8 mg L<sup>-1</sup>; [B-R] = 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 3,00.



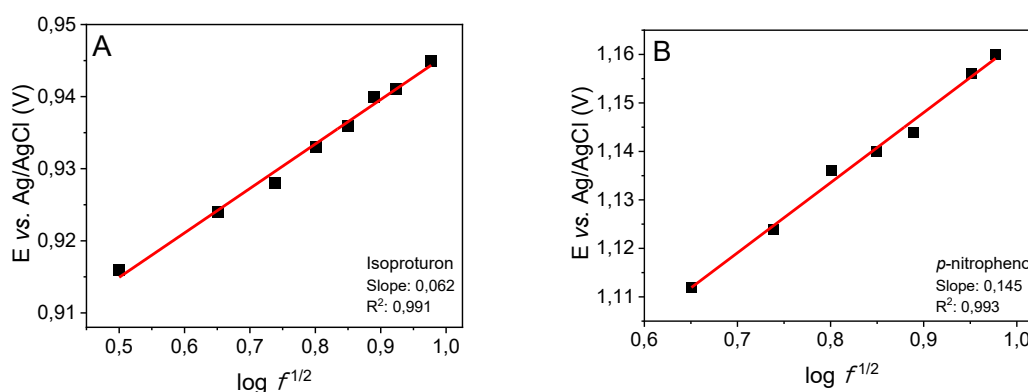
Fonte: A autora

No contexto do sistema atual, observa-se que o mecanismo se caracteriza como irreversível e sob controle difusional. Através da teoria da Voltametria de Onda Quadrada



(SWV) [159–161], foi possível extrair informações sobre o número de elétrons envolvidos na etapa determinante da reação, por meio da análise de frequência. O estudo eletroquímico do isotroturon e do *p*-nitrofenol foi conduzido usando SWV, em um intervalo de frequência de 10 a 100 Hz (Figura 35).

**Figura 35:** Dependência do E vs. log de  $f^{1/2}$  A) isotroturon e B) *p*-nitrofenol [ISO] = 1,9 mg L<sup>-1</sup>, [*p*-NP] = 1,0 mg L<sup>-1</sup>; [B-R] = 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 3,00; a = 100 mV e  $\Delta E_s = 2$  mV.



Fonte: A autora

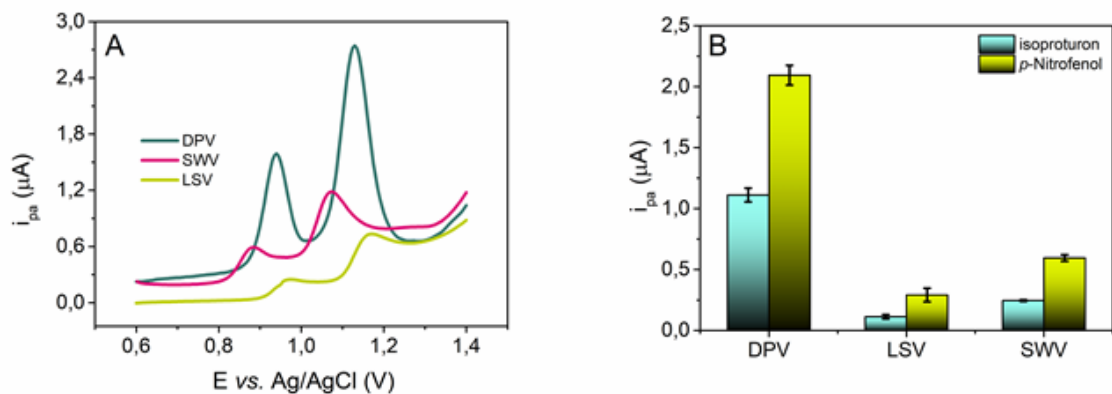
A inclinação da curva resultante foi de 0,062 para o isotroturon (Figura 35A) e de 0,145 para o *p*-nitrofenol (Figura 35B). Ao aplicar esses valores na Equação 3, usando o coeficiente de transferência de carga ( $\alpha$ ) de 0,5, determinou-se que o número de elétrons envolvidos no processo de oxidação é de 2 para o isotroturon e de 1 para o *p*-nitrofenol, resultados esses que estão alinhados com os valores reportados na literatura científica [119,180].

### 5.5. Estudos de otimização da técnica

No processo de otimização para a detecção simultânea de isotroturon e *p*-nitrofenol, três técnicas eletroanalíticas distintas (DPV, LSV e SWV), foram investigadas na presença de 3,7 mg L<sup>-1</sup> de cada analito, utilizando uma velocidade de varredura de 10 mV s<sup>-1</sup>. O objetivo principal foi identificar a técnica mais eficaz na detecção dos dois analitos em termos de intensidade ( $i_{pa}$ ) e resolução do sinal. A Figura 36 apresenta os resultados comparativos, onde fica evidenciado o desempenho superior da DPV em relação às demais técnicas. Especificamente, observou-se uma corrente de pico mais elevada durante a oxidação eletroquímica do isotroturon e *p*-nitrofenol, em comparação com os resultados obtidos por LSV e SWV, que revelaram correntes de pico anódicas mais baixas. A resposta inferior observada

na LSV pode ser atribuída à sua limitação em discriminar a corrente não faradaica em comparação com as técnicas de pulso utilizadas [181]. Já a SWV sofre com o fato de sistemas irreversíveis, fornecerem correntes baixas, especialmente em frequências mais altas, o que justifica a resposta de corrente mais baixa observada para o isotroturon e o *p*-nitrofenol [19]. Sendo assim, visando sempre uma maior sensibilidade, selecionou-se a técnica de DPV para os estudos posteriores.

**Figura 36:** A) Voltamogramas e B) Intensidade de corrente de pico obtidos por DPV, SWV e LSV para isotroturon e *p*-nitrofenol. [ISO e *p*-NP] = 3,7 mg L<sup>-1</sup>; [B-R] = 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 3,00.

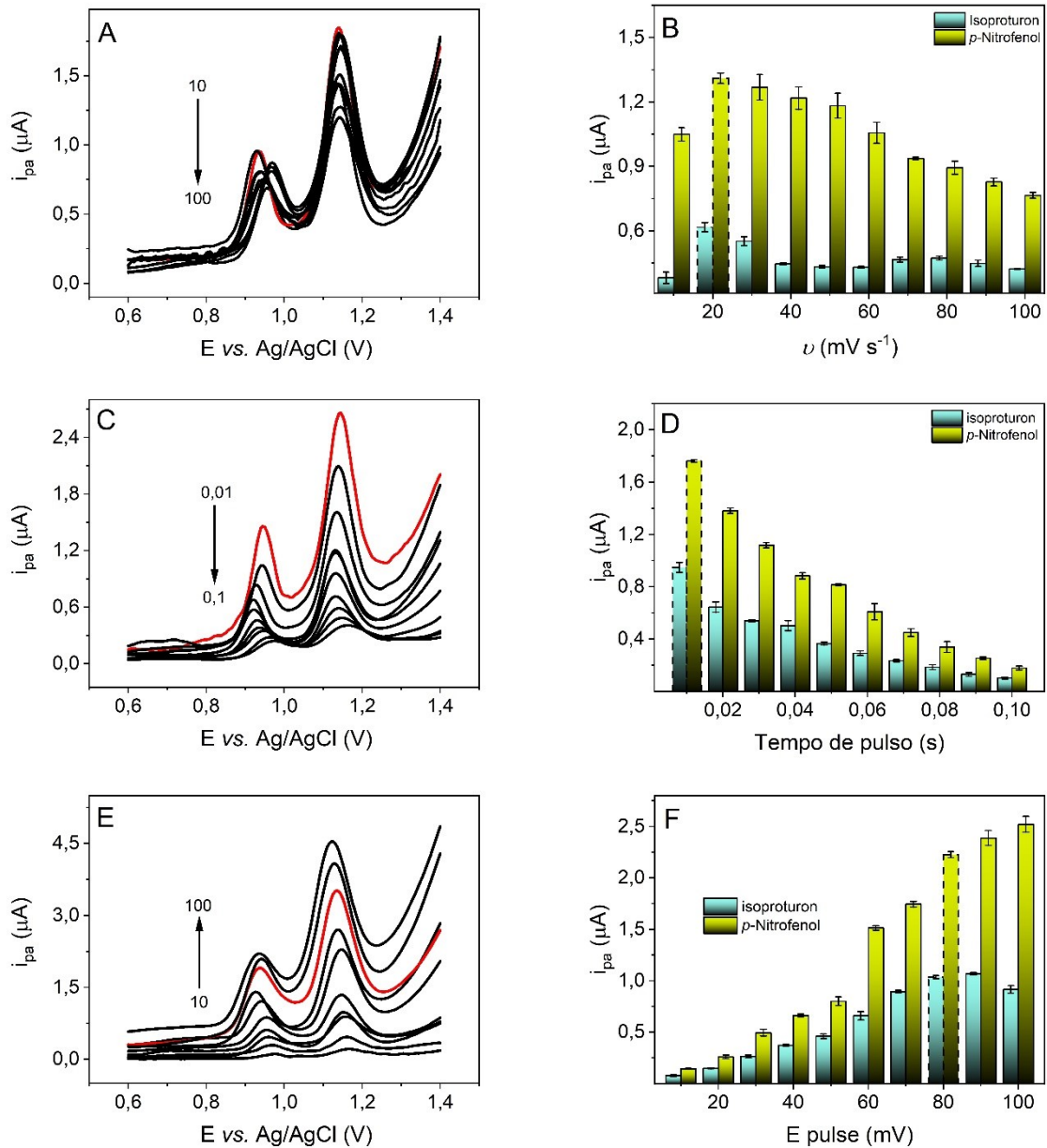


Fonte: A autora

Em uma etapa subsequente, investigou-se a dependência da corrente de pico na oxidação do isotroturon e *p*-nitrofenol em relação aos parâmetros da DPV, com o intuito de estabelecer as condições experimentais ideais para a análise quantitativa desses poluentes em amostras reais. Nesse contexto, os valores de amplitude de pulso, tempo de pulso e velocidade de varredura foram avaliados na presença de concentrações de 3,7 mg L<sup>-1</sup> de isotroturon e 3,7 mg L<sup>-1</sup> de *p*-nitrofenol.

A Figura 37 mostra os voltamogramas e o gráfico de barras que apresenta a integral dos sinais obtida para os dois analitos testados, os valores específicos foram selecionados com base nas respostas de corrente e no perfil voltamétrico de ambos os analitos. Os valores selecionados ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E_{pulso} = 80 \text{ mV}$  e  $t_{pulso} = 0,01 \text{ s}$ ) foram usados em todas as investigações posteriores.

