



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

José Antonio de Oliveira Junior

Desenvolvimento de sensores eletroquímicos baseados em nanopartículas de Ag, Au e Pt aplicados ao monitoramento de isoproturon em matrizes complexas

Florianópolis – SC

2026

José Antonio De Oliveira Junior

Desenvolvimento de sensores eletroquímicos baseados em nanopartículas de Ag, Au e Pt aplicados ao monitoramento de isoproturon em matrizes complexas

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia química.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Yesid Gómez González

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Cristiane Luisa Jost

Florianópolis – SC

2026

de Oliveira Junior, José Antonio

Desenvolvimento de sensores eletroquímicos baseados em nanopartículas de Ag, Au e Pt aplicados ao monitoramento de isoproturon em matrizes complexas / José Antonio de Oliveira Junior ; orientador, Sergio Yesid Gómez González, coorientador, Cristiane Luisa Jost, 2026.

166 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2026.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. GCE. 3. Nanocascas de Ag. 4. Isoproturon. 5. Nanotubos de Ag. I. González, Sergio Yesid Gómez . II. Jost, Cristiane Luisa . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

José Antonio De Oliveira Junior

Desenvolvimento de sensores eletroquímicos baseados em nanopartículas de Ag, Au e Pt aplicados ao monitoramento de isoproturon em matrizes complexas

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 05/02/2026, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Roberto Batista de Lima

Instituição: Grupo de Eletroquímica – Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Marco Aurelio Suller Garcia

Instituição: Universidade Federal do Rio de Janeiro

Dr^a Luiza Sheyla Evenni Porfírio Will Castro

Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho foi julgado adequado para obtenção do título de Doutor em engenharia química.



Documento assinado digitalmente

Agenor Furigo Junior

Data: 09/02/2026 08:41:32-0300

CPF: ***,789.438-**

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Coordenação do Programa de Pós-Graduação



Documento assinado digitalmente

Sergio Yesid Gomez Gonzalez

Data: 06/02/2026 19:34:09-0300

CPF: ***,911.889-**

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Dr. Sergio Yesid Gómez González

Orientador(a)

Florianópolis, 2026.

À minha família e amigos

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, por me conceder saúde, força e disposição para enfrentar os desafios ao longo desta jornada. Por sentir Sua presença em cada passo dado, em cada escolha feita e em cada conquista alcançada, minha gratidão eterna.

Aos meus orientadores, **Dr. Sergio Yesid Gómez González e Dr^a. Cristiane L. Jost**, pelos ensinamentos valiosos, pela paciência e pela confiança depositada em mim, permitindo que eu crescesse como pesquisador e como pessoa. Sem vocês nada disso seria possível.

Aos **Professores Colaboradores**, pela inestimável ajuda, pelos conselhos enriquecedores e pelo apoio imprescindível em momentos decisivos deste trabalho. Suas contribuições foram de grande importância para o sucesso desta pesquisa.

Aos membros da banca **Professor Dr. Marco, Professor Dr. Roberto e Dr^a Luiza** por suas considerações construtivas para a versão final do trabalho.

À minha **família (José, Selma e Davi)**, pelo amor incondicional e por acreditarem que este momento seria possível. Vocês foram meu porto seguro em todas as dificuldades.

Às agências de fomento **CAPES, CNPq e FAPESC**, pelo suporte financeiro, essencial para a realização deste trabalho.

Ao **Laboratório ampere**, pela infraestrutura disponibilizada, e ao **Laboratório LAPAD**, pelas amostras fornecidas, ambos fundamentais para o desenvolvimento deste estudo.

Aos **colegas de trabalho**, pelas contribuições, sugestões e colaborações que enriqueceram meu aprendizado e tornaram muitas etapas mais leves e produtivas, o meu sincero agradecimento.

Ao **PósENQ**, pela oportunidade de fazer parte deste programa e pela infraestrutura oferecida, que possibilitou a execução deste trabalho.

Por fim, às amigas que construí ao longo desta jornada, pelos momentos de união, alegria e apoio mútuo. Vocês foram peças essenciais neste capítulo da minha vida.

Muito obrigado a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste sonho!

*“A experiência é o nome que damos aos
nossos erros.”
(Oscar Wilde)*

RESUMO

Neste trabalho, concentra-se o desenvolvimento de sensores eletroquímicos para a detecção do herbicida isoproturon (ISO), um composto persistente com impactos significativos sobre o ambiente e a saúde humana. O conteúdo principal da tese se divide em três capítulos, uma revisão de literatura (inclusa no capítulo 1, junto à contextualização, objetivos e fundamentação teórica) e dois estudos experimentais (capítulos 2 e 3). A pesquisa busca explorar materiais nanoestruturados bimetalícos inovadores, associados a eletrodos de carbono vítreo modificados com Nafion, para garantir sensibilidade, seletividade e robustez nas análises. O primeiro capítulo apresenta uma revisão extensa da literatura, com foco no estado da arte em sensores eletroquímicos modificados para monitoramento de fenilureias, classe de compostos à qual ISO é pertencente. A revisão contextualiza os avanços em materiais nanoestruturados e estratégias analíticas, destacando as lacunas ainda existentes. O primeiro estudo experimental, abordado no capítulo II, apresenta um sensor baseado em nanotubos de AgPt (AgPt NTs/NF/GCE), com desempenho destacado em amostras de água potável e superficial. Os resultados indicam um limite de detecção de $0,37 \mu\text{g L}^{-1}$ e uma faixa linear de $2,5$ a $18 \mu\text{g L}^{-1}$, atendendo aos requisitos das diretrizes da Organização Mundial da Saúde (OMS). O segundo estudo, abordado no capítulo III, foca em sensores utilizando nanocascas de AgAu suportadas em sílica (AgAu NSs/NF/GCE), aplicados a matrizes complexas como água de piscicultura, extrato de tomate e plasma humano. Este sensor alcançou um limite de detecção de $0,011 \mu\text{g L}^{-1}$ e uma faixa linear de $0,75$ a $20 \mu\text{g L}^{-1}$, com precisão e reprodutibilidade adequadas para aplicações práticas, atendendo aos requisitos das diretrizes da OMS e União Europeia. Os resultados obtidos apontam para a viabilidade dos sensores desenvolvidos, não apenas como ferramentas analíticas, mas também como soluções viáveis para o monitoramento de ISO em matrizes complexas. Apesar do trabalho significativo ainda à frente, espera-se que esta tese contribua de forma sólida para a área, atendendo tanto aos requisitos acadêmicos quanto às demandas práticas de monitoramento deste contaminante.

Palavras-chave: GCE; Nanotubos de Ag; Nanocascas de Ag; Isoproturon.

ABSTRACT

This work focuses on developing electrochemical sensors to detect the herbicide isoproturon (ISO), a persistent compound with significant environmental and human health impacts. The core content of this thesis is divided into three chapters: a literature review (included in chapter one, covering the context, objectives, and theoretical framework) and two central experimental studies (chapters two and three). This research aims to explore innovative bimetallic nanostructured materials combined with glassy carbon electrodes (GCE) modified with Nafion to ensure sensitivity, selectivity, and robustness in analyses. The first chapter presents an extensive literature review focused on state-of-the-art modified electrochemical sensors for monitoring phenylureas, a compound class that includes ISO. This review contextualizes advances in nanostructured materials and analytical strategies while highlighting the research gaps. The first experimental study, presented in chapter two, introduces a sensor based on AgPt nanotubes (AgPt NTs/NF/GCE), demonstrating outstanding performance in potable and surface water samples. The results indicate a detection limit of $0.37 \mu\text{g L}^{-1}$ and a linear range from 2.5 to $18 \mu\text{g L}^{-1}$, meeting the requirements of World Health Organization (WHO) guidelines. The second study, detailed in chapter three, focuses on sensors employing AgAu nanoshells supported on silica (AgAu NSs/NF/GCE), applied to complex matrices such as aquaculture water, tomato extract, and human plasma. This sensor achieves a detection limit of $0.011 \mu\text{g L}^{-1}$ and a linear range from 0.75 to $20 \mu\text{g L}^{-1}$, with precision and reproducibility suitable for practical applications, meeting the requirements of WHO and European Union guidelines. The results obtained demonstrate the feasibility of the developed sensors not only as analytical tools but also as viable solutions for monitoring ISO in complex matrices. Despite the significant work ahead, this thesis is expected to make a substantial contribution to the field, addressing academic requirements and practical monitoring demands for this contaminant.