**Figura 37:** Voltammogramas de pulso diferencial para o isotroturon e *p*-nitrofenol usando o GCE. (A) Variação da velocidade de varredura com (B) os dados correspondentes. (C) Variação do tempo de pulso com (D) os dados correspondentes. (E) Variação da amplitude de pulso com (F) os dados correspondentes. [ISO e *p*-NP] = 3,7 mg L<sup>-1</sup>; [B-R] = 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 3,00.



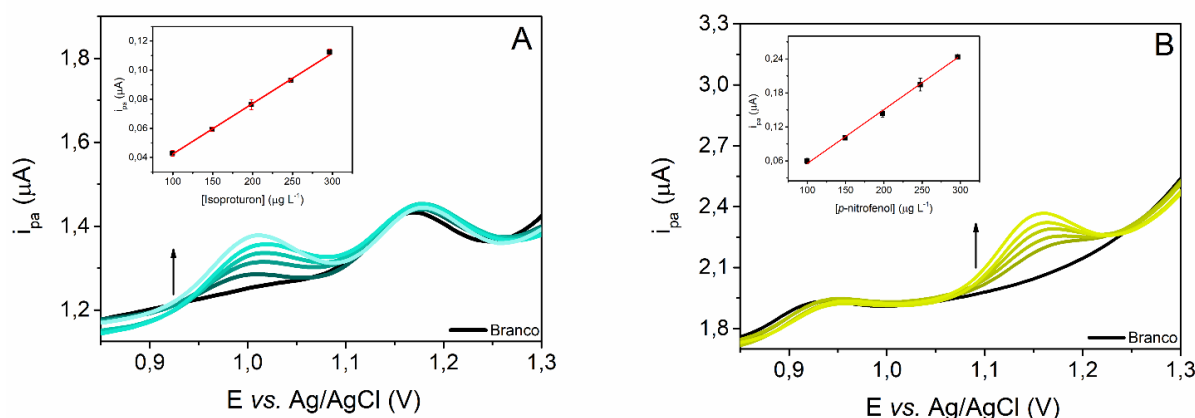
Fonte: A autora

## 5.6. Determinação eletroquímica do isotroturon e *p*-nitrofenol

Primeiramente, foram investigadas as respostas eletroquímicas de isotroturon e *p*-nitrofenol, um na presença do outro sob as condições otimizadas por DPV. Para este estudo, a concentração de um analito variou, enquanto a concentração do outro permaneceu inalterada.

Os voltamogramas obtidos após adições sucessivas de isotroturon em diferentes concentrações (99,60–296,44  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) a uma concentração fixa de *p*-nitrofenol de 250  $\mu\text{g L}^{-1}$ , são mostrados na Figura 38A. Enquanto os voltamogramas obtidos para adições de *p*-nitrofenol (em concentrações de 99,60 a 296,44  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) com isotroturon em concentração fixa de 250  $\mu\text{g L}^{-1}$  são mostrados na Figura 38B. Em ambos os casos, observou-se que, à medida que a concentração do analito aumentava em suas respectivas misturas, as intensidades de corrente apresentaram um aumento linear. Além disso, o incremento na concentração de cada composto não influenciou a corrente nem o potencial de oxidação do outro analito, mantendo-se praticamente constantes com valores de DPR de 0,58% e 0,37% para o isotroturon e *p*-nitrofenol, respectivamente. Isso sugere a viabilidade de realizar a determinação simultânea desses poluentes, sem que um interfira no comportamento eletroquímico do outro.

**Figura 38:** Curvas voltamétricas DP obtidas no GCE para: A) ISO em diferentes concentrações na presença de 250  $\mu\text{g L}^{-1}$  de *p*-NP. Inserção, gráfico de  $i_{pa}$  versus concentração. B) *p*-NP em diferentes concentrações na presença de 250  $\mu\text{g L}^{-1}$  de ISO. Inserção, gráfico de  $i_{pa}$  versus concentração.



Fonte: A autora

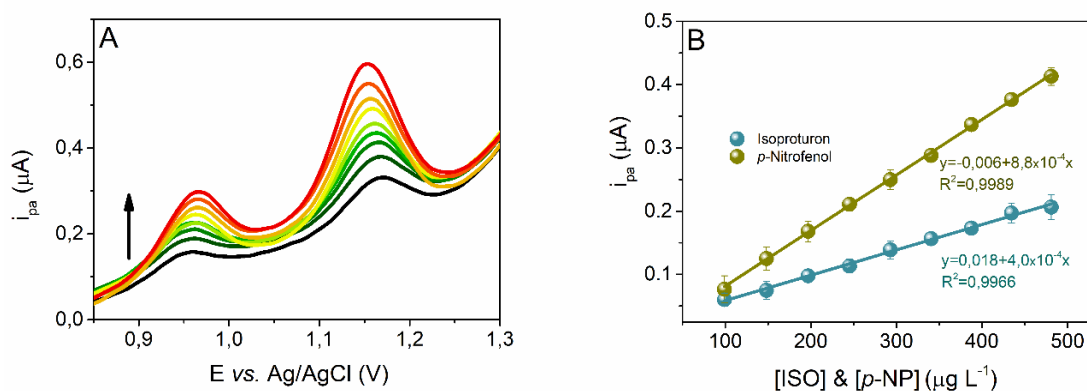
Após este estudo, procedeu-se à análise simultânea de isotroturon e *p*-nitrofenol, em uma faixa de concentração de 99,21 a 480,77  $\mu\text{g L}^{-1}$ , como ilustrado na Figura 39A. Pode-se observar que as correntes de pico de ambos os analitos apresentaram um aumento linear proporcional ao aumento de suas concentrações (Figura 39B). As equações que expressam as curvas de calibração são:

$$\text{isotroturon: } i_{pa} (\mu\text{A}) = 0,018 (\pm 0,003) + 4,0 \times 10^{-4} (\pm 0,1 \times 10^{-5}) (\mu\text{g L}^{-1})$$

$$p\text{-nitrofenol: } i_{pa} (\mu\text{A}) = -0,006 (\pm 0,003) + 8,8 \times 10^{-4} (\pm 0,1 \times 10^{-4}) (\mu\text{g L}^{-1})$$

A partir da análise simultânea, os valores de LOD calculados através da equação da reta foram iguais a  $20,00 \mu\text{g L}^{-1}$  para isotroturon e  $13,22 \mu\text{g L}^{-1}$  para *p*-nitrofenol. Além disso, os valores de LOQ foram de  $60,63 \mu\text{g L}^{-1}$  para isotroturon e  $40,07 \mu\text{g L}^{-1}$  para *p*-nitrofenol. Os resultados voltamétricos mostraram que a determinação simultânea de isotroturon e *p*-nitrofenol com dois picos anódicos bem distintos nos potenciais de  $+0,96$  e  $+1,15$  V, correspondentes à oxidação de isotroturon e *p*-nitrofenol é possível no eletrodo não modificado.

**Figura 39:** A) Voltamogramas de DP na presença de diferentes concentrações de ISO e *p*-nNP de 99,21 a  $480,77 \mu\text{g L}^{-1}$ . B) Gráfico de calibração de isotroturon e *p*-nitrofenol obtido por adição de padrão.



Fonte: A autora

A Tabela 12 mostra uma comparação das características de desempenho analítico do método proposto com outros trabalhos reportados na literatura. A maioria dos métodos voltamétricos relatados apresentaram picos de oxidação deslocados para valores menos positivos tanto para o isotroturon quanto para o *p*-nitrofenol. Essa característica é favorável, uma vez que é conhecido que potenciais mais próximos de zero podem diminuir a interferência de outras substâncias. No entanto, deve-se levar em consideração que em todos os trabalhos relacionados são utilizados eletrodos quimicamente modificados, desenvolvidos especificamente para a detecção de um único analito. Até o momento, não há registros de trabalhos que abordem a detecção eletroquímica de isotroturon e *p*-nitrofenol de maneira simultânea.

Como pode ser inferido a partir da comparação dos dados da Tabela 12, o método eletroanalítico proposto apresenta diversas vantagens para a detecção simultânea de isotroturon e *p*-nitrofenol. A simplicidade, ausência de etapas demoradas para modificações na superfície do eletrodo (uso de um eletrodo não modificado), seletividade e possibilidade de análise direta em amostras, fazem desse método uma alternativa muito interessante para a análise simultânea.

Adicionalmente, os limites de detecção obtidos foram mais baixos ou comparáveis aos métodos que empregaram eletrodos modificados, sendo ligeiramente maior apenas quando comparado com o eletrodo de carbono vítreo modificado com PMMA/M(Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) para detecção de isoproturon [98]. Dessa forma, é plausível sugerir que em determinadas situações pode não ser necessário modificar a superfície do eletrodo na análise prática, já que essa abordagem tende a estender o tempo de análise, por vezes sem oferecer uma eficiência satisfatória. Além disso, os eletrodos modificados ocasionalmente mostram limitações para análises de rotina ou em campo.

**Tabela 12:** Comparação dos parâmetros analíticos para a determinação de ISO e *p*-NP com outros eletrodos modificados encontrados na literatura.

Analito	Eletrodo	Modificação	Epa (V)	Técnica	LOD (µg L <sup>-1</sup> )	LOQ (µg L <sup>-1</sup> )	Ref.
Isoproturon	SPE	Grafeno	+0,78	SWAdSV	20	—	[152]
	GCE	GO-MWCNTs-COOH <sup>a</sup>	+0,70	SWV	21	—	[117]
	GCE	AB <sup>b</sup>	+0,85	DPV	20	—	[118]
	GCE	GCNTs@SP-Li <sup>c</sup>	+0,78	DPV	34	—	[182]
	GCE	PMMA/M(Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> ) <sup>d</sup>	+2,00	SWV	13	41	[98]
	<b>GCE</b>	—————	<b>+0,96</b>	<b>DPV</b>	<b>20</b>	<b>61</b>	<b>Este trabalho</b>
<i>p</i> -nitrofenol	GCE	PMO <sup>e</sup>	+0,93	DPV	24	—	[183]
	GCE	BSO-gCN <sup>f</sup>	+0,20	LSV	139	—	[184]
	GCE	ZnO/g-CN nanosheet <sup>g</sup>	-0,85	LSV	556	1864	[185]
	GCE	CuNWs - poly NQ-Cr(III) <sup>h</sup>	+1,24	DPV	97	—	[186]
	GCE	Pt NPs-PPy-CB@ZnO NCS <sup>i</sup>	-0,50	DPV	174	527	[126]
	<b>GCE</b>	—————	<b>+1,15</b>	<b>DPV</b>	<b>13</b>	<b>40</b>	<b>Este trabalho</b>

<sup>a</sup> nanotubos de carbono de paredes múltiplas carboxilados modificado com óxido de grafeno

<sup>b</sup> negro de acetileno

<sup>c</sup> Nanotubos de carbono de paredes múltiplas grafitizados com nanopartículas de carbono de Li@Super P.

<sup>d</sup> Ferrita de Polimetilmetacrilato

<sup>e</sup> poli(laranja de metila)

<sup>f</sup> nanocompósito de estanato de bário-nitreto de carbono grafitico

<sup>g</sup> óxido de zinco/ nitreto de carbono grafitico.

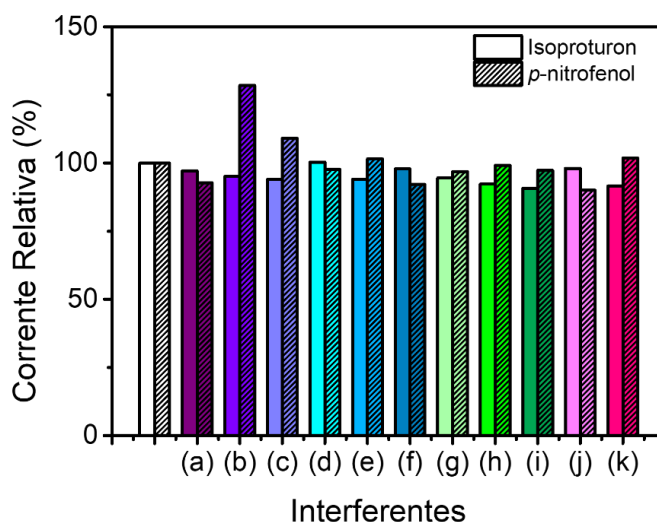
<sup>h</sup> nanofios de cobre/poli(naftoquinona Cromo(III))

<sup>i</sup> nanocompósitos de polipirrol-carbono preto dopado com óxido de zinco incorporados com nanopartículas de platina preparados por sol-gel

### 5.7. Seletividade e repetibilidade

A fim de investigar a seletividade do método, a influência de várias espécies potencialmente interferentes, como bifenox, diuron, fluometuron, fipronil, glifosato, pirimicarb, roxarsone,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  foram investigadas na detecção de isoproturon e *p*-nitrofenol. As substâncias interferentes foram selecionadas com base na aplicação planejada. As análises eletroquímicas foram conduzidas por DPV em solução tampão BR 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 3,0) contendo 0,2 mg L<sup>-1</sup> de cada analito (Figura 40). Cada interferente foi analisado individualmente, garantindo, desse modo, a avaliação da resposta intrínseca de interferência para cada composto analisado. A espécie interferente foi incorporada diretamente na célula eletroquímica, em uma concentração equiparada à do analito (1:1).

**Figura 40:** DPR da corrente de pico do ISO e *p*-NP na presença de diferentes interferentes: a) bifenox, b) diuron, c) fluometuron, d) fipronil, e) glifosato, f) pirimicarb, g) roxarsone, h)  $\text{Cd}^{2+}$ , i)  $\text{Cu}^{2+}$ , j)  $\text{Pb}^{2+}$  e k)  $\text{Zn}^{2+}$ .



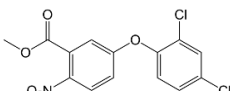
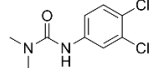
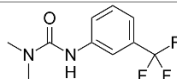
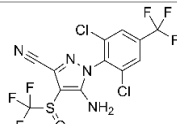
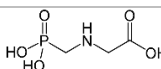
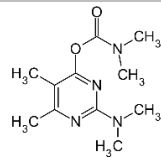
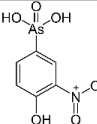
Fonte: A autora

Os resultados obtidos mostram que a maioria dos interferentes estudados não influenciaram significativamente na análise simultânea do isoproturon e *p*-nitrofenol, apresentando um limite de tolerância inferior a 10%, conforme apresentado na Tabela 13. Entretanto, destaca-se que a presença do herbicida Diuron influenciou a análise do *p*-nitrofenol, resultando em um aumento no sinal do analito de aproximadamente 28%. A interferência do diuron no sinal do *p*-nitrofenol pode ser resultado de uma combinação de fatores, incluindo reações químicas específicas durante a oxidação e a sobreposição nos potenciais de oxidação, uma vez que sabe-se que o diuron oxida em um potencial próximo ao do *p*-nitrofenol ( $\approx +1,0$

V) [119,187]. Vale ressaltar que, sem dados experimentais específicos, as seguintes considerações são teóricas.

Durante a oxidação, a formação de produtos intermediários ou a reação química direta entre o diuron e o eletrodo pode ocorrer. Alguns possíveis intermediários propostos para o diuron são a 3,4-dicloroanilina e 3,4-diclorofenil isocianato [187,188]. A existência desses produtos intermediários, respaldada por estudos teóricos [189], pode influenciar a resposta eletroquímica do *p*-nitrofenol, contribuindo para o aumento observado no sinal. Porém, considerando de forma abrangente, o método proposto possui boa seletividade entre esses interferentes, uma vez que a maioria deles não afeta significativamente a análise simultânea de isoproturon e *p*-nitrofenol.

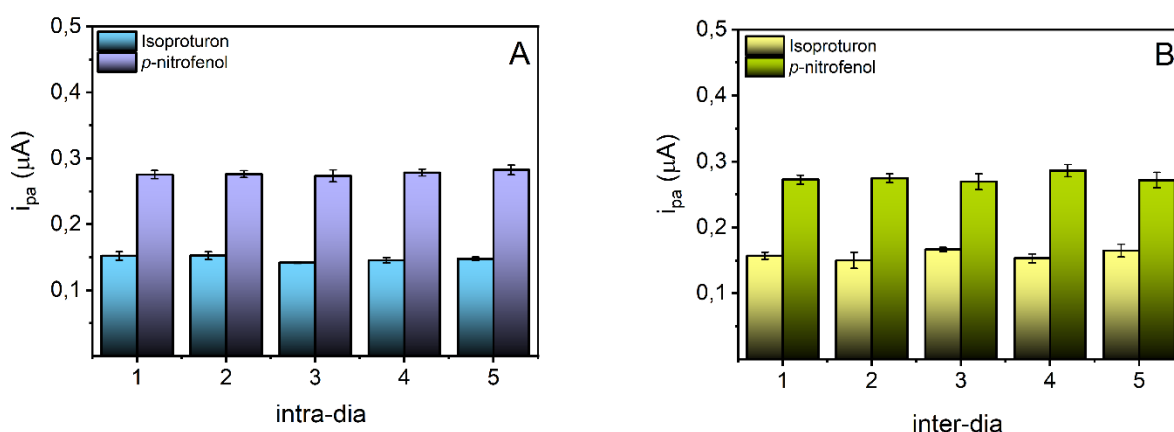
**Tabela 13:** Efeito de possíveis interferentes na determinação simultânea de ISO e *p*-NP em proporções de concentração de 1:1 (analitos/interferentes) usando um GCE

Possíveis interferentes	Estrutura	DPR (%)	
		Isoproturon	<i>p</i> -nitrofenol
(a) Bifenox		97,10	92,98
(b) Diuron		95,12	128,53
(c) Fluometuron		94,04	109,13
(d) Fipronil		97,87	92,15
(e) Glifosato		100,36	97,73
(f) Pirimicarb		94,05	101,53
(g) Roxarsone		94,57	96,83
(h) Cd <sup>2+</sup>	—	92,25	99,19
(i) Cu <sup>2+</sup>	—	90,83	97,36
(j) Pb <sup>2+</sup>	—	98,08	90,01
(k) Zn <sup>2+</sup>	—	91,59	101,88



O desempenho do método proposto também foi avaliado investigando sua repetibilidade intra-dia e inter-dia. Para avaliar a repetibilidade do GCE, as medições de DPV foram realizadas para medir as correntes de pico de oxidação de  $296,44 \mu\text{g L}^{-1}$  de isotroturon e *p*-nitrofenol por três vezes. Para o estudo da repetibilidade intra-dia (Figura 41A), os valores de DPR ( $n = 3$ ) para as correntes de pico anódicas do isotroturon e *p*-nitrofenol foram estimados em 3,01% e 1,20%, respectivamente. Esses resultados indicam um baixo desvio e uma consistência notável nos dados, demonstrando a viabilidade do método para aplicações práticas. Para o estudo da repetibilidade inter-dia (Figura 41B), os valores de DPR ( $n = 3$ ) na análise simultânea foram de 4,50% para isotroturon e 2,41% para *p*-nitrofenol. Esses resultados indicam uma precisão satisfatória entre as respostas obtidas utilizando o GCE.

**Figura 41:**  $i_{pa}$  obtidos por diferentes eletrodos modificados na presença de  $296,44 \mu\text{g L}^{-1}$  de ISO e *p*-NP preparados A) no mesmo dia e B) durante 5 dias consecutivos



Fonte: A autora

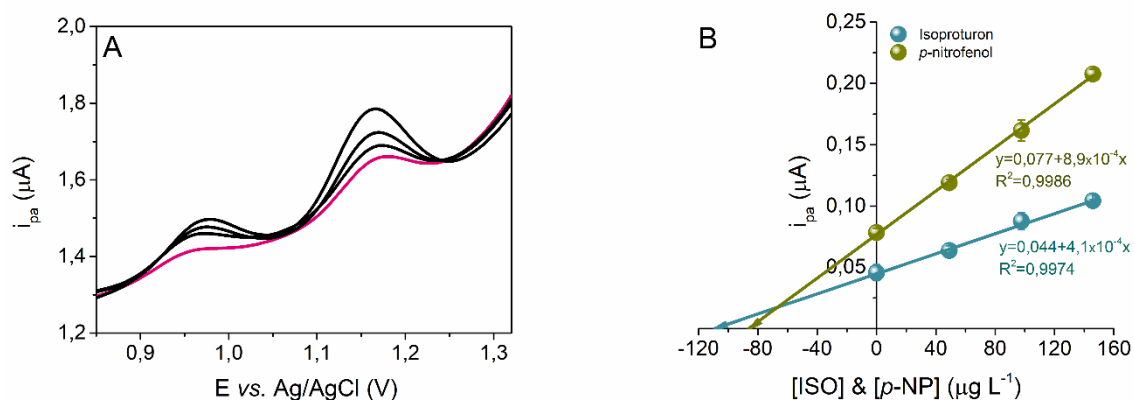
### 5.8. Determinação simultânea do isotroturon e *p*-nitrofenol em água de rio

A viabilidade analítica do método desenvolvido foi testada através da realização da análise de isotroturon e *p*-nitrofenol em amostra de água de rio. Os ensaios quantitativos foram conduzidos em triplicata, empregando o método de adição de padrão para assegurar uma precisão robusta nas medições e mitigar possíveis efeitos de matriz. Para isso, a amostra de água do rio foi enriquecida com concentrações pré-determinadas de isotroturon e *p*-nitrofenol.