Keywords: GCE; Ag Nanotubes; Ag Nanoshells; Isoproturon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Arquitetura de um Sistema de Sensores Eletroquímicos _____	26
Figura 2 - Estrutura geral das moléculas de fenilureia e representações dos radicais (grupos R) _____	31
Figura 3 - Microscopia eletrônica de varredura. (A) Imagem dos Nanotubos de prata e platina após o processo de substituição galvânica. (B) Mapeamento elementar do material de Platina, (C) Mapeamento elementar do material de Prata. (D) Mapeamento elementar do material de Nanotubos de prata e platina _____	68
Figura 4 - Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão. (A) Nanofio de Prata. (B) Nanotubos de prata e platina _____	70
Figura 5 - Espectroscopia de fotoelétrons por raios X. (A) Levantamento de varredura ampla. (B) Prata 3d. (C) Platina 4f. (D) Oxigênio 1s. (E) Carbono 1s _____	71
Figura 6 - Voltametrias cíclicas em solução tampão Britton-Robinson (BR), pH 4,00 _____	73
Figura 7 - Caracterização eletroquímica dos nanotubos de prata e platina. (A) Diagramas de Nyquist respectivos (B) Voltametria cíclica em GCE; Nafion 5,0% (NF/GCE); e AgPt NTs/NF/GCE. (Cloreto de potássio 0,1 mol L ⁻¹ , contendo 5,0 mmol L ⁻¹ de ferro-/ferricianeto _____	75
Figura 8 - Caracterização eletroquímica. (A) Voltametria cíclica em GCE; Nafion 5,0% (NF/GCE); AgPt NTs/GCE; e AgPt NTs/NF/GCE; (B) Diagramas de Nyquist respectivos (solução tampão Britton-Robinson, pH 3,00 e Isoproturon 5 mg L ⁻¹) _____	76
Figura 9 - Voltametria de pulso diferencial em GCE; Nafion 5,0% (NF/GCE); AgPt NTs/GCE; e AgPt NTs /GCE (1,0 mg L ⁻¹ Isoproturon em solução tampão Britton-Robinson 0,1 mol L ⁻¹ e pH 3,00) _____	77
Figura 10 - Estudo de diferentes alíquotas de modificação (3,0; 4,0; 5,0; 10,0; e 15,0 µL) aplicadas à superfície do eletrodo GCE. Condições experimentais: Isoproturon de 1,0 mg L ⁻¹ em solução tampão Britton-Robinson 0,1 mol L ⁻¹ ajustado para pH 3,00 _____	79
Figura 11 - Respostas eletroquímicas obtidas com o sensor Nanotubos de prata e platina (AgPt NTs)/ Nafion 5,0% (NF)/ eletrodo de carbono vítreo (GCE) (Isoproturon 0,20 mg L ⁻¹): (A) DPV (pH 2,0 a 8,0); (B) Ip e Ep vs. pH (2,0 a 8,0) _____	80
Figura 12 - Respostas eletroquímicas obtidas com o sensor AgPt NTs/NF/GCE (ISO 0,20 mg L (A) CVs em diferentes v (10 a 100 mV s ⁻¹); (B) Ip versus v; (C) Ip versus v ^{1/2} ; (D) log Ip versus log v; (E) Ep vs. log v; (F) Mecanismo proposto para a oxidação eletroquímica do ISO _____	82
Figura 13 - Estudo de técnicas. (A) Voltamogramas obtidos para 0,15 mg L ⁻¹ de ISO utilizando as técnicas LSV, SWV e DPV. (B) Resposta correspondente da corrente de pico de ISO para LSV, SWV e DPV _____	85

Figura 14 - Resposta de corrente do ISO sob diferentes condições de DPV: (A) Variação de v de 0,01 a 0,10 mV s^{-1} ; (B) t_{pulse} de 0,10 a 0,60 s; (C) Amplitude de 0,01 a 0,10 mV _____ 86

Figura 15 - Estudo de eletrólito. (A) DPV em BR, McIlvaine e fosfato (PB) a 0,10 mol L^{-1} ; (B) Respostas de I_p para diferentes eletrólitos de suporte; (C) Variação da concentração do tampão BR entre 0,05 e 0,20 mol L^{-1} ; (D) Respostas de I_p correspondentes para diferentes concentrações do tampão BR _____ 87

Figura 16 - Estudo de adição de padrão. (A) DPV para ISO em uma concentração variando de 2,50 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. (B) Curva de calibração correspondente _____ 89

Figura 17 - Figuras de mérito (A) DPV utilizando cinco eletrodos modificados distintos; (B) DPV utilizando o mesmo eletrodo em cinco medições consecutivas. (ISO 4,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, BR pH 3,00 e parâmetros de DPV otimizados) _____ 91

Figura 18 - Recuperação de ISO adicionado artificialmente utilizando DPV em diferentes tipos de água. (A) Recuperação de 2,50 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água superficial; (B) I_p versus ISO em água superficial; (C) Recuperação de 2,50 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água engarrafada; (D) I_p versus ISO em água engarrafada; (E) Recuperação de 2,50 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água de torneira; (F) I_p versus ISO em água de torneira; (G) Recuperação de 13,50 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água superficial; (H) I_p versus ISO em água superficial; (I) Recuperação de 13,50 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água engarrafada; (J) I_p versus ISO em água engarrafada; (K) Recuperação de 13,50 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água de torneira; (L) I_p versus ISO em água de torneira _____ 92

Figura 19 - Métrica calculada para as análises realizadas utilizando o método AGREE _____ 96

Figura 20 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). (A) nanoesferas de prata (Ag). (B) nanocascas de prata e ouro (AgAu NSs). (C) Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) das AgAu NSs suportadas em sílica (SiO_2) comercial (AgAu NSs/ SiO_2) _____ 110

Figura 21 - Gráficos de espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS). (A) Alta resolução de prata (Ag). (B) Ouro (Au) _____ 112

Figura 22 - Estudo de velocidade de varreduras (A) CVs em GCE; Nafion 5,00% (NF/GCE); AgAu NSs/ SiO_2 /GCE; e AgAu NSs/ SiO_2 /NF/GCE (BR 0,1 mol L^{-1} , pH 4,00, na presença de 1,0 mg L^{-1} de ISO). (B) DPV realizada em GCE; Nafion 5,00% (NF/GCE); AgAu NSs/ SiO_2 /GCE; e AgAu _____ 113

Figura 23 - Estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica (A) Perfil CV em GCE; Nafion 5,00% (NF/GCE); AgAu NSs/ SiO_2 /GCE; AgAu NSs/NF/ SiO_2 /GCE; (B) Diagramas de Nyquist para GCE; Nafion 5,00% (NF/GCE); AgAu NSs/ SiO_2 /GCE; AgAu NSs/NF/ SiO_2 /GCE (Medidas realizadas em 0,5 mol L^{-1} KCl contendo 5,0 mmol L^{-1} ferri-/ferro-cianeto) _____ 114

Figura 24 - Aliquotas de modificante, variando de 3,0; 4,0; 5,0; 10,0 a 15,0 μL (condições: 1,0 mg L^{-1} de ISO em tampão BR 0,1 mol L^{-1} , pH 3,00) _____ 116

Figura 25 - Estudo de pH (A) DPV na presença de 0,20 mg L^{-1} de ISO em diferentes valores de pH; (B) Corrente de pico anódica e potencial de pico de ISO em pHs variando de 2,0 a 10,0 _____ 117

Figura 26 - Estudo de velocidade de varredura (A) CV em diferentes velocidades de varredura de 10 a 100 mV s^{-1} ; (B) I_p vs. Velocidade de varredura; (C) I_p vs. raiz quadrada da velocidade de varredura; (D) $\log I_p$ vs. $\log$ velocidade de varredura; (E) E_p vs. $\log$ velocidade de varredura; (F) Mecanismo proposto para a oxidação eletroquímica _____ 118

Figura 27 - Voltamogramas de 0,15 mg L^{-1} de ISO utilizando as técnicas LSV, SWV e DPV _____ 120

Figura 28 - Resposta de corrente do ISO em diferentes condições de DPV. (A) Variação da amplitude do pulso (E amplitude) de 0,01 a 0,10 mV. (B) Variação da velocidade de varredura de 0,01 a 0,05 mV s^{-1} . (C) Variação do tempo de pulso (t pulse) de 0,005 a 0,02 s _____ 121

Figura 29 - Escolha do eletrólito suporte para a resposta do ISO. (A) DPV para os eletrólitos BR, McIlvaine, PB e Citrato a 0,10 mol L^{-1} . (B) Variação da concentração do eletrólito suporte BR de 0,025 a 0,25 mol L^{-1} _____ 122

Figura 30 - Estudo de adição de padrão (A) Voltamogramas de pulso diferencial para ISO em concentrações variando de 1,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 40,00 $\mu\text{g L}^{-1}$. (B) Curva de calibração correspondente _____ 124

Figura 31 - Figuras de mérito (A) Resposta de DPV para ISO em AgAu NSs/SiO₂/GCE de cinco eletrodos diferentes. (B) Resposta de DPV para ISO em AgAu NSs/SiO₂/NF/GCE com cinco medições realizadas no mesmo eletrodo _____ 125

Figura 32 - Estudo de interferentes (A) Interferentes de metais pesados Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Zinco (Zn) e Cobre (Cu) (proporção 1:5). (B) Interferentes de ácido ascórbico, ácido úrico, ácido caféico e ácido cítrico (proporção 1:5). (C) Interferentes de pesticidas: Diuron (Diu), Pirimicarb (Pir), Bisfenol (Bis), Roxarsone (Rox), Glifosato (Glif) e Carbofurano (Carb) (proporção 1:5) _____ 126

Figura 33 - Recuperação de ISO enriquecido por DPV na presença de: (A) 1,50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em água de piscicultura; (B) I_p vs. concentração de ISO em água de piscicultura; (C) 5,75 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em água de piscicultura; (D) I_p vs. concentração de ISO em água de piscicultura; (E) 12,00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em água de piscicultura; (F) I_p vs. concentração de ISO em água de piscicultura; (G) 1,50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em extrato de tomate; (H) I_p vs. concentração de ISO em extrato de tomate; (I) 5,75 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em extrato de tomate; (J) I_p vs. concentração de ISO em extrato de tomate; (K) 12,00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em extrato de tomate; (L) I_p vs. concentração de ISO em extrato de tomate; (M) 1,50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em plasma humano; (N) I_p vs. concentração de ISO em plasma humano; (O) 5,75 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em plasma humano; (P) I_p vs. concentração de ISO em plasma humano; (Q) 12,00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em plasma humano; (R) I_p vs. concentração de ISO em plasma humano _____ 128

Figura 34 - Método AGREE de avaliação da sustentabilidade _____ 132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tabela abrangente de herbicidas de fenilureia _____	34
Tabela 2 - Exemplos de literatura sobre desenvolvimentos de sensores eletroquímicos para detecção de fenilureias _____	43
Tabela 3 - Estudo de otimização de parâmetros da DPV para detecção de ISO na plataforma AgPt NTs/NF/GCE _____	86
Tabela 4 - Valores de recuperação obtidos pelo método de adição padrão para a determinação de ISO _____	95
Tabela 5 - Parâmetros físico-químicos utilizados no controle de qualidade da água. _____	95
Tabela 6 - Desempenho analítico de diferentes métodos eletroquímicos na literatura para determinação de ISO _____	98
Tabela 7 - Estudo de otimização por DPV para ISO na plataforma AgAu NSs/SiO ₂ /NF/GCE _____	122
Tabela 8 - Resposta comparativa de interferência (n = 3) testada na presença de uma concentração 5 vezes maior de diferentes espécies potencialmente interferentes _____	127
Tabela 9 - Valores de recuperação relativos ao método de adição padrão para a determinação de ISO _____	132
Tabela 10 - Desempenho analítico de diferentes métodos eletroquímicos para a determinação de ISO _____	134

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Elementos Químicos e Compostos

Ag: Prata

Au: Ouro

Pt: Platina

TiO₂: Dióxido de titânio

SiO₂: Dióxido de silício

ISO: Isoproturon (herbicida da classe das fenilureias)

BR: Solução tampão Britton-Robinson

PB: Solução tampão Fosfato

MC: Solução tampão McIlvaine

Equipamentos e Técnicas Analíticas

CV: Voltametria cíclica

DPV: Voltametria de pulso diferencial

SWV: Voltametria de onda quadrada (*Square Wave Voltammetry*)

EIS: Espectroscopia de impedância eletroquímica

HPLC: Cromatografia líquida de alta eficiência (*High-Performance Liquid Chromatography*)

GC-MS: Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (*Gas Chromatography-Mass Spectrometry*)

UV-Vis: Espectroscopia de absorção molecular no ultravioleta-visível (*Ultraviolet-Visible Spectroscopy*)

XRD: Difração de raios X (*X-ray Diffraction*)

XPS: Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

SEM: Microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy*)

TEM: Microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy*)

EDX: Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*)

FTIR: Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

TGA: Análise termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis*)

Materiais e Nanomateriais

GCE: Eletrodo de carbono vítreo (*Glassy Carbon Electrode*)

GE: Eletrodo de ouro (*Gold Electrode*)

PCE: Eletrodo de carbono serigrafado (*Screen-Printed Carbon Electrode*)

Boron-Doped Diamond (BDD): Eletrodo de diamante dopado com boro

ITO: Óxido de estanho dopado com índio (*Indium Tin Oxide Electrode*)

CPE: Eletrodo de pasta de carbono (*Carbon Paste Electrode*)

NF: Nafion (polímero de troca iônica usado em sensores)

AgPt NTs: Nanotubos de prata e platina (*Silver-Platinum Nanotubes*)

AgAu NSs: Nanocascas de prata e ouro

MWCNTs: Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (*Multi-Walled Carbon Nanotubes*)

SWCNTs: Nanotubos de carbono de paredes simples (*Single-Walled Carbon Nanotubes*)

rGO: Óxido de grafeno reduzido (*Reduced Graphene Oxide*)

MOFs: Estruturas metal-orgânicas (*Metal-Organic Frameworks*)

NPs: Nanopartículas (*Nanoparticles*)

TiO₂ NPs: Nanopartículas de dióxido de titânio

Parâmetros e Conceitos Eletroquímicos

LOD: Limite de detecção (*Limit of Detection*)

LOQ: Limite de quantificação (*Limit of Quantification*)

RSD: Desvio padrão relativo (*Relative Standard Deviation*)

ECSA: Área superficial eletroquímica (*Electrochemical Surface Area*)

ORR: Reação de redução de oxigênio (*Oxygen Reduction Reaction*)

HER: Reação de evolução de hidrogênio (*Hydrogen Evolution Reaction*)

OER: Reação de evolução de oxigênio (*Oxygen Evolution Reaction*)

SHE: Eletrodo padrão de hidrogênio (*Standard Hydrogen Electrode*)

CE: Eletrodo de referência (*Counter Electrode*)

RE: Eletrodo de trabalho (*Reference Electrode*)

Organizações e Normas

OMS: Organização Mundial da Saúde (WHO, em inglês)

WHO: *World Health Organization*

EU (EU): União Europeia (*European Union*)

EPA: Agência de Proteção Ambiental dos EUA (*Environmental Protection Agency*)

Softwares e Processamento

PS Trace: Software para análise de dados eletroquímicos

SUMÁRIO

1 CONTEXTUALIZAÇÃO CAPÍTULO I	20
2 INTRODUÇÃO	21
3 OBJETIVOS	24
3.1 OBJETIVO GERAL	24
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	25
4.1 FUNDAMENTOS DA ELETROQUÍMICA	25
4.2 SENSORES ELETROQUÍMICOS	25
4.3 CÉLULAS ELETROQUÍMICAS	27
4.4 PROCESSOS FARADAICOS E NÃO FARADAICOS.....	28
4.5 FENILUREIAS.....	30
4.6 IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS E DE SAÚDE.....	36
4.7 PRINCÍPIOS DE DETECÇÃO ELETROQUÍMICA NO CONTEXTO DAS FENILUREIAS	38
4.8 TIPOS DE ELETRODOS USADOS NA DETECÇÃO DE FENILUREIAS	39
5 AVANÇOS RECENTES NA DETECÇÃO ELETROQUÍMICA DE FENILUREIAS.....	41
5.1 ELETRODOS DE CARBONO VÍTREO	47
6 TÊNDENCIAS, DESAFIOS E PERSPECTIVA A FUTURO	50
7 CONCLUSÃO.....	52
8 CONTEXTUALIZAÇÃO CAPÍTULO II.....	55
9 MONITORAMENTO DE ISOPROTURON EM QUALIDADE DE ÁGUA POR MEIO DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO À BASE DE NANOTUBOS DE AGPT	56
9.1 INTRODUÇÃO.....	56
9.2 MATERIAL E MÉTODOS	59
9.2.1 <i>Material e reagentes</i>	59
9.2.2 <i>Síntese de AgPt NTs/SiO₂</i>	60

9.2.3 Caracterizações físicas	63
9.2.4 Análise eletroquímica	63
9.2.5 Preparação de eletrodos modificados	64
9.2.6 Figuras analíticas de mérito	65
9.2.7 Análise de amostra real	66
9.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
9.3.1 Caracterização do material	67
9.3.2 Caracterização eletroquímica do material AgPt NTs	72
9.3.3 Atividade seletiva na detecção de ISO	77
9.3.4 Efeito da velocidade de varredura e pH	79
9.3.5 Otimizações das condições para detecção de ISO	84
9.3.6 Determinação voltamétrica do ISO	88
9.3.7 Reprodutibilidade, repetibilidade, seletividade e estabilidade da sonda AgPt NTs/NF/GCE	90
9.3.8 Aplicação em amostras reais	91
9.4 CONCLUSÃO	98
10 CONTEXTUALIZAÇÃO CAPÍTULO III	101
11 SENSOR ELETROQUÍMICO OCO DE AGAU/SIO₂ PARA MONITORAMENTO DE ISOPROTURON EM MÚLTIPLAS MATRIZES	102
11.1 INTRODUÇÃO	102
11.2 MATERIAL E MÉTODOS	104
11.2.1 Material e reagentes	104
11.2.2 Síntese de AgAu NSs/SIO ₂	105
11.2.3 Caracterizações físicas	107
11.2.4 Preparação de eletrodos modificados	107
11.2.5 Equipamentos e análises	107
11.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	110
11.3.1 Caracterização física dos materiais	110
11.3.2 Caracterização eletroquímica dos materiais	112
11.3.4 Efeito da velocidade de varredura e pH	116
11.3.5 Otimizações para detecção de ISO	119
11.3.6 Determinação voltamétrica do ISO	123

11.3.7 Reprodutibilidade, repetibilidade, seletividade e estabilidade da sonda AgAu***NSs/NF/GCE..... 124******11.3.8 Aplicação em amostras reais..... 127*****REFERÊNCIAS 137**

Capítulo I

1 CONTEXTUALIZAÇÃO CAPÍTULO I

Neste capítulo são apresentados os elementos fundamentais que embasam o desenvolvimento desta tese. Inicialmente, introduz-se o tema central do trabalho, destacando sua relevância científica e prática, bem como os principais desafios que motivaram esta pesquisa. Em seguida, delinea-se os objetivos gerais e específicos que orientaram a condução do estudo, proporcionando ao leitor uma visão clara das metas a serem alcançadas.

Na sequência, é apresentada a fundamentação teórica, com uma revisão detalhada dos conceitos essenciais e das bases científicas relacionadas ao tema, servindo como suporte para o entendimento dos próximos capítulos. Por fim, o estado da arte é explorado, com uma análise das principais contribuições e avanços recentes na área, evidenciando lacunas e oportunidades que justificam e posicionam esta pesquisa no contexto atual, contextualizando a novidade e contribuição deste estudo.

Este capítulo, portanto, tem o propósito de fornecer ao leitor uma base sólida para compreender os aspectos técnicos e científicos abordados nos capítulos subsequentes.