Os voltamogramas registrados com GCE em água de rio são mostrados na Figura 42A para uma das concentrações testadas. Como visto na Figura 42B, o gráfico apresentou uma relação linear. Ao comparar os coeficientes angulares do isotroturon ( $4,1 \times 10^{-4} \mu\text{A } \mu\text{g}^{-1} \text{ L}$ ) e do *p*-nitrofenol ( $8,9 \times 10^{-4} \mu\text{A } \mu\text{g}^{-1} \text{ L}$ ) com os valores da curva de calibração, sendo de  $4,0 \times 10^{-4} \mu\text{A}$

$\mu\text{g}^{-1}\text{L}$  para o isotroturon e  $8,8 \times 10^{-4} \mu\text{A} \mu\text{g}^{-1}\text{L}$  para o *p*-nitrofenol, percebe-se que são bem próximos. Isso sugere que a análise eletroquímica simultânea dos analitos de interesse não é substancialmente afetada pela composição da matriz da amostra.

**Figura 42:** A) medidas de DPV na amostra enriquecida aumentando concentração de isotroturon e *p*-nitrofenol. B) Curva de adição padrão para o ISO e para o *p*-NP.



Fonte: A autora

A precisão do procedimento desenvolvido com parâmetros otimizados de DPV foi avaliada por meio de estudos de recuperação em três diferentes níveis de concentração para cada analito, abrangendo a faixa de estudo do método (ver Tabela 14). Os testes de recuperação demonstraram uma variação percentual entre 87% e 110%. Esses resultados, alinhados com os critérios do diagrama de Horwitz [173,174], evidenciam uma precisão satisfatória do método desenvolvido. Tais constatações indicam que o método proposto pode ser efetivamente utilizado para a detecção de isotroturon e *p*-nitrofenol em água de rio.

**Tabela 14:** Determinação de ISO e *p*-NP em água de rio usando o GCE (n = 3)

Analito	Adicionado ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Encontrado ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Recuperação (%)
Isotroturon	99,21	109,27	110,14 ( $\pm 0,11$ )
	148,22	157,31	106,13 ( $\pm 0,04$ )
	196,85	204,86	104,07 ( $\pm 0,06$ )
<i>p</i> -nitrofenol	99,21	86,34	87,03 ( $\pm 0,04$ )
	148,22	122,54	104,07 ( $\pm 0,08$ )
	196,85	190,5	96,77 ( $\pm 0,06$ )

## CONCLUSÃO

---

Neste estudo, desenvolvemos e validamos métodos eletroquímicos para a quantificação de fluometuron, isoproturon e *p*-nitrofenol, empregando eletrodo de carbono vítreo não modificado. A abordagem reside na capacidade de detectar estes compostos sem a necessidade de modificações superficiais ou pré-tratamentos complexos do eletrodo, destacando a versatilidade e eficácia do GCE em sua forma não modificada. Além disso, as técnicas adotadas permitiram uma compreensão detalhada das interações eletroquímicas envolvidas na detecção desses compostos.

No quarto capítulo, o comportamento eletroquímico do fenilureia fluometuron foi investigado pela primeira vez utilizando um GCE não modificado. Através do voltamograma cíclico, foi possível identificar um pico de oxidação bem definido e pronunciado em ca. +1,2 V (*vs.* Ag/AgCl), o qual mostrou dependência com a variação de pH. Além disso, os estudos teóricos indicaram uma interação adsorbato-substrato sólido em nível atômico, levando à adsorção, dissociação e dimerização de fluometuron, com envenenamento e saturação da superfície do eletrodo. A espectroscopia Raman confirmou a incrustação de GCE e a presença de dímeros. Esses resultados apoiaram uma nova abordagem eletroanalítica baseada nas curvas de calibração. A partir do método proposto, alcançou-se alta seletividade, repetibilidade e baixos limites de detecção, na faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

No quinto capítulo, demonstrou-se a aplicação bem-sucedida do GCE sem necessidade de modificações químicas e pré-tratamento eletroquímico para a determinação simultânea de isoproturon e *p*-nitrofenol em amostras de água de rio. Até onde se sabe, este é o primeiro trabalho dedicado ao monitoramento simultâneo destes compostos por voltametria. O método se distingue pela sua praticidade e rapidez, atribuídas à ausência de modificação da superfície do eletrodo e à simplicidade no preparo da amostra. Os resultados obtidos da determinação de isoproturon e *p*-nitrofenol em amostra real comprovam que o método proposto é uma ferramenta adequada e seletiva e pode ser aplicado com sucesso para quantificação única e simultânea de baixas concentrações de isoproturon e *p*-nitrofenol em matrizes ambientais.

Portanto, os métodos eletroquímicos propostos neste trabalho apresentam baixo custo relativo, confiabilidade e possibilidade de portabilidade oferecendo uma abordagem prática para análises tanto em ambientes laboratoriais quanto em campo.

## REFERÊNCIAS

---

- [1] FAO. Pesticides use, pesticides trade and pesticides indicators – Global, regional and country trends, 1990–2020. **FAOSTAT Analytical Briefs**, nº 46. Rome, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.4060/CC0918EN>.
- [2] HADDAD, P.R. Ion chromatography principles and applications. **Journal of Chromatography Library**, vol. 46, p. 291–321, 1990. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0301-4770\(08\)61142-2](https://doi.org/10.1016/S0301-4770(08)61142-2).
- [3] BARANWAL, J.; BARSE, B.; GATTO, G.; BRONCOVA, G.; KUMAR, A. Electrochemical Sensors and Their Applications: A Review. **Chemosensors**, v. 10, p. 363, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/CHEMOSENSORS10090363>.
- [4] SENGUPTA, P.; KHANRA, K.; CHOWDHURY, A.R.; DATTA, P. Lab-on-a-chip sensing devices for biomedical applications. **Bioelectronics and Medical Devices From Materials to Devices - Fabrication Applications Reliability**, p. 47–95, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102420-1.00004-2>.
- [5] LI, Z.; ZHU, M. Detection of pollutants in water bodies: electrochemical detection or photo-electrochemical detection? **Chemical Communications**, v. 56, p. 14541–14552, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D0CC05709F>.
- [6] HUANG, H.; CHEN, Y.; CHEN, Z.; CHEN, J.; HU, Y.; ZHU, J.J. Electrochemical sensor based on Ce-MOF/carbon nanotube composite for the simultaneous discrimination of hydroquinone and catechol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, p. 125895, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.125895>.
- [7] MORAWSKI, F. de M.; CAON, N.B.; SOUSA, K.A.P.; FAITA, F.L.; PARIZE, A.L.; JOST, C.L. Hybrid chitosan-coated manganese ferrite nanoparticles for electrochemical sensing of bifenox herbicide. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 106298, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.106298>.
- [8] BARACU, A. M.; DINU GUGOASA, L. A. Review—Recent Advances in Microfabrication, Design and Applications of Amperometric Sensors and Biosensors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 168, p. 037503, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ABE8B6>.
- [9] FREITAS, R. C. de; FONSECA, W. T.; AZZI, D. C.; RAYMUNDO-PEREIRA, P. A.; OLIVEIRA, O. N.; JANEGITZ, B. C. Flexible electrochemical sensor printed with conductive ink made with craft glue and graphite to detect drug and neurotransmitter. **Microchemical Journal**, v. 191, p. 108823, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2023.108823>.
- [10] MUJEEB-U-RAHMAN, M.; HONARVAR NAZARI, M.; SENCAN, M. A novel semiconductor based wireless electrochemical sensing platform for chronic disease management. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 124–125, p. 66–74, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2018.09.077>.

- [11] WEI, X.; YIN, M.; ZHANG, L.; SUN, Y.; LUO, Y.; XU, D. Octahedral Cu<sub>2</sub>O nanomaterials as electrochemical aptasensor for sensitive detection of tetracycline in milk. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 304, p. 123361, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2023.123361>.
- [12] SUWANNACHAT, J.; SAENCHOOPA, A.; TUN, W. S. T.; PATRAMANON, R.; DADUANG, S.; DADUANG, J.; KULCHAT, S. An electrochemical AChE-based biosensor for organophosphate pesticides using a modified CuNWs/rGO nanocomposite on a screen-printed carbon electrode. **Food Chemistry**, v. 434, p. 137431, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2023.137431>.
- [13] ZANONI, M. V. B.; BORGES, A. S.; BENEDETTI, A. V.; YAMANAKA, H.; TABOADA SOTOMAYOR, M. Del P.; BESSEGATO, G. G.; STRADIOTTO, N. R.; PAIVA E SILVA ZANTA, C. L. de; ANDRADE, A. R. de. Panorama da eletroquímica e eletroanalítica no Brasil. **Química Nova**, v. 40, p. 663–669, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170072>.
- [14] KIM, K. S.; JANG, J. R.; CHOE, W. S.; YOO, P. J. Electrochemical detection of Bisphenol A with high sensitivity and selectivity using recombinant protein-immobilized graphene electrodes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 71, p. 214–221, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.04.042>.
- [15] ZHANG, B.; CHEN, J.; ZHU, H.; YANG, T.; ZOU, M.; ZHANG, M.; DU, M. Facile and green fabrication of size-controlled AuNPs/CNFs hybrids for the highly sensitive simultaneous detection of heavy metal ions. **Electrochimica Acta**, v. 196, p. 422–430, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.163>.
- [16] DE SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, p. 81–89, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000100015>.
- [17] BRETT, C. M. A.; OLIVEIRA-BRETT, A. M. **Electrochemistry - Principles, methods and applications**. Oxford: Oxford University Press, 1993.
- [18] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2000.
- [19] SCHOLZ, F. Voltammetric techniques of analysis: the essentials. **ChemTexts**, v. 1, p. 1–24, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40828-015-0016-y>.
- [20] PINGARRÓN, J. M.; LABUDA, J.; BAREK, J.; BRETT, C. M. A.; CAMÕES, M. F.; FOJTA, M.; HIBBERT, D. B. Terminology of electrochemical methods of analysis (IUPAC Recommendations 2019). **Pure and Applied Chemistry**, v. 92, p. 641–694, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/pac-2018-0109>.
- [21] SCHOLZ, F. **Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications**. 2. ed. Berlin: Springer, 2010.
- [22] SARAKATSANOU, C.; KARASTOGIANNI, S.; GIROUSI, S. Promising Electrode Surfaces, Modified with Nanoparticles, in the Sensitive and Selective Electroanalytical