2 INTRODUÇÃO

Pesquisas nos campos do meio ambiente, saúde humana e alimentos têm intensificado o foco sobre as fenilureias, um grupo de herbicidas orgânicos sintéticos amplamente adotados na prática agrícola (Li *et al.*, 2021a; Paul *et al.*, 2022a). Devido ao seu uso extensivo, esses compostos são frequentemente detectados no solo e em recursos hídricos, o que suscita preocupações em virtude de sua persistência ambiental e propensão à bioacumulação nos ecossistemas (Agbaogun; Fischer, 2020a; Benitez *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2020). As fenilureias representam, portanto, uma ameaça ecológica considerável, o que torna imperativa a sua identificação e monitoramento constante (Alba; Esmeralda; Jaime, 2022a; ElGouzi *et al.*, 2015). A contaminação de águas superficiais e subterrâneas por esses químicos acarreta riscos significativos não apenas para os organismos aquáticos, mas também para a saúde humana, através do potencial de poluição das fontes de água potável (Li *et al.*, 2021b; Navarro *et al.*, 2012; Qian *et al.*, 2017a). Diante desse cenário, emerge como premente a necessidade de desenvolver métodos e materiais que permitam a detecção desses agentes de forma sensível, confiável e com precisão.

A detecção precoce desses herbicidas é fundamental para a implementação de medidas corretivas capazes de atenuar os riscos ecológicos e para a saúde que eles representam. Técnicas como a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE ou do Inglês HPLC) (Fenoll *et al.*, 2012; Muñoz de la Peña, Mahedero e Bautista-Sánchez, 2002; Su *et al.*, 2018; Walters, Westerby e Gilvydis, 1984) e a cromatografia gasosa (CG ou do Inglês GC) (Carabias-Martinez, 2003; Gennaro *et al.*, 2001), ambas complementadas por espectrometria de massa (EM ou do Inglês MS) e espectrometria de massa tandem (EM/EM ou do Inglês MS/MS), são reconhecidas pela precisão e sensibilidade. No entanto, esses métodos envolvem custos elevados e a necessidade de equipamentos altamente sofisticados com um laborioso preparo de amostras, o que limita sua aplicabilidade para monitoramentos regulares em regiões com recursos escassos. Por outro lado, a ascensão de tecnologias avançadas, como biossensores e sensores aliados à nanotecnologia, revolucionou os testes de campo. Essas inovações permitem a detecção rápida e eficaz sem a necessidade de processamento complexo de amostras ou de extensa expertise analítica. Além disso, oferecem a possibilidade de monitoramento em tempo real de poluentes ambientais, como as fenilureias, fornecendo informações imediatas essenciais para a tomada de decisões ágeis na gestão e mitigação da poluição.

Neste contexto, a detecção eletroquímica surge como uma técnica analítica extremamente eficaz, fundamentada nos princípios da eletroquímica. Ela captura variações

elétricas na interface eletrodo-solução decorrentes de reações químicas com o analito alvo (Bard; Faulkner, 2022; Crow, 2017; Magar; Hassan; Mulchadani, 2021). Os métodos englobados pela detecção eletroquímica oferecem inúmeros benefícios, tais como sensibilidade excepcional e especificidade, além das possibilidades de miniaturização e aumento da portabilidade (Chaplin, 2018, 2019; Schotten *et al.*, 2020). Métodos eletroquímicos chave, como voltametria, amperometria e potenciometria, são particularmente adequados para a análise de campo de amostras ambientais, devido à sua acessibilidade e à mínima preparação de amostra que requerem (Bard; Faulkner, 2022; Chaplin, 2018; Chaplin, 2019; Cho; Kim; Park, 2020; Crow, 2017; Magar; Hassan; Mulchadani, 2021; Schotten *et al.*, 2020; Umapathi *et al.*, 2022a; Umapathi *et al.*, 2022b).

Um aspecto notável de muitas plataformas de detecção eletroquímica é a flexibilidade para adaptar superfícies de eletrodos com elementos de reconhecimento seletivo, visando aprimorar a detecção de analitos específicos. O avanço contínuo em materiais para eletrodos e a integração da nanotecnologia ampliam a eficácia desses sistemas de detecção, conduzindo a soluções de monitoramento ambiental mais robustas, eficientes e amplamente acessíveis. Adicionalmente, por serem ambientalmente amigáveis, esses tipos de análise utilizam menores volumes de reagentes químicos, resultando em menos resíduos (Crapnell, Banks, 2023). Apesar dessas vantagens, muito trabalho ainda é necessário antes que amostras ambientais possam ser utilizadas para detecção eletroquímica, principalmente devido à complexidade dessas matrizes (Andrade; de Monteiro; Merib, 2022; Cai *et al.*, 2022; Câmara *et al.*, 2022; Garcés-Ordóñez *et al.*, 2022; Hajeb *et al.*, 2022; Vitali *et al.*, 2022). Amostras ambientais frequentemente contêm uma ampla variedade de substâncias, especialmente aquelas com fenilureias, tanto orgânicas quanto inorgânicas, que podem interferir na detecção, levando a problemas com precisão e seletividade (Duo *et al.*, 2023; Li, J. *et al.*, 2023; Xu *et al.*, 2024). Enfrentar esses desafios é essencial para monitorar fenilureias em diversas amostras de forma eficaz. Portanto, a modificação da superfície do eletrodo desempenha um papel crucial nesse aspecto.

A modificação do eletrodo é o processo de alterar intencionalmente sua superfície para melhorar sua interação química com um analito alvo (Han *et al.*, 2023; Irfan Azizan *et al.*, 2023; Sarakatsanou; Karastogianni; Girousi, 2023; Wang; Yi, 2023; Zhao *et al.*, 2023). Diversos métodos podem ser empregados para tal modificação, como a aplicação de polímeros condutores (Afsharara *et al.*, 2023a; Ayerdurai; Cieplak; Kutner, 2023; Basith; Chandrasekhar, 2023; Bulut *et al.*, 2023; Preechakasedkit *et al.*, 2023), elementos de reconhecimento biológico (Alanazi; Almutairi; Alodhayb, 2023; Shanbhag *et al.*, 2023; Wang *et al.*, 2023; Wei *et al.*, 2023) ou nanomateriais (Adeniji; Stine, 2023; Janjani *et al.*, 2023; Lin; Kilani; Mao, 2023;

Majidian *et al.*, 2023a; b; Mohamad Nor *et al.*, 2023; Negahdary *et al.*, 2023a; Silva *et al.*, 2023a; Veloso *et al.*, 2023; Yang *et al.*, 2023). Por exemplo, a sensibilidade e a especificidade do sinal podem ser aumentadas devido à maior área superficial e às propriedades eletrocatalíticas especiais dos nanomateriais (Morawski *et al.*, 2020a). Além disso, ao projetar polímeros condutores para fornecerem sítios de ligação específicos para as fenilureias, a seletividade do sensor pode ser significativamente aprimorada (Gençdağ Şensoy; Muti; Karagözler, 2020). Ademais, modificações biológicas, incluindo enzimas ou anticorpos, oferecem alta seletividade em direção ao analito alvo e podem reduzir substancialmente a interferência de outras substâncias presentes em amostras ambientais complexas (Bucur *et al.*, 2018). Assim, a utilização de técnicas eletroanalíticas em conjunto com esses fatores representa uma escolha ideal para o monitoramento de fenilureias em matrizes complexas, abordando a questão anteriormente mencionada.

Baseado nos fatos mencionados, este trabalho visa apresentar o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para a detecção de isoproturon, um pesticida da classe das fenilureias amplamente utilizado. Será dada ênfase ao desenvolvimento de nanomateriais para aumentar a sensibilidade e seletividade dos sensores eletroquímicos elaborados. Uma revisão atual da literatura sobre fenilureias, enfocando particularmente sua presença em matrizes ambientais como solo e corpos d'água, bem como os riscos ecológicos e para a saúde a eles associados, servirá como embasamento teórico, destacando os métodos de detecção eletroquímica desenvolvidos até a presente data.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver sensores eletroquímicos à base de eletrodos modificados com nanomateriais condutores, visando a detecção de isoproturon de forma seletiva, sensível, confiável e com precisão, estabelecendo novos métodos analíticos simplificados para o monitoramento de isoproturon em amostras complexas como matrizes clínicas, ambientais e de água.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- *Design* e síntese de nanopartículas com composição e morfologia definidas para modificações específicas do eletrodo de trabalho, utilizando técnicas como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) para a caracterização das modificações realizadas;
- Avaliar o comportamento eletroquímico de um eletrodo de carbono vítreo (GCE) antes e após a modificação utilizando voltametria cíclica em um eletrólito de suporte contendo isoproturon (ISO);
- Desenvolver e demonstrar uma técnica eletroquímica específica para o ISO na plataforma escolhida;
- Estudar e otimizar variáveis experimentais tais como o pH, o tipo de eletrólito de suporte e a concentração do eletrólito que permitam a detecção de ISO de forma seletiva, sensível, confiável e precisa;
- Determinar a técnica eletroquímica mais eficaz entre as voltametrias: varredura linear (LSV), pulso diferencial (DPV) e de onda quadrada (SWV) e ajustar os parâmetros operacionais para a técnica escolhida;
- Examinar indicadores de performance do método, incluindo a faixa de trabalho linear, o limite de detecção (LOD), o limite de quantificação (LOQ), precisão e acurácia;
- Investigar as propriedades analíticas do método, enfocando a seletividade e a sensibilidade;

- Testar a viabilidade do método em diferentes matrizes complexas como plasma sanguíneo, água e amostras alimentares;
- Realizar um comparativo entre a eficiência do método sugerido e outros métodos relatados na literatura científica.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 FUNDAMENTOS DA ELETROQUÍMICA

A eletroquímica é a ciência que investiga a transferência de carga na interface eletrodo-solução através de um mecanismo conhecido como reação redox (Bagotsky, 2005). Reações redox são um tipo de reação química em que um elétron é transferido entre duas espécies (Bagotsky, 2005). Uma espécie, no contexto da química, é um grupo de átomos ou moléculas que são feitos para passar por uma reação química. A espécie que perde o elétron é dita ser oxidada e o corpo que ganha um elétron é reduzido. Para um sensor eletroquímico, uma tensão é aplicada na interface eletrodo-solução para iniciar uma reação redox entre os dois corpos. A corrente que é gerada no eletrodo pela oxidação ou redução de uma espécie, também conhecida como corrente faradaica, é um indicador direto da taxa na qual a reação química está ocorrendo (Bagotsky, 2005). Neste sentido, abordar-se-á nas sessões seguintes os aspectos fundamentais de células eletroquímicas, sensores eletroquímicos e métodos voltamétricos. Este capítulo explica algumas das teorias de tecnologia e análise que foram utilizadas para este projeto. O capítulo também esclarece alguns dos princípios básicos que foram empregados neste trabalho.

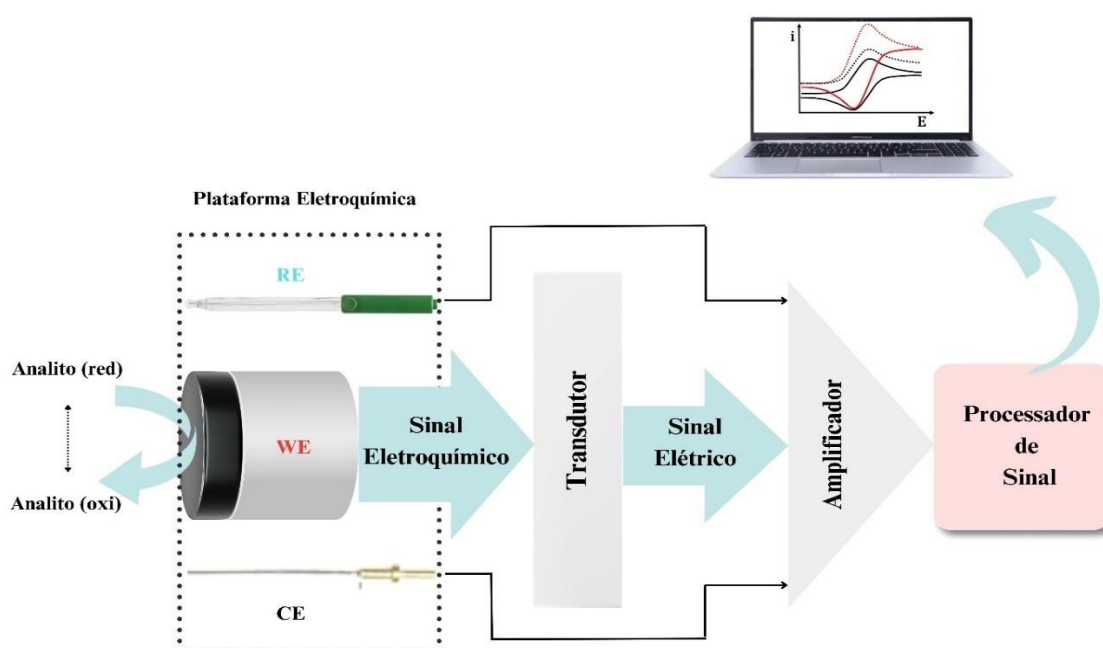
4.2 SENSORES ELETROQUÍMICOS

Um sensor pode ser definido como um dispositivo ou sistema que detecta e responde a um fenômeno físico específico ou a uma certa mudança no ambiente ao redor e converte essas mudanças em um sinal elétrico (Kieninger, 2022). Esse sinal elétrico é então recebido e analisado por outras partes do sistema para posterior processamento, conversão ou análise do sinal para torná-lo mais reconhecível (Kieninger, 2022). Sensores são mais comumente utilizados para medir ou monitorar vários parâmetros como temperatura, umidade, pressão, substâncias químicas, materiais, etc (Kieninger, 2022).

Para além, um sensor eletroquímico é um dispositivo ou sistema que realiza a detecção e quantificação de uma certa substância química ou material por meio de uma reação eletroquímica (Bagotsky, 2005). Deste modo, consiste de eletrodos feitos de materiais condutores (ouro, prata, carbono, entre outros) que também funcionam como a interface que interage com a reação eletroquímica do eletrólito (Bagotsky, 2005; Compton *et al.*, 2020). O sensor eletroquímico produz um sinal mensurável de acordo com a reação eletroquímica que ocorre na amostra testada. Este sinal é posteriormente analisado para verificação adicional do analito alvo na amostra (Compton *et al.*, 2020; Kieninger, 2022).

Um sensor eletroquímico geralmente consiste de três eletrodos: Eletrodo Auxiliar (*Counter Electrode* - CE), Eletrodo de Trabalho (*Working Electrode* - WE) e Eletrodo de Referência (*Reference Electrode* - RE) como apresentado na Figura 1 (Compton *et al.*, 2020; Kieninger, 2022). Uma reação química na superfície do eletrodo de trabalho provoca uma resposta eletroquímica que é transformada em um sinal elétrico e processada em diversas etapas. Os sinais exibidos são proporcionais às concentrações do analito nas soluções em massa. O eletrodo auxiliar desempenha o papel de fonte ou sumidouro de elétrons, dependendo das reações. O eletrodo de referência mantém uma diferença de tensão estável em relação ao eletrodo de trabalho quando uma reação eletroquímica ocorre. O eletrodo de trabalho é o eletrodo principal de um sensor eletroquímico onde a reação eletroquímica de interesse ocorre (Bagotsky, 2005).

Figura 1 - Arquitetura de um Sistema de Sensores Eletroquímicos



Fonte: Adaptado de Bagotsky (2005).

Deste modo, a análise eletroquímica de um sistema requer uma célula eletroquímica acoplada a um potenciostato (Bagotsky, 2005). O potenciostato é utilizado para aplicar um potencial adequado, necessário para gerar uma corrente mensurável, produzida por espécies eletroativas presentes em uma célula eletroquímica. As células eletroquímicas podem ser compostas por dois ou três eletrodos separados por um eletrólito. A seguir, abordar-se-á o conceito de células eletroquímicas.

4.3 CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

As células eletroquímicas desempenham um papel essencial em diversas áreas, como baterias, sensores, processos de eletrodeposição e análises eletroquímicas (Braun, 2018). Esses sistemas consistem em eletrodos, onde ocorrem as reações de oxidação e redução, imersos em uma solução condutora denominada eletrólito (Braun, 2018). Sua configuração pode variar, sendo a mais comum para análises eletroquímicas a de três eletrodos, que permite um controle preciso das condições experimentais.

Nas células de dois eletrodos, a reação química global é composta por duas semi-reações independentes, cada qual associada à diferença de potencial interfacial no respectivo eletrodo (Braun, 2018; Compton *et al.*, 2020). A semi-reação de interesse ocorre no eletrodo de trabalho, enquanto o outro eletrodo, denominado de referência, mantém um potencial constante que serve como base de comparação. Exemplos clássicos de eletrodos de referência incluem o eletrodo padrão de hidrogênio (Pt/H_2), o eletrodo de calomelano saturado (Hg/HgCl_2) e o eletrodo de prata-cloreto de prata (Ag/AgCl). Essa configuração, no entanto, pode ser limitada em sistemas que requerem maior controle sobre os fluxos de corrente e as reações de interferência.

Para superar essas limitações, utiliza-se a configuração de três eletrodos, que inclui um eletrodo auxiliar adicional, responsável por completar o circuito eletroquímico, atuando como fonte ou dreno de elétrons (Braun, 2018; Compton *et al.*, 2020). Esse eletrodo, geralmente composto por materiais inertes como platina, minimiza a geração de espécies interferentes, garantindo maior precisão nas reações que ocorrem no eletrodo de trabalho.

A seleção do eletrodo de trabalho é um aspecto crítico nas análises eletroquímicas e depende de critérios como estabilidade mecânica, faixa de potencial, atividade eletrocatalítica e versatilidade (Bagotsky, 2005). As superfícies desses eletrodos podem ser compostas por gotas de mercúrio, materiais carbonáceos ou metais inertes, como ouro ou platina (Kieninger, 2022). Entre essas opções, os eletrodos de carbono têm se destacado devido ao seu baixo custo,

ampla faixa de potencial, rica química de superfície e facilidade de modificação. O carbono vítreo, em particular, é amplamente utilizado por ser compatível com todos os solventes comuns, impermeável a gases e líquidos, além de permitir uma renovação simples por meio de polimento superficial.

As células eletroquímicas podem ser classificadas como galvânicas ou eletrolíticas (Bagotsky, 2005). As células galvânicas operam de maneira espontânea, permitindo que as reações redox ocorram na superfície dos eletrodos assim que o circuito é fechado. Em contraste, as células eletrolíticas requerem a aplicação de uma voltagem externa para impulsionar as reações desejadas (Bagotsky, 2005). Essa diferença fundamenta as principais categorias de técnicas eletroanalíticas: as técnicas potenciométricas, associadas às células galvânicas, e as técnicas potenciostáticas, que utilizam células eletrolíticas.

As técnicas potenciométricas baseiam-se na medição passiva de sistemas em equilíbrio, sem aplicação de corrente, sendo amplamente empregadas na determinação de parâmetros como o pH, com base no equilíbrio Nernstiano (Bard; Zoski, 2016). Já as técnicas potenciostáticas aplicam um sinal de excitação ao sistema, perturbando-o de seu estado de equilíbrio. Esses métodos, baseados em sistemas dinâmicos, analisam a resposta de corrente em função de um potencial aplicado ao longo do tempo, permitindo a obtenção de informações quantitativas sobre os analitos (Bard; Zoski, 2016). A corrente gerada é proporcional à concentração de espécies eletroativas presentes, destacando-se entre essas técnicas a voltametria de varredura linear, a voltametria cíclica, a voltametria de pulso diferencial, a voltametria de onda quadrada e as técnicas amperométricas (Bard; Zoski, 2016).