- Determination of Antibiotics: A Review. **Applied Sciences**, v. 13, p. 5391, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/APP13095391>.
- [23] ZOSKI, C. G. **Handbook of Electrochemistry**. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [24] REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. **Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering**. 4. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.
- [25] COX, J. A.; TESS, M. E.; CUMMINGS, T. E. Electroanalytical methods based on modified electrodes: A review of recent advances. **Reviews in Analytical Chemistry**, v.15, p. 173-223, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/REVAC.1996.15.3.173>.
- [26] KOZUB, B. R.; REES, N. V.; COMPTON, R. G. Electrochemical determination of nitrite at a bare glassy carbon electrode; why chemically modify electrodes? **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 143, p. 539–546, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2009.09.065>.
- [27] TEÓFILO, K. R.; ARANTES, L. C.; MARINHO, P. A.; MACEDO, A. A.; PIMENTEL, D. M.; ROCHA, D. P.; OLIVEIRA, A. C. de; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A.; SANTOS, W. T. P. dos. Electrochemical detection of 3,4-methylenedioxyamphetamine (ecstasy) using a boron-doped diamond electrode with differential pulse voltammetry: Simple and fast screening method for application in forensic analysis. **Microchemical Journal**, v. 157, p. 105088, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2020.105088>.
- [28] ARAÚJO, D. S.; ARANTES, L. C.; FARIA, L. V.; SOUZA, K. A. O.; PIMENTEL, D. M.; BARBOSA, S. L.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A.; SANTOS, W. T. P. dos. Electrochemistry of 5F-MDMB-PICA synthetic cannabinoid using a boron-doped diamond electrode with short anodic-cathodic pretreatment: A simple screening method for application in forensic analysis. **Electrochimica Acta**, v. 454, p. 142356, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2023.142356>.
- [29] PIMENTEL, D. M.; ARANTES, L. C.; SANTOS, L. M.; SOUZA, K. A. O.; VERLY, R. M.; BARBOSA, S. L.; SANTOS, W. T. P. dos. Rapid and simple voltammetric screening method for Lysergic Acid Diethylamide (LSD) detection in seized samples using a boron-doped diamond electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 344, p. 130229, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2021.130229>.
- [30] SOUZA, K. A. O.; NUNES, A. M. F.; PIMENTEL, D. M.; VERLY, R. M.; GIL, E. S.; MALAGUTTI, A. R.; SANTOS, W. T. P. dos. Altered electrochemistry of amiloride drug on boron-doped diamond electrode: Rapid and selective detection in urine by square-wave cathodic stripping voltammetry for application in doping control. **Electrochimica Acta**, v. 373, p. 137891, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2021.137891>.
- [31] ABAD-GIL, L.; GISMERA, M. J.; SEVILLA, M. T.; PROCOPIO, J. R. Determination of methylisothiazolinone in waters. Comprehensive study about electrochemical behaviour on gold electrode and optimization of square-wave voltammetric methods. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 880, p. 114831, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEMA.2020.114831>.

- [32] LE LUU, H. T.; NACHTIGAL, M. W.; KUSS, S. Electrochemical characterization of carboplatin at unmodified platinum electrodes and its application to drug consumption studies in ovarian cancer cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 872, p. 114253, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2020.114253>.
- [33] USLU, B.; OZKAN, S. A. Electroanalytical application of carbon based electrodes to the pharmaceuticals. **Analytical Letters**, v. 40, p. 817–853, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00032710701242121>.
- [34] CAVALHEIRO, É. T. G.; BRETT, C. M. A.; OLIVEIRA-BRETT, A. M.; FATIBELLO-FILHO, O. Bioelectroanalysis of pharmaceutical compounds. **Bioanalytical Reviews**, v. 4, p. 31–53, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/S12566-012-0027-8>.
- [35] YANG, N.; SWAIN, G. M.; JIANG, X. Nanocarbon Electrochemistry and Electroanalysis: Current Status and Future Perspectives. **Electroanalysis**, v. 28, p. 27–34, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ELAN.201500577>.
- [36] SEQUEIRA, C. A. C. Carbon Anode in Carbon History. **Molecules**, v. 25, p. 4996, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/MOLECULES25214996>.
- [37] BENCK, J. D.; PINAUD, B. A.; GORLIN, Y.; JARAMILLO, T. F. Substrate Selection for Fundamental Studies of Electrocatalysts and Photoelectrodes: Inert Potential Windows in Acidic, Neutral, and Basic Electrolyte. **PLoS One**, v. 9, p. e107942, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PONE.0107942>.
- [38] FORTIN, E.; CHANE-TUNE, J.; DELABOUGLISE, D.; BOUVIER, P.; LIVACHE, T.; MAILLEY, P.; MARCUS, B.; MERMOUX, M.; PETIT, J. P.; SZUNERITS, S.; VIEIL, E. Interfacing Boron Doped Diamond and Biology: An Insight on Its Use for Bioanalytical Applications. **Electroanalysis**, v. 17, p. 517–526, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ELAN.200403190>.
- [39] HRDLÍČKA, V.; MATVIEIEV, O.; NAVRÁTIL, T.; ŠELEŠOVSKÁ, R. Recent advances in modified boron-doped diamond electrodes: A review. **Electrochimica Acta**, v. 456, p. 142435, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2023.142435>.
- [40] MICHALKIEWICZ, S.; SKORUPA, A.; JAKUBCZYK, M. Carbon materials in electroanalysis of preservatives: A review. **Materials**, v. 14, n. 24, p. 7630, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/MATERIALS14153570>.
- [41] McCREERY, R. L. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. **Chemical Reviews**, v. 108, p. 2646–2687, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr068076m>.
- [42] KRAFT, A. Doped Diamond: A Compact Review on a New, Versatile Electrode Material. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 2, p. 355–385, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.20964/2007.04.03>.



- [43] LUONG, J. H. T.; MALE, K. B.; GLENNON, J. D. Boron-doped diamond electrode: synthesis, characterization, functionalization and analytical applications. **The Analyst**, v. 134, p. 1965–1979, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b910206j>.
- [44] BALUCHOVÁ, S.; DAŇHEL, A.; DEJMKOVÁ, H.; OSTATNÁ, V.; FOJTA, M.; SCHWARZOVÁ-PECKOVÁ, K. Recent progress in the applications of boron doped diamond electrodes in electroanalysis of organic compounds and biomolecules – A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1077, p. 30–66, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.05.041>.
- [45] MUZYKA, K.; SUN, J.; FERREJA, T. H.; LAN, Y.; ZHANG, W.; XU, G. Boron-doped diamond: current progress and challenges in view of electroanalytical applications. **Analytical Methods**, v. 11, p. 397–414, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8ay02197j>.
- [46] KOUR, R.; ARYA, S.; YOUNG, S.-J.; GUPTA, V.; BANDHORIA, P.; KHOSLA, A. Review—Recent Advances in Carbon Nanomaterials as Electrochemical Biosensors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 167, p. 037555, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab6bc4>.
- [47] GUSAIN, R.; KUMAR, N.; RAY, S. S. Recent advances in carbon nanomaterial-based adsorbents for water purification. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 405, p. 213111, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213111>.
- [48] GHANY, N. A. A.; ELSHERIF, S. A.; HANDAL, H. T. Revolution of Graphene for different applications: State-of-the-art. **Surfaces and Interfaces**, v. 9, p. 93–106, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2017.08.004>.
- [49] MITTAL, S. K.; GOYAL, D.; CHAUHAN, A.; DANG, R. K. Graphene nanoparticles: The super material of future. **Materials Today: Proceedings**, v. 28, p. 1290–1294, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.260>.
- [50] USKOKOVIĆ, V. A historical review of glassy carbon: Synthesis, structure, properties and applications. **Carbon Trends**, v. 5, p. 100116, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100116>.
- [51] SHARMA, S.; SHYAM KUMAR, C. N.; KORVINK, J. G.; KÜBEL, C. Evolution of Glassy Carbon Microstructure: In Situ Transmission Electron Microscopy of the Pyrolysis Process. **Scientific Reports**, v. 8, p. 1–12, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-34644-9>.
- [52] VIEIRA, L. de S. A review on the use of glassy carbon in advanced technological applications. **Carbon**, v. 186, p. 282–302, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.10.022>.
- [53] JENKINS, G. M.; KAWAMURA, K. Structure of Glassy Carbon. **Nature**, v. 231, p. 175–176, 1971. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/231175a0>.
- [54] HARRIS, P. J. F. Fullerene-related structure of commercial glassy carbons. **Philosophical Magazine**, v. 84, p. 3159–3167, 2004. Disponível em:



<https://doi.org/10.1080/14786430410001720363>.

- [55] TAFT, E. A.; PHILIPP, H. R. Optical Properties of Graphite. **Physical Review**, v. 138, p. A197, 1965. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.138.A197>.
- [56] GROSS, M.; JORDAN, J. Voltammetry at glassy carbon electrodes. **Pure and Applied Chemistry**, v. 56, p. 1095–1129, 1984. Disponível em: <https://doi.org/10.1351/pac198456081095>.
- [57] YAMADA, S.; SATO, H. Some physical properties of glassy carbon. **Nature**, v. 193, p. 261–262, 1962. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/193261b0>.
- [58] SOARES, F. S.; RAMALHO, R. T. E.; SILVA, A. C.; ARAUJO, M. C. U. A voltammetric method for diuron determination in river water. **Electroanalysis**, v. 35, p. e202200486, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/elan.202200486>.
- [59] TAŞDEMİR, I. H. Electrochemistry of cefditoren pivoxil and its voltammetric determination. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. 86–94, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.11.051>.
- [60] PINTO, G. F.; ROCHA, D. P.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A.; SILVA, S. G. Indirect determination of formaldehyde by square-wave voltammetry based on the electrochemical oxidation of 3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine using an unmodified glassy-carbon electrode. **Talanta**, v. 198, p. 237–241, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.108>.
- [61] GRÜNDLER, P.; JANATA, J. Chemical Sensors: An Introduction for Scientists and Engineers. **Physics Today**, v. 61, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.2897955>.
- [62] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 1. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2006.
- [63] BARD, A. J.; INZELT, G.; SCHOLZ, F. **Electrochemical Dictionary**. 1. ed. Berlin: Springer, 2008.
- [64] SETTLE, F. A. **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**. 1. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1997.
- [65] PEREZ, M. Â. F. Validação de métodos analíticos: Como fazer? Por que ela é importante. **Boletim de Tecnologia e desenvolvimento de embalagens**, v. 22, n. 3, p. 1-9, 2010.
- [66] DA SILVA, O. B.; MACHADO, S. A. S. Evaluation of the detection and quantification limits in electroanalysis using two popular methods: application in the case study of paraquat determination. **Analytical Methods**, v. 4, p. 2348–2354, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c2ay25111f>.
- [67] GAVRILESCU, M.; DEMNEROVÁ, K.; AAMAND, J.; AGATHOS, S.; FAVA, F. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring,

- ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, v. 32, p. 147–156, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.01.001>.
- [68] AKASH, S.; SIVAPRAKASH, B.; RAJAMOCHAN, N.; PANDIYAN, C. M.; VO, D. V. N. Pesticide pollutants in the environment – A critical review on remediation techniques, mechanism and toxicological impact. **Chemosphere**, v. 301, p. 134754, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134754>.
- [69] SHETTY, S. S.; D, D.; S, H.; SONKUSARE, S.; NAIK, P. B.; KUMARI, S.; MADHYASTHA, H. Environmental pollutants and their effects on human health. **Heliyon**, v. 9, p. e19496, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e19496>.
- [70] NSIBANDE, S. A.; FORBES, P. B. C. Fluorescence detection of pesticides using quantum dot materials – A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 945, p. 9–22, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.10.002>.
- [71] SCHULZ, R. Comparison of spray drift- and runoff-related input of azinphos-methyl and endosulfan from fruit orchards into the Lourens River, South Africa. **Chemosphere**, v. 45, p. 543–551, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00601-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00601-9).
- [72] MHLONGO, N. L.; AKHARAMÉ, M. O.; PEREAO, O.; HUMAN, I. S.; OPEOLU, B. O. Phenolic compounds occurrence and human health risk assessment in potable and treated waters in Western Cape, South Africa. **Frontiers in Toxicology**, v. 5, p. 1269601, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/ftox.2023.1269601>.
- [73] AFOLABI, W. O.; OPEOLU, B. O.; FATOKI, O. S.; XIMBA, B. J.; OLATUNJI, O. S. Vitis vinifera leaf litter for biosorptive removal of nitrophenols. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 15, p. 1669–1678, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1524-7>.
- [74] EREMEEVA, N. A.; SAVOSKINA, O. A.; PODDYMKINA, L. M.; ABDULMAZHIDOV, K. A.; GAMIDOV, A. G. Analysis of anthropogenic impact on the environment, measures to reduce it, and waste management. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 11, p. 1114422, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fbioe.2023.1114422>.
- [75] JABŁOŃSKA-TRYPUĆ, A.; WIATER, J. Protective effect of plant compounds in pesticides toxicity. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 20, p. 1035–1045, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40201-022-00823-0>.
- [76] ANKU, W. W.; MAMO, M. A.; GOVENDER, P. P. Phenolic compounds in water: sources, reactivity, toxicity and treatment methods. **Phenolic compounds-natural sources, importance and applications**, p. 419-443, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.5772/66927>.
- [77] TANG, F. H. M.; LENZEN, M.; McBRATNEY, A.; MAGGI, F. Risk of pesticide pollution at the global scale. **Nature Geoscience**, v. 14, p. 206–210, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41561-021-00712-5>.

- [78] REPORT, M. A. Agrochemicals Market Size, Share & Growth Report, 2030. **Grand View Research**, 2023. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/agrochemicals-market>. Acesso em: 12 fev. 2024.
- [79] SARKAR, S.; DIAS BERNARDES GIL, J.; KEELEY, J.; MÖHRING, N.; JANSEN, K. The use of pesticides in developing countries and their impact on health and the right to food. **Policy Department for External Relations**, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.2861/28995>.
- [80] STATISTA. Pesticide consumption worldwide 2022. **Statista**, 2023. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/1263069/global-pesticide-use-by-country/>. Acesso em: 12 fev. 2024.
- [81] AGNEWS. Brazilian Agrochemicals See Strong Growth in 2022/23 on Rising Crop Area and Technology Use. **AgroPages**, 2023. Disponível em: <https://news.agropages.com/News/NewsDetail---47984.htm>. Acesso em: 12 fev. 2024.
- [82] AGENCIABRASIL. Registration of new pesticides still on the rise in Brazil. **Agência Brasil**, 2023. Disponível em: <https://agenciabrasil.ebc.com.br/en/geral/noticia/2023-12/registration-new-pesticides-still-rise-brazil>. Acesso em: 12 fev. 2024.
- [83] BRASIL. Sancionada nova Lei dos Agrotóxicos com vetos. **Senado Notícias**, 2023. Disponível em: <https://www12.senado.leg.br/noticias/materias/2023/12/28/sancionada-nova-lei-dos-agrotoxicos-com-vetos>. Acesso em: 12 fev. 2024.
- [84] ANDRADE, J. C. de; GALVAN, D.; EFFTING, L.; TESSARO, L.; AQUINO, A.; CONTE-JUNIOR, C. A. Multiclass Pesticide Residues in Fruits and Vegetables from Brazil: A Systematic Review of Sample Preparation Until Post-Harvest. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 53, p. 1174–1196, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408347.2021.2013157>.
- [85] GOVERNO DO ESTADO DO RS. Estudo apontou presença de inseticida em 77% das colmeias com mortandade de abelhas. **Gazeta**, 2021. Disponível em: <https://www.gaz.com.br/estudo-apontou-presenca-de-inseticida-em-77-das-colmeias-com-mortandade-de-abelhas/>. Acesso em: 16 jun. 2021.
- [86] ECOA. Morte em massa de abelhas: a relação entre agrotóxicos e a morte dos polinizadores. **Ecoa**, 2023. Disponível em: <https://ecoa.org.br/morte-em-massa-de-abelhas-a-relacao-entre-agrotoxicos-e-a-morte-dos-polinizadores/>. Acesso em: 13 fev. 2024.
- [87] ARANHA, A.; ROCHA, L. “Coquetel” com 27 agrotóxicos foi achado na água de 1 em cada 4 municípios. **Por trás do alimento**, 2019. Disponível em: <https://portrasdoalimento.info/2019/04/15/coquetel-com-27-agrotoxicos-foi-achado-na-agua-de-1-em-cada-4-municipios/>. Acesso em: 28 mar. 2021.
- [88] PAGENOTTO, M. L. Brasil consome 18% dos agrotóxicos do mundo, mesma porcentagem dos Estados Unidos. **De Olho Nos Ruralistas**, 2019. Disponível em: <https://deolhonosruralistas.com.br/2019/04/22/brasil-consome-18-dos-agrotoxicos-no->

- [mundo/](#). Acesso em: 16 jun. 2021.
- [89] RAMOS, R. L.; MOREIRA, V. R.; LEBRON, Y. A. R.; SANTOS, A. V.; SANTOS, L. V. S.; AMARAL, M. C. S. Phenolic compounds seasonal occurrence and risk assessment in surface and treated waters in Minas Gerais—Brazil. **Environmental Pollution**, v. 268, p. 115782, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115782>.
- [90] ZHANG, Y.; CAI, P.; CHENG, G.; ZHANG, Y. A Brief Review of Phenolic Compounds Identified from Plants: Their Extraction, Analysis, and Biological Activity. **Natural Product Communications**, v. 17, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/1934578X211069721>.
- [91] KAUR, N.; KHUNGER, A.; WALLEN, S. L.; KAUSHIK, A.; CHAUDHARY, G. R.; VARMA, R. S. Advanced green analytical chemistry for environmental pesticide detection. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 30, p. 100488, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100488>.
- [92] LIN, S. L.; WU, Y. R.; FUH, M. R. Polymer monolith microextraction using poly(butyl methacrylate-co-1,6-hexanediol ethoxylate diacrylate) monolithic sorbent for determination of phenylurea herbicides in water samples. **Talanta**, v. 147, p. 199–206, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.09.057>.
- [93] QIN, Y.; WU, Y.; CHEN, G.; JIAO, L.; HU, L.; GU, W.; ZHU, C. Dissociable photoelectrode materials boost ultrasensitive photoelectrochemical detection of organophosphorus pesticides. **Analytica Chimica Acta**, v. 1130, p. 100–106, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.036>.
- [94] SADRIU, I.; BOUDEN, S.; NICOLLE, J.; PODVORICA, F. I.; BERTAGNA, V.; BERHO, C.; AMALRIC, L.; VAUTRIN-UL, C. Molecularly imprinted polymer modified glassy carbon electrodes for the electrochemical analysis of isoproturon in water. **Talanta**, v. 207, p. 120222, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120222>.
- [95] YAO, J.; LIU, Z.; JIN, M.; ZOU, Y.; CHEN, J.; XIE, P.; WANG, X.; AKINOGLU, E. M.; ZHOU, G.; SHUI, L. Uniform honeycomb CNT-microparticles prepared via droplet-microfluidics and sacrificial nanoparticles for electrochemical determination of methyl parathion. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 321, p. 128517, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128517>.
- [96] BÜLBÜL, G.; HAYAT, A.; ANDREESCU, S. Portable Nanoparticle-Based Sensors for Food Safety Assessment. **Sensors**, v. 15, p. 30736-30758, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/s151229826>.
- [97] JOSHI, P.; BISHT, A.; TYAGI, T.; MEHTAB, S.; ZAIDI, M. Electrochemical sensor for the detection of pesticides in environmental sample: A review. **International Journal of Chemical Studies**, 2018, p. 3199–3205. Disponível em: <https://www.chemijournal.com/archives/2018/vol6issue2/PartAS/6-2-267-228.pdf>.
- [98] MEHTAB, S.; ZAIDI, M. G. H.; BHATT, P.; JOSHI, P.; AGARWAL, T. Isoproturon (IPU) Electrochemical Sensing Based on a Polymethylmethacrylate Ferrite

- (PMMA/M(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)) Nanocomposite Modified Electrode. **Electrochimica Acta**, v. 40, p. 209–222, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.4152/pea.2022400305>.
- [99] AKOND, U. S.; BARMAN, K.; MAHANTA, A.; JASIMUDDIN, S. Electrochemical Sensor for Detection of p-Nitrophenol Based on Nickel Oxide Nanoparticles/ $\alpha$ -Cyclodextrin Functionalized Reduced Graphene Oxide. **Electroanalysis**, v. 33, p. 900–908, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/elan.202060450>.
- [100] DOBES, J.; ZITKA, O.; SOCHOR, J.; RUTTKAY-NEDECKY, B.; BABULA, P.; BEKLOVA, M.; KYNICKY, J.; HABALEK, J.; KLEJDUS, B.; KIZEK, R.; ADAM, V. Electrochemical Tools for Determination of Phenolic Compounds in Plants: A Review. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, p. 4520–4542, 2013. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/s1452-3981\(23\)14619-0](https://doi.org/10.1016/s1452-3981(23)14619-0).
- [101] DÉVIER, M. H.; MAZELLIER, P.; AÏT-AÏSSA, S.; BUDZINSKI, H. New challenges in environmental analytical chemistry: Identification of toxic compounds in complex mixtures. **Comptes Rendus Chimie**, v. 14, p. 766–779, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.crci.2011.04.006>.
- [102] NOORI, J. S.; MORTENSEN, J.; GETO, A. Recent Development on the Electrochemical Detection of Selected Pesticides: A Focused Review. **Sensors**, v. 20, p. 2221, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/s20082221>.
- [103] PWAVODI, P. C.; OZYURT, V. H.; ASIR, S.; OZSOZ, M. Electrochemical Sensor for Determination of Various Phenolic Compounds in Wine Samples Using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Modified Carbon Paste Electrode. **Micromachines**, v. 12, p. 312, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/mi12030312>.
- [104] ZAMORA, E. M. U. Fluometuron. **Biomedical Sciences**. In: **Encyclopedia of Toxicology**. p. 603–605, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00145-7>.
- [105] LIU, J. Phenylurea Herbicides. In: **Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology**, Elsevier Inc., 2010, p. 1725–1731. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374367-1.00080-X>.
- [106] CYDZIK, I.; ALBERT-GARCÍA, J. R.; MARTÍNEZ CALATAYUD, J. Photo-induced Fluorescence of Fluometuron in a Continuous-flow Multicommutation Assembly. **Journal of Fluorescence**, v. 17, p. 29–36, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10895-006-0147-z>.
- [107] BOZARTH, G. A.; FUNDERBURK, H. H. Degradation of Fluometuron in Sandy Loam Soil. **Weed Science**, v. 19, p. 691–695, 1971. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/S0043174500051079>.
- [108] U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. National Survey of Pesticides in Drinking Water Wells. **EPA**, Washington, DC, 1989. Disponível em: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=9100A5WH.txt>. Acesso em: 9 mar. 2024.