Assim, a escolha apropriada do tipo de célula, configuração de eletrodos e técnicas eletroanalíticas é essencial para a realização de análises precisas e reprodutíveis. Esses fatores, aliados a uma compreensão detalhada das interações eletroquímicas, continuam a impulsionar avanços em campos científicos e tecnológicos que dependem da eletroquímica como base fundamental.

4.4 PROCESSOS FARADAICOS E NÃO FARADAICOS

A distinção entre processos Faradaicos e Não-Faradaicos na eletroquímica é de importância fundamental tanto para o entendimento de fenômenos interfaciais quanto para o desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos (Compton *et al.*, 2020). Processos Faradaicos referem-se às reações de oxidação e redução que envolvem transferência de carga elétrica entre a superfície do eletrodo e espécies químicas em solução. Essas reações seguem a primeira lei

de Faraday, que estabelece que a carga elétrica (q) transferida em um sistema eletroquímico é proporcional ao número de moles (n) da espécie redox transformada, conforme descrito pela **Equação (1)** (Bagotsky, 2005):

$$q = n \cdot z \cdot F \quad (1)$$

Onde z é o número de elétrons transferidos por molécula de reagente, e F é a constante de Faraday ($96,485 \text{ C mol}^{-1}$). Essa relação fundamenta os princípios da voltametria, amperometria, coulometria e outros métodos eletroanalíticos amplamente utilizados para a quantificação de espécies químicas em solução (Bagotsky, 2005).

Por outro lado, processos Não-Faradaicos não envolvem a transferência de carga elétrica associada a reações redox (Bagotsky, 2005). Estes incluem fenômenos como a adsorção ou dessorção de espécies na interface eletrodo/solução e a formação de camadas duplas elétricas devido ao rearranjo de íons na interface. Tais processos geram correntes transitórias ou estacionárias que, embora não estejam relacionadas a transformações químicas, podem influenciar significativamente a resposta eletroquímica. O comportamento capacitivo da interface, por exemplo, associado ao carregamento da dupla camada elétrica, pode mascarar ou interferir nas correntes Faradaicas em experimentos sensíveis, dificultando a análise precisa dos dados obtidos (Kieninger, 2022).

A modificação da superfície de eletrodos, por meio de técnicas como adsorção de moléculas funcionalizadas, deposição de filmes finos ou incorporação de nanomateriais, é amplamente utilizada para mitigar os efeitos indesejáveis dos processos Não-Faradaicos e, ao mesmo tempo, otimizar a resposta eletroquímica associada aos processos Faradaicos (Bard; Zoski, 2016). A modificação interfacial é particularmente relevante para sensores eletroquímicos, onde a seletividade e a sensibilidade são essenciais. Funcionalizações específicas podem promover interações preferenciais com o analito-alvo, minimizando efeitos de interferentes e maximizando a resposta Faradaica (Bard; Zoski, 2016).

A introdução de materiais condutores, como óxidos metálicos, polímeros condutores ou materiais baseados em carbono funcionalizado, pode não apenas melhorar a cinética de transferência de elétrons, mas também controlar as interações capacitivas e resistivas na interface (Braun, 2018). A engenharia de interfaces eletroquímicas, portanto, é uma ferramenta essencial para abordar as limitações impostas por processos Não-Faradaicos em aplicações eletroanalíticas e eletroquímicas em geral. O controle preciso das propriedades da interface

eletrodo/solução permite ajustar seletividade, sensibilidade e estabilidade em função das necessidades específicas de cada aplicação. Por exemplo, em sensores de detecção amperométrica ou voltamétrica, a supressão de correntes capacitivas por meio de modificações interfaciais direcionadas garante que a corrente registrada seja predominantemente Faradaica, refletindo exclusivamente as reações do analito.

Em síntese, o estudo aprofundado dos processos Faradaicos e Não-Faradaicos, aliado ao desenvolvimento de estratégias avançadas de modificação de eletrodos, constitui um campo de pesquisa vital para o avanço da eletroquímica. Essa abordagem permite não apenas uma compreensão mais detalhada dos mecanismos interfaciais, mas também a otimização de dispositivos e sistemas que dependem de respostas eletroquímicas confiáveis. A aplicação de materiais modificantes em eletrodos expande significativamente as possibilidades de controle e manipulação de interfaces, viabilizando avanços tecnológicos em sensores, dispositivos de armazenamento de energia e sistemas de análise eletroquímica de alta precisão.

4.5 FENILUREIAS

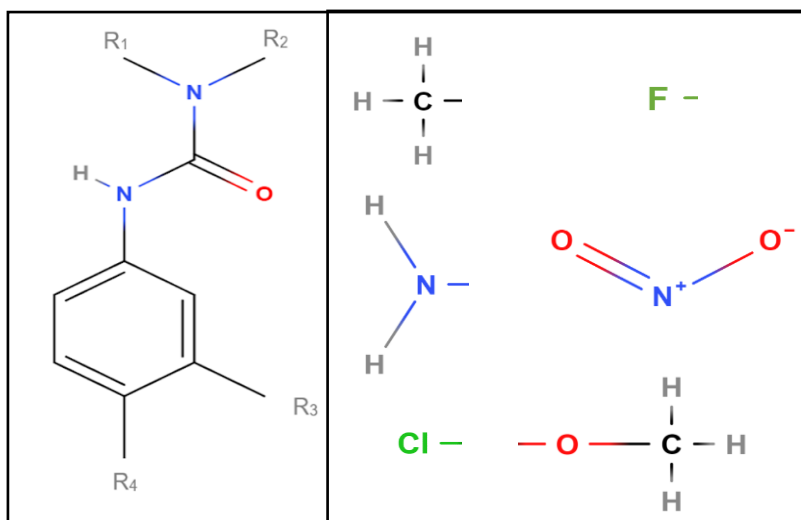
Uma classe de compostos orgânicos de significativa relevância para a química agrícola e a pesquisa ambiental é representada pelas fenilureias. Caracterizadas por uma estrutura química que integra um grupo ureia e um grupo fenil, conforme ilustrado na Figura 2, esses compostos têm desempenhado um papel central como herbicidas. A diversidade estrutural proporcionada pelos substituintes nos grupos R confere a essas moléculas propriedades físico-químicas variáveis, como hidrofobicidade e reatividade, que influenciam diretamente sua interação com sistemas biológicos e sua eficácia na supressão de plantas indesejadas.

A flexibilidade estrutural das fenilureias é fundamental para sua funcionalidade como herbicidas, permitindo o controle eficiente de uma ampla gama de espécies vegetais (Zhang *et al.*, 2018). Essa versatilidade advém de sua capacidade de interferir em processos bioquímicos cruciais para o crescimento vegetal, como a inibição da fotossíntese pela interação com proteínas específicas no fotossistema II. Além disso, a natureza hidrofóbica ou hidrofílica dos grupos R modula a solubilidade, biodisponibilidade e transporte desses compostos em diferentes matrizes ambientais, fatores que influenciam tanto sua eficácia agrícola quanto seu impacto ambiental.

A persistência ambiental das fenilureias, bem como seus mecanismos de degradação e transporte em ecossistemas, são igualmente determinados por sua estrutura química. Compostos com maior hidrofobicidade tendem a apresentar maior sorção em partículas do solo,

reduzindo sua mobilidade, enquanto aqueles com substituintes mais polares podem ser mais suscetíveis à lixiviação e contaminação de corpos hídricos. Essa relação entre estrutura química e comportamento ambiental torna as fenilureias uma classe de compostos especialmente relevante para estudos de ecotoxicologia e modelagem de riscos ambientais.

Figura 2 - Estrutura geral das moléculas de fenilureia e representações dos radicais (grupos R)



Fonte: Autor.

As fenilureias destacam-se como um marco na evolução dos herbicidas sistêmicos, surgindo durante a revolução química agrícola de meados do século XX (Thomas, 2009). Esse período foi caracterizado por esforços concentrados para aumentar a produtividade agrícola por meio do desenvolvimento e aplicação de tecnologias químicas inovadoras. A introdução das fenilureias representou um avanço significativo no controle seletivo de ervas daninhas, contrastando com os herbicidas não seletivos utilizados anteriormente (Liu, 2010; Thomas, 2009). Sua capacidade de eliminar ervas daninhas específicas sem causar danos às culturas agrícolas foi uma resposta crucial às crescentes demandas da agricultura no período pós-guerra, em um contexto de necessidade de maximização da produção alimentar (Liu, 2010).

A eficácia das fenilureias é explicada por sua estabilidade estrutural, aliada a características químicas específicas que garantem sua durabilidade e eficiência no ambiente (Badawi, 2009; Pepich *et al.*, 2005). Uma característica central é o grupo ureia, reconhecido por sua resistência à hidrólise e à degradação química e biológica, mesmo sob condições ambientais adversas (Kissel; Cabrera; Ferguson, 1988; Li *et al.*, 2012; Moynihan; Wang, 1987; Qian *et al.*, 2013). Paralelamente, o anel fenílico, um componente fundamental dessas moléculas, apresenta alta estabilidade frente a fatores ambientais como luz solar, umidade e ação microbiológica (Dehghanian *et al.*, 2022; Kumar *et al.*, 2023; Lattanzio, 2013; Pratyusha,

2022). Substituições no anel fenil, como átomos de cloro e bromo ou grupos funcionais como metoxi, metil, trifluorometil e 2-propil, ampliam a versatilidade das fenilureias, modulando propriedades como hidrofobicidade e reatividade química (Karasali; Maragou, 2016).