- [109] DEMIR, E.; GÖKTUG, Ö.; İNAM, R.; DOYDUK, D. Development and characterization of iron (III) phthalocyanine modified carbon nanotube paste electrodes and application for determination of fluometuron herbicide as an electrochemical sensor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 895, p. 115389, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115389>.
- [110] WORTHING, C. R.; WALKER, S. B. **The Pesticide Manual: A World Compendium**. 8. ed. Lavenham: British Crop Protection Council, 1983.
- [111] SU, X.; LIU, X.; ZHANG, Y.; LI, C. Identification of a Phase I mechanism gene of rice (OsCYP1) in response to isoproturon. **Gene**, v. 866, p. 147333, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.gene.2023.147333>.
- [112] SØRENSEN, S. R.; RONEN, Z.; AAMAND, J. Isolation from Agricultural Soil and Characterization of a Sphingomonas sp. Able to Mineralize the Phenylurea Herbicide Isoproturon. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 67, p. 5403–5409, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1128/AEM.67.12.5403-5409.2001>.
- [113] EUROPEAN COMMISSION. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance isoproturon. **Wiley-Blackwell Publishing Ltd**, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.4206>.
- [114] LEOCI, R.; RUBERTI, M. Isoproturon: A Controversial Herbicide Hard to Confine in a Global Market. **Journal of Sustainable Development**, v. 13, p. 43, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.5539/jsd.v13n6p43>.
- [115] ERICKSON, B. EU bans endocrine-disrupting herbicides. **Chemical Engineering News**, v. 94, p. 18, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cen-09417-notw13>.
- [116] MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Portaria nº 68, de 7 de fevereiro de 2019**. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/acesso-a-informacao/participacao-social/consultas-publicas/documentos/Portaria682019.pdf>. Acesso em: 9 mar. 2024.
- [117] ZHOU, Y.; CHENG, F.; HONG, Y.; HUANG, J.; ZHANG, X.; LIAO, X. Rapid and Sensitive Detection of Isoproturon Via an Electrochemical Sensor Based on Highly Water-Dispersed Carbon Hybrid Material. **Food Analytical Methods**, v. 13, p. 839–849, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12161-020-01707-5>.
- [118] LIU, R.; HU, X.; CAO, Y.; PANG, H.; HOU, W.; SHI, Y.; LI, H.; YIN, X.; ZHAO, H. Highly Sensitive Electrochemical Determination of Isoproturon Based on Acetylene Black Nanoparticles Modified Glassy Carbon Electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 17, p. 220676, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.20964/2022.06.74>.
- [119] MORAWSKI, F. de M.; WINIARSKI, J. P.; CAMPOS, C. E. M. de; PARIZE, A. L.; JOST, C. L. Sensitive simultaneous voltammetric determination of the herbicides diuron and isoproturon at a platinum/chitosan bio-based sensing platform. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 206, p. 111181, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111181>.



- [120] CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION. *Physical activity and health: A report of the Surgeon General*. U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Center for Chronic Disease Prevention and Health Promotion, 1999. Disponível em: <https://www.govinfo.gov/content/pkg/GOVPUB-HE20-PURL-gpo132932/pdf/GOVPUB-HE20-PURL-gpo132932.pdf>. Acesso em: 9 mar. 2024.
- [121] US EPA. United States Environmental Protection Agency. **Ambient Water Quality Criteria for Nitrophenols**, 1980. Disponível em: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/9100H5QK.PDF?Dockkey=9100H5QK.PDF>. Acesso em: 09 mar. 2024.
- [122] BOGIREDDY, N. K. R.; CRUZ SILVA, R.; VALENZUELA, M. A.; AGARWAL, V. 4-nitrophenol optical sensing with N doped oxidized carbon dots. **Journal of Hazardous Materials**, v. 386, p. 121643, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121643>.
- [123] CARNEIRO, S. V.; QUEIROZ, V. H. R. de; CRUZ, A. A. C.; FECHINE, L. M. U. D.; DENARDIN, J. C.; FREIRE, R. M.; NASCIMENTO, R. F. do; FECHINE, P. B. A. Sensing strategy based on Carbon Quantum Dots obtained from riboflavin for the identification of pesticides. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 301, p. 127149, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127149>.
- [124] US EPA. United States Environmental Protection Agency. National Pesticide Survey: 4-Nitrophenol, 1990. Disponível em: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/91014VKR.PDF?Dockkey=91014VKR.PDF>. Acesso em: 09 mar. 2024.
- [125] CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 mar. 2005.
- [126] FAISAL, M.; ALAM, M. M.; AHMED, J.; ASIRI, A. M.; JALALAH, M.; ALRUWAIS, R. S.; RAHMAN, M. M.; HARRAZ, F. A. Sensitive Electrochemical Detection of 4-Nitrophenol with PEDOT Modified Pt NPs-Embedded PPy-CB@ZnO Nanocomposites. **Biosensors**, v. 12, p. 990, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/bios12110990>.
- [127] ALI, M.; SHARMA, K.; GUIN, D.; TRIPATHI, C. S. P. BaTiO<sub>3</sub>/rGO nanocomposite modified glassy carbon electrode for electrochemical sensing of 4-nitrophenol and dopamine in real samples. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 1, p. 1–15, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10800-023-02036-1>.
- [128] MORITA, T.; ASSUMPCÃO, R. **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes**. 2. ed. São Paulo: Editora Blucher, 2007.
- [129] MÉLINON, P. Vitreous Carbon, Geometry and Topology: A Hollistic Approach. **Nanomaterials**, v. 11, p. 1694, 2021. Disponível em:

<https://doi.org/10.3390/nano11071694>.

- [130] PEREA-RAMÍREZ, L. I.; VARGAS, R.; DOMÍNGUEZ, Z.; SALAS-REYES, M.; MATUS, M. H.; GALVÁN, M. Theoretical study of the adsorption of substituted guaiacol and catechol radicals on a graphite surface. **Electrochimica Acta**, v. 242, p. 66–72, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.146>.
- [131] JAIMES, R.; CERVANTES-ALCALÁ, R.; GARCÍA-GARCÍA, W.; MIRANDA-HERNÁNDEZ, M. Ab initio computational modeling of the electrochemical reactivity of quinones on gold and glassy carbon electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 284, p. 108–118, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.110>.
- [132] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 3865, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [133] GRIMME, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. **Journal of Computational Chemistry**, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>.
- [134] GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRLICH, S.; KRIEG, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **Journal of Chemical Physics**, v. 132, p. 154104, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- [135] BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 50, p. 17953, 1994. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
- [136] KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 59, p. 1758, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>.
- [137] KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. **Physical Review B**, v. 48, p. 13115, 1993. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.13115>.
- [138] KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Physical Review B**, v. 54, p. 11169, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- [139] BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, p. 3098, 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
- [140] PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 33, p. 8822, 1986. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8822>.
- [141] GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. **Journal of Computational Chemistry**,



- v. 32, p. 1456–1465, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>.
- [142] WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, p. 3297–3305, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b508541a>.
- [143] GAUSSIAN, Inc. **Gaussian 16, Revision A.03**. Wallingford, CT, 2004. Disponível em: [https://gaussian.com/citation\\_a03/](https://gaussian.com/citation_a03/). Acesso em: 17 mar. 2023.
- [144] PETTERSEN, E. F.; GODDARD, T. D.; HUANG, C. C.; COUCH, G. S.; GREENBLATT, D. M.; MENG, E. C.; FERRIN, T. E. UCSF Chimera—A visualization system for exploratory research and analysis. **Journal of Computational Chemistry**, v. 25, p. 1605–1612, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jcc.20084>.
- [145] LONG, G. L.; WINEFORDNER, J. D. Limit of Detection: A Closer Look at the IUPAC Definition. **Analytical Chemistry**, v. 55, p. 713A–724A, 1983. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ac00258a724>.
- [146] PARHAM, H.; ZARGAR, B. Determination of isosorbide dinitrate in arterial plasma, synthetic serum and pharmaceutical formulations by linear sweep voltammetry on a gold electrode. **Talanta**, v. 55, p. 255–262, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00416-7](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00416-7).
- [147] BULEANDRA, M.; POPA, D. E.; DAVID, I. G.; BACALUM, E.; DAVID, V.; CIUCU, A. A. Electrochemical behavior study of some selected phenylurea herbicides at activated pencil graphite electrode. Electrooxidation of linuron and monolinuron. **Microchemical Journal**, v. 147, p. 1109–1116, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.04.042>.
- [148] MARRETO, P. D.; TRENCH, A. B.; VICENTINI, F. C.; FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S.; MEDEIROS, R. A.; PEREIRA, E. C.; FATIBELLO-FILHO, O. Square-Wave Voltammetric Determination of Nanomolar Levels of Linuron in Environmental Water Samples Using a Glassy Carbon Electrode Modified with Platinum Nanoparticles within a Dihexadecyl Phosphate Film. **Australian Journal of Chemistry**, v. 68, p. 800–805, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1071/CH14393>.
- [149] SIPA, K.; BRYCHT, M.; LENIART, A.; NOSAL-WIERCIŃSKA, A.; SKRZYPEK, S. Improved electroanalytical characteristics for the determination of pesticide metobromuron in the presence of nanomaterials. **Analytica Chimica Acta**, v. 1030, p. 61–69, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.05.068>.
- [150] NASIR, T.; GAMERO-QUIJANO, A.; DESPAS, C.; DOSSOT, M.; HERZOG, G.; WALCARIUS, A. Signal amplification by electro-oligomerisation for improved isoproturon detection. **Talanta**, v. 220, p. 121347, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121347>.
- [151] DORDEVIĆ, J.; PAPP, Z.; GUZSVÁNY, V.; ŠVANCARA, I.; TRTIĆ-PETROVIĆ, T.; PURENOVIĆ, M.; VYTRÁS, K. Voltammetric determination of the herbicide linuron using a tricresyl phosphate-based carbon paste electrode. **Sensors**, v. 12, p. 148–161,