Outro atributo relevante das fenilureias é sua baixa volatilidade, que limita sua dissipação para a atmosfera e prolonga sua atividade herbicida no solo e na água (Lattanzio, 2013). Essa persistência ambiental, embora vantajosa para garantir eficácia prolongada, também levanta preocupações quanto a impactos em ecossistemas aquáticos e terrestres. No âmbito bioquímico, o mecanismo de ação das fenilureias baseia-se na inibição do fotossistema II, um componente essencial do aparato fotossintético das plantas (Lattanzio, 2013). Ao interromper a cadeia de transporte de elétrons fotossintéticos, esses compostos impedem a conversão de energia luminosa em energia química, resultando na morte seletiva das ervas daninhas sem afetar diretamente as culturas protegidas.

Desde a sua introdução, diversas fenilureias foram desenvolvidas, cada uma com aplicações específicas na agricultura e no manejo de áreas não cultivadas. O diuron, por exemplo, tem sido amplamente utilizado no controle de ervas daninhas em cultivos como cana-de-açúcar e em áreas de cítricos, devido à sua eficácia em suprimir uma ampla gama de plantas invasoras (Barrett; Jaward, 2012; Giacomazzi; Cochet, 2004a; Liu, 2014). O isoproturon, por sua vez, tornou-se indispensável no manejo de ervas daninhas em cereais como trigo e cevada, devido à sua alta seletividade e eficiência nessas culturas (Chhokar; Malik, 2002; Gupta, 2014; Liang; Lu; Yang, 2012; Walker; Austin, 2004). Outros compostos, como buturon, monuron e linuron, têm encontrado aplicações variadas, desde o manejo de pomares até o controle de ervas daninhas em vegetais (Gupta, 2017; Lewis *et al.*, 2016a; Shukla; Devine, 2008). A Tabela 1 apresenta uma visão geral dessas e de outras fenilureias, destacando sua adaptabilidade e importância no manejo de plantas daninhas em diferentes cenários agrícolas e não agrícolas.

Além das aplicações agrícolas, as fenilureias são empregadas em áreas não cultivadas, como o manejo de gramados e o controle de ervas daninhas aquáticas, demonstrando sua versatilidade. No entanto, seu uso deve ser acompanhado de avaliações criteriosas quanto ao impacto ambiental, segurança para organismos não-alvo e potencial de desenvolvimento de resistência em populações de ervas daninhas. Esses fatores são essenciais para garantir a sustentabilidade do uso desses compostos no longo prazo.

As fenilureias representam mais do que uma inovação química; elas simbolizam a interação dinâmica entre a ciência química, as práticas agrícolas modernas e a conscientização ambiental. O desenvolvimento e a aplicação desses compostos refletem a engenhosidade humana na solução de desafios agrícolas, ao mesmo tempo em que ressaltam a necessidade de

equilibrar a produtividade agrícola com a sustentabilidade ecológica. Como tal, as fenilureias continuam sendo uma área de estudo de relevância crucial, impulsionando avanços na química agrícola e contribuindo para o manejo sustentável de recursos naturais em um contexto de crescente pressão sobre os sistemas produtivos globais.

Tabela 1 - Tabela abrangente de herbicidas de fenilureia

Herbicida	Nome Comercial	Usos primários	Nomenclatura IUPAC	Ref.
Buturon	Lorox, Afalon;	Cereais, como trigo e cevada;	3-(4-butilfenil)-1,1-dimetilureia	(National Center for Biotechnology Information, 2023a)
Clorobromuron	Maloran, Lindane, Murdin;	Milho, soja, trigo, áreas não cultivadas;	3-(4-clorobromofenil)-1-metoxi-1-metilureia	(National Center for Biotechnology Information, 2023b)
Dietil-etil	DEET;	Soja, milho, algodão, áreas não agrícolas;	3,4-dietil-1,2,3-tiadiazolidina-2,4-diona	(National Center for Biotechnology Information, 2023c)
Diuron	Karmex;	Controle de ervas daninhas de folhas largas, gramíneas, e ervas daninhas aquáticas;	N'-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilureia	(National Center for Biotechnology Information, 2023d; US EPA, 1983)
Fenuron	Diphenyl;	Algodão, batata, vegetais;	1,1-dimetil-3-fenilureia	(National Center for Biotechnology Information, 2023e)
Fluometuron	Cotoran;	Algodão;	N-(4-(metilsulfonil)fenil)-N'-[2-(trifluorometil)fenil]ureia	(National Center for Biotechnology Information, 2023f; US EPA, 2005)
Isoproturon	Arelon, Tolkan;	Trigo, cevada, aveia, culturas hortícolas, áreas não agrícolas;	3-(4-isopropilfenil)-1,1-dimetilureia	(National Center for Biotechnology Information, 2023g; US EPA, 2010)
Linuron	Lorox, Afalon;	Batatas, cenouras, ervilhas;	N'-(3,4-diclorofenil)-N-metoxi-N-metilureia	(Epa e of Pesticide Programs, 1995; National Center for Biotechnology Information, 2023h)
Metabenzotiazuron	Tribunil, Benzuron;	Cana-de-açúcar;	N'-(1,3-tiazol-2-il)-N,N-dimetilureia	(ECHA, 2023a; National Center for Biotechnology Information, 2023i)
Metobromuron	Monocil, Metobromurol;	Milho, cana-de-açúcar, áreas não cultivadas;	3-(4-bromo-3-clorofenil)-1-metoxi-1-metilureia	(National Center for Biotechnology Information, 2023j)
Monolinuron	Linurex;	Milho, cana-de-açúcar;	N'-(4-clorofenil)-N,N-dimetilureia	(ECHA, 2023b; National Center for Biotechnology Information, 2023k)

Monuron	Telvar, Penturon, Monsaron;	Algodão, cana-de-açúcar;	N'-(4-clorofenil)-N,N-dimetilureia	(ECHA, 2023c; IARC MONOGRAPHS, 1976) (LEWIS et al., 2016b; National Center for Biotechnology Information, 2023]) (National Center for Biotechnology Information, 2023l; US EPA, 2008) (EPA; Risk Information System Division, 2025; National Center for Biotechnology Information, 2023m)
Neburon	Neburex;	Trigo, cevada, aveia,;	N'-(1-etilpropil)-N-metilureia	
Siduron	Tupersan;	Gramíneas, áreas não cultivadas;	N-(1-metilpropil)-3-(fenilsulfonil)ureia	
Tebuthiuron	Spike, Tebusan.	Esterilizante de solo, em áreas não cultivadas.	1-(5-terc-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)ureia	

Fonte: Autor.

4.6 IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS E DE SAÚDE

A acumulação de fenilureias no ambiente acarreta diversas implicações ecológicas significativas (Giacomazzi; Cochet, 2004b). Concentrações elevadas desses compostos em sistemas de solo e água podem provocar impactos adversos em organismos não-alvo, como insetos benéficos, microrganismos do solo e espécies aquáticas (Azab; Kebeish; Hegazy, 2018; Jiang *et al.*, 2018; Marlatt; Martyniuk, 2017; Yan *et al.*, 2018). Esses efeitos podem levar à perturbação dos equilíbrios ecológicos e, consequentemente, à redução da biodiversidade em ecossistemas afetados. Além disso, a persistência prolongada das fenilureias no ambiente tem o potencial de desencadear consequências indesejadas, incluindo o surgimento de populações de ervas daninhas resistentes a herbicidas e alterações na composição química e biológica do solo (Azab; Kebeish; Hegazy, 2018; Busi *et al.*, 2018; Kazimierz Adamczewski, 2023; Yan *et al.*, 2018).

Embora a elevada estabilidade química das fenilureias seja um fator determinante para sua eficácia como herbicidas, essa característica também representa um desafio significativo para a sustentabilidade e a gestão ambiental. A resistência desses compostos aos processos naturais de degradação resulta em sua acumulação prolongada nos ecossistemas, aumentando o risco de impactos negativos tanto na saúde ecológica quanto nas práticas agrícolas. Dessa forma, a utilização e o manejo de fenilureias demandam estratégias mais eficazes para minimizar sua persistência ambiental e mitigar os danos associados ao seu uso contínuo.

Neste sentido, o desenvolvimento de métodos de mitigação requer uma compreensão do impacto ambiental das fenilureias. Um dos principais problemas relacionados as fenilureias é sua toxicidade para a vida aquática (Marlatt; Martyniuk, 2017). Mesmo em pequenas quantidades, essas substâncias têm o potencial de impactar negativamente uma variedade de espécies marinhas, como peixes, anfíbios e diferentes invertebrados (Barbieri *et al.*, 2021; Gallo, 2018; Maharaj *et al.*, 2020; Qian *et al.*, 2017b). Elas causam toxicidade rápida a essas espécies e podem ter efeitos mais significativos no crescimento, reprodução e taxas de sobrevivência. As fenilureias, por exemplo, podem perturbar os sistemas hormonais ou reprodutivos das espécies aquáticas, resultando em diminuição da fertilidade ou desenvolvimento defeituoso (Maharaj *et al.*, 2020), o que leva à redução das taxas de eclosão ou a ciclos de desova perturbados em peixes ou à deformação da prole em anfíbios.