2012. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/s120100148>.
- [152] NOYROD, P.; CHAILAPAKUL, O.; WONSAWAT, W.; CHUANUWATANAKUL, 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.02.001>.
- [153] ZAREI, K.; KHODADADI, A. Very sensitive electrochemical determination of diuron on glassy carbon electrode modified with reduced graphene oxide–gold nanoparticle–Nafion composite film. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 144, p. 171–177, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.06.030>.
- [154] AMRA, S.; BATAILLE, T.; BACHA, S. B.; BOUROUINA, M.; HAUCHARD, D. Nanostructured Modified Carbon Paste Electrode as Voltammetric Sensor for Isoproturon Trace Analysis in Water. **Electroanalysis**, v. 32, p. 1346–1353, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/elan.201900083>.
- [155] MANISANKAR, P.; SELVANATHAN, G.; VEDHI, C. Utilization of sodium montmorillonite clay-modified electrode for the determination of isoproturon and carbendazim in soil and water samples. **Applied Clay Science**, v. 29, p. 249–257, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.01.006>.
- [156] JANÍKOVÁ-BANDŽUCHOVÁ, L.; ŠELEŠOVSKÁ, R.; SCHWARZOVÁ-PECKOVÁ, K.; CHÝLKOVÁ, J. Sensitive voltammetric method for rapid determination of pyridine herbicide triclopyr on bare boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 154, p. 421–429, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.064>.
- [157] REDIVO, L.; STREDANSKÝ, M.; DE ANGELIS, E.; NAVARINI, L.; RESMINI, M.; ŠVORC, Ľ. Bare carbon electrodes as simple and efficient sensors for the quantification of caffeine in commercial beverages. **Royal Society Open Science**, v. 5, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rsos.172146>.
- [158] GOSSER, David K. **Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms**. New York: VCH, 1993.
- [159] KRAUSE, M. S.; RAMALEY, L. Analytical application of square wave voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 41, p. 1365–1369, 1969. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ac60280a008>.
- [160] OSTERYOUNG, J. G.; OSTERYOUNG, R. A. Square wave voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 57, p. 101–110, 1985. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ac00279a004>.
- [161] RAMALEY, L.; KRAUSE, M. S. Theory of square wave voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 41, p. 1362–1365, 1969. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ac60280a005>.
- [162] KOSKINEN, P.; MALOLA, S.; HÄKKINEN, H. Self-passivating edge reconstructions

- of graphene. **Physical Review Letters**, v. 101, p. 115502, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.101.115502>.
- [163] ELIAS, D. C.; NAIR, R. R.; MOHIUDDIN, T. M. G.; MOROZOV, S. V.; BLAKE, P.; HALSALL, M. P.; FERRARI, A. C.; BOUKHVALOV, D. W.; KATSNELSON, M. I.; GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane. **Science**, v. 323, p. 610–613, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.1167130>.
- [164] THROWER, P. A.; MAYER, R. M. Point defects and self-diffusion in graphite. **Physica Status Solidi A**, v. 47, p. 11–37, 1978. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210470102>.
- [165] YAZYEV, O. V.; HELM, L. Defect-induced magnetism in graphene. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**, v. 75, p. 125408, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrevb.75.125408>.
- [166] YONEZAWA, A. F.; NAGURNIAK, G. R.; ORENHA, R. P.; SILVA, E. H. D.; PARREIRA, R. L. T.; PIOTROWSKI, M. J. Stability Changes in Iridium Nanoclusters via Monoxide Adsorption: A DFT Study within the van der Waals Corrections. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 125, p. 4805–4818, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c02694>.
- [167] THOMAS, F.; HENZE, G. **Introduction to Voltammetric Analysis: Theory and Practice**. Collingwood, VIC: CSIRO Publishing, 2001.
- [168] PÉREZ-ORTEGA, P.; GILBERT-LÓPEZ, B.; GARCÍA-REYES, J. F.; RAMOS-MARTOS, N.; MOLINA-DÍAZ, A. Generic sample treatment method for simultaneous determination of multiclass pesticides and mycotoxins in wines by liquid chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1249, p. 32–40, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.06.020>.
- [169] TUZIMSKI, T.; REJCZAK, T. Application of HPLC-DAD after SPE/QuEChERS with ZrO<sub>2</sub>-based sorbent in d-SPE clean-up step for pesticide analysis in edible oils. **Food Chemistry**, v. 190, p. 71–79, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.05.072>.
- [170] BAKHOUM, J. P.; MBAYE, O. M. A.; DIAW, P. A.; MBAYE, M.; CISSE, L.; GAYE-SEYE, M. D.; AARON, J.-J.; COLY, A.; LE JEUNE, B.; GIAMARCHI, P. Development of a new automatic on-site detector of pesticides in natural waters by photo-induced fluorescence, application to three phenylurea and benzoylurea herbicides. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 214, p. 285–293, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.02.034>.
- [171] PINGARRÓN, J. M.; GONZÁLEZ, A.; POLO, L. M. Electroanalytical study of pirimicarb by anodic voltammetry at a glassy carbon electrode in aqueous and acetonitrile media. **Electroanalysis**, v. 2, p. 493–497, 1990. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/elan.1140020613>.
- [172] CURRIE, L. A.; SVEHLA, G. Nomenclature for the presentation of results of chemical

- analysis (IUPAC Recommendations 1994). **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, p. 595–608, 1994. Disponível em: <https://doi.org/10.1351/pac199466030595>.
- [173] KELLNER, H. M. R.; MERMET, J.-M.; OTTO, M.; VALCÁRCEL, M.; WIDMER, H. **Analytical Chemistry: A modern approach to analytical science**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.
- [174] HORWITZ, W. Protocol for the design, conduct and interpretation of method-performance studies. **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, p. 331–343, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1351/pac199567020331>.
- [175] SU, R.; TANG, H.; XI, F. Sensitive electrochemical detection of p-nitrophenol by pre-activated glassy carbon electrode integrated with silica nanochannel array film. **Frontiers in Chemistry**, v. 10, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.954748>.
- [176] ARVINTE, A.; MAHOSENAHO, M.; PINTEALA, M.; SESAY, A. M.; VIRTANEN, V. Electrochemical oxidation of p-nitrophenol using graphene-modified electrodes, and a comparison to the performance of MWNT-based electrodes. **Microchimica Acta**, v. 174, p. 337–343, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0628-x>.
- [177] TCHEUMI, H. L.; KAMENI WENDJI, A. P.; TONLE, I. K.; NGAMENI, E. A Low-Cost Layered Double Hydroxide (LDH) Based Amperometric Sensor for the Detection of Isoproturon in Water Using Carbon Paste Modified Electrode. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2020, n. 1, p. 8068137, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2020/8068137>.
- [178] LAUDIEN, R.; MITZNER, R. Phenylureas. Part 1. Mechanism of the basic hydrolysis of phenylureas. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, v. 11, p. 2226–2229, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b008532o>.
- [179] GHADIRINATAJ, M.; HASSANINEJAD-DARZI, S. K.; EMADI, H. An electrochemical nanosensor for simultaneous quantification of acetaminophen and acyclovir by ND@Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-IL/CPE. **Electrochimica Acta**, v. 450, p. 142274, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142274>.
- [180] YUAN, M. M.; ZOU, J.; GUAN, J. F.; HUANG, Z. N.; YU, J. G. Highly sensitive and selective determination of p-nitrophenol at an interpenetrating networks structure of self-assembled rod-like lanthanum hydroxide-oxidized multi-walled carbon nanotubes nanocomposite. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 201, p. 110862, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110862>.
- [181] GONÇALVES DA SILVA, A.; FRANCO, D. L.; SANTOS, L. D. A simple, fast, and direct electrochemical determination of tyramine in Brazilian wines using low-cost electrodes. **Food Control**, v. 130, p. 108369, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108369>.
- [182] LI, D.; HU, X.; ZHAO, H.; DING, K.; LI, F.; HAN, S.; WANG, H.; BAI, L.; LIU, R. One-step ultrasonication-assisted synthesis of graphitized multi-walled carbon nanotubes@Super P Li nanocomposite for the determination of isoproturon. **Journal of**

- Porous Materials**, v. 29, p. 629–640, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10934-022-01201-9>.
- [183] GIRIBABU, K.; HALDORAI, Y.; RETHINASABAPATHY, M.; JANG, S. C.; SURESH, R.; CHO, W. S.; HAN, Y. K.; ROH, C.; HUH, Y. S.; NARAYANAN, V. Glassy carbon electrode modified with poly(methyl orange) as an electrochemical platform for the determination of 4-nitrophenol at nanomolar levels. **Current Applied Physics**, v. 17, p. 1114–1119, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2017.04.016>.
- [184] VINOTH, S.; SAMPATHKUMAR, P.; GIRIBABU, K.; PANDIKUMAR, A. Ultrasonically assisted synthesis of barium stannate incorporated graphitic carbon nitride nanocomposite and its analytical performance in electrochemical sensing of 4-nitrophenol. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 62, p. 104855, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104855>.
- [185] SHAMSA, K.; RAJAITHA, P. S. M.; VINOTH, S.; MURUGAN, C.; RAMESHKUMAR, P.; PANDIKUMAR, A. In situ formed zinc oxide/graphitic carbon nitride nanohybrid for the electrochemical determination of 4-nitrophenol. **Microchimica Acta**, v. 187, p. 1–9, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00604-020-04525-y>.
- [186] HASHEMZAEI, Z.; SARAVANI, H.; SHARIFITABAR, M.; SHAHBAKHS, M. Copper nanowires / poly (naphthoquinone chromium (III)) for simultaneous voltammetric detection of para-aminophenol, phenol and para-nitrophenol. **Microchemical Journal**, v. 175, p. 107210, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107210>.
- [187] TEMGOUA, R. C. T.; BUSSY, U.; ALVAREZ-DORTA, D.; GALLAND, N.; HÉMEZ, J.; TONLÉ, I. K.; BOUJTITA, M. Simulation of the environmental degradation of diuron (herbicide) using electrochemistry coupled to high resolution mass spectrometry. **Electrochimica Acta**, v. 352, p. 136485, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136485>.
- [188] SALVESTRINI, S.; DI CERBO, P.; CAPASSO, S. Kinetics of the chemical degradation of diuron. **Chemosphere**, v. 48, p. 69–73, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00043-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00043-7).
- [189] BOUCHOUIREB, Z.; SUSSARELLU, R.; STACHOWSKI-HABERKORN, S.; GRATON, J.; LE QUESTEL, J. Y. Conformation and structural features of diuron and irgarol: Insights from quantum chemistry calculations. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1216, p. 113844, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113844>.