Além disso, a bioacumulação e a biomagnificação das fenilureias constituem um problema ambiental grave com efeitos de longo alcance nas espécies aquáticas dependentes, na vida selvagem e na saúde humana (Böttcher; Schroll, 2007; Grollier *et al.*, 1997a). Devido à estabilidade inata dessas substâncias e à solubilidade em gordura, elas persistem no ambiente e depois se integram aos sistemas biológicos, acumulando-se nos tecidos dos seres vivos (Branquart, 1995). Esse acúmulo não é estático; as concentrações de fenilureia aumentam quando essas criaturas entram na cadeia alimentar, um fenômeno conhecido como biomagnificação (Chormare; Kumar, 2022a; Miller; Hamann; Kroon, 2020)

Igualmente alarmantes são as consequências para a saúde humana. Pessoas que vivem em áreas onde peixes e animais selvagens são as principais fontes de alimento têm maior probabilidade de consumir fenilureias por meio de alimentos (Grollier *et al.*, 1997b). Essas substâncias podem se acumular em tecidos humanos e ter efeitos prejudiciais à saúde. A exposição à fenilureia por um longo período tem sido associada a sérios danos aos órgãos, especialmente ao fígado e aos rins, desequilíbrios hormonais e possíveis efeitos cancerígenos (Chormare; Kumar, 2022b; Nagy *et al.*, 2019; Paul *et al.*, 2022b; Shkoor *et al.*, 2023). Esses riscos à saúde enfatizam a necessidade de recomendações de saúde pública para reduzir os riscos de exposição e monitorar de perto as quantidades de fenilureia em fontes alimentares. Trabalhadores agrícolas, frequentemente em contato direto com esses herbicidas, correm maior risco, especialmente durante as operações. A exposição dérmica, onde o produto químico entra em contato com a pele, é comum em tais cenários. A inalação de aerossóis ou poeira durante a aplicação também representa um risco significativo.

Além disso, a população em geral não é imune a esses riscos. A contaminação de fontes de água e suprimentos de alimentos pode levar à ingestão desses produtos químicos, ressaltando a importância de medidas regulatórias rigorosas e sistemas de monitoramento para garantir a segurança pública. Na vanguarda dessas preocupações está a toxicidade de certas fenilureias. Portanto, criar sensores eletroquímicos é de importância tecnológica e uma parte vital de nossa tentativa maior de atingir um equilíbrio entre saúde pública, preservação ambiental e produção agrícola.

4.7 PRINCÍPIOS DE DETECÇÃO ELETROQUÍMICA NO CONTEXTO DAS FENILUREIAS

A detecção eletroquímica é baseada na interação complexa de medição elétrica e química, particularmente na análise de moléculas orgânicas como fenilureias (Cao; Long, 2018; Grall *et al.*, 2021; Zambrano-Intriago *et al.*, 2021). Uma técnica altamente valorizada por sua sensibilidade, especificidade e versatilidade, ela interpreta as interações redox complexas entre moléculas e elétrons na interface do eletrodo. Essas interações químicas são convertidas em sinais elétricos observáveis (Grall *et al.*, 2021).

No caso das fenilureias, esse processo redox é governado pelas características eletroquímicas inerentes do composto. Por exemplo, a estrutura química, particularmente os grupos funcionais e seu arranjo elétrico, determina a facilidade com que a molécula transfere elétrons (Li *et al.*, 2022). Fatores como o material do eletrodo, o potencial aplicado e os parâmetros físico-químicos da solução, como pH e força iônica, impactam a cinética desse processo (Zambrano-Intriago *et al.*, 2021). A mudança nas propriedades elétricas do eletrodo causada pela reação redox é importante para a detecção eletroquímica. Os elétrons viajam conforme a molécula de fenilureia oxida ou reduz, fazendo com que uma corrente flua através do eletrodo. Ao usar potenciais diferentes, métodos eletroquímicos mais sofisticados, como voltametria de pulso diferencial e voltametria cíclica, permitem uma investigação mais completa do comportamento redox das fenilureias.

A voltametria cíclica (CV) é um método eletroanalítico fundamental que fornece informações valiosas sobre as propriedades redox dos analitos (Heinze, 1984). Em CV, o potencial no eletrodo de trabalho é varrido linearmente para frente e para trás entre dois valores definidos (Sinha *et al.*, 2018). À medida que o potencial varre, ele induz reações redox do analito na superfície do eletrodo, resultando em um fluxo de corrente. O gráfico de potencial de corrente resultante, conhecido como voltamograma, é característico do comportamento eletroquímico do analito. A Voltametria de Pulso Diferencial (DPV), por outro lado, oferece sensibilidade aprimorada e é particularmente adequada para detecção em nível de traço. Na DPV, uma série de pulsos de potencial é sobreposta em uma varredura de potencial linear. A corrente é medida logo antes e no final de cada pulso, e a diferença nessas correntes é plotada em relação ao potencial. Essa técnica reduz a corrente de fundo e aumenta a corrente faradaica, levando a melhor resolução e maior sensibilidade do que outros métodos voltamétricos. A DPV é particularmente vantajosa

ao lidar com matrizes complexas onde fenilureias precisam ser detectadas em baixas concentrações em meio a várias substâncias interferentes. A sensibilidade aprimorada da DPV a torna um método preferido para monitoramento ambiental e análise de segurança alimentar, onde fenilureias estão frequentemente presentes em quantidades vestigiais.

A voltametria de onda quadrada (SWV) é outra técnica avançada e poderosa em química eletroanalítica, particularmente eficaz para detectar e quantificar compostos orgânicos como fenilureias (Osteryoung; Osteryoung, 1985). É conhecido por sua alta sensibilidade, tempo de análise rápido e resolução aprimorada, tornando-o uma excelente ferramenta para detecção de nível de traço em matrizes complexas. Em SWV, o potencial no eletrodo de trabalho é modulado usando uma forma de onda quadrada sobreposta a um potencial de escada (Osteryoung; Osteryoung, 1985). Esta forma de onda compreende uma série de passos de potencial de ida e de volta. O potencial é escalonado para um novo valor durante cada ciclo, seguido por um pulso de onda quadrada. A corrente é medida no final do pulso de ida e de volta, e a diferença entre essas correntes é plotada contra o potencial. Esta técnica de medir a diferença nas correntes ajuda a cancelar as contribuições de fundo ou capacitivas, aumentando significativamente a sensibilidade e a seletividade da medição (Osteryoung; Osteryoung, 1985).

Além disso, SWV é vantajoso em termos de velocidade de análise. A rápida modulação de potencial em SWV permite taxas de varredura mais rápidas em comparação a outros métodos voltamétricos (Osteryoung; Osteryoung, 1985). Essa vantagem leva a tempo de análise mais rápidos, tornando a técnica adequada para triagem de alto rendimento ou que exigem resultados rápidos.

4.8 TIPOS DE ELETRODOS USADOS NA DETECÇÃO DE FENILUREIAS

A seleção de materiais de eletrodos é muito importante na eletroquímica, com cada material oferecendo vantagens e limitações distintas com base em suas propriedades químicas e físicas inerentes (Cirocka; Zarzeczańska; Wcisło, 2021; Heard; Lennox, 2020; Seaton; Heien, 2021; Shida; Zhou; Inagi, 2019; Tan; Pumera, 2019). Essa escolha é crucial ao detectar compostos específicos, como fenilureias, onde a sensibilidade, seletividade e estabilidade do eletrodo desempenham um papel significativo no resultado analítico.

Os eletrodos de carbono vítreo, conhecidos por suas amplas janelas de potencial e baixas correntes de fundo, são essenciais na eletroquímica devido à sua natureza inerte

e versátil (Dhanjai *et al.*, 2018; Kamau, 1988; Linden; Van der; Dieker, 1980; Rana; Baig; Saleh, 2019). Esta característica os torna altamente resistentes à corrosão e à incrustação, o que é particularmente benéfico quando se trabalha com matrizes complexas, como amostras ambientais ou fluidos biológicos (Dhanjai *et al.*, 2018). Além disso, uma superfície lisa permite modificação uniforme, como a deposição de nanopartículas ou filmes de polímero, aumentando suas capacidades analíticas para detecção de fenilureia.

Os eletrodos de platina (PtE) são valorizados por suas excelentes propriedades catalíticas, facilitando reações eficientes de transferência de elétrons (Ivanov *et al.*, 2021; Klope *et al.*, 2011; Oliveira *et al.*, 2020; Weremfo *et al.*, 2017). Sua alta condutividade e reatividade de superfície os tornam adequados para reações redox envolvendo fenilureias. No entanto, esses eletrodos podem ser propensos a incrustações de superfície, especialmente na presença de compostos orgânicos ou materiais biológicos, o que pode exigir limpeza frequente ou regeneração da superfície do eletrodo para desempenho consistente (Klope *et al.*, 2011).

Os eletrodos de ouro (*Gold Electrodes* - GE) são particularmente interessantes devido à sua afinidade por compostos contendo enxofre (Ramos; Medlin; Holewinski, 2023). Esta propriedade permite a formação de monocamadas automontadas na superfície do eletrodo, criando interfaces de detecção altamente específicas. A química do tiol-ouro é frequentemente explorada para adaptar a superfície do eletrodo para maior seletividade em relação a muitos compostos, tornando os eletrodos de ouro valiosos para aplicações de detecção específicas (Sánchez-Obrero *et al.*, 2022). Além desses materiais tradicionais, uma variedade de outros materiais de eletrodos também ganharam atenção nos últimos anos, como eletrodos de pasta de carbono (*Carbon Paste Electrode*, CPE) (Afsharara *et al.*, 2023b; Mostafiz *et al.*, 2021; Soni *et al.*, 2021; Tajik *et al.*, 2020), eletrodos de grafite de lápis (*Pencil Graphite Electrode*, PGE) (Srinivas; Senthil Kumar, 2023; Tasić *et al.*, 2021; Vaněčková *et al.*, 2024), eletrodos de diamante dopados com boro (*Boron Doped Diamond Electrode*, BDDE) (Einaga, 2022; Hrdlička *et al.*, 2023; Kramplová *et al.*, 2023; Read; Macpherson, 2016), eletrodos serigrafados (*Screen Printed Electrode*, SPE) (Choudhari *et al.*, 2023; Kelišková *et al.*, 2023; Manikandan; Yoon; Chang, 2023; Negahdary *et al.*, 2023b; Paimard; Ghasali; Baeza, 2023; Rubino; Queirós, 2023; Silva *et al.*, 2023b), e microeletrodos de fibra de carbono (*Carbon Fiber Microelectrode*, CFMEs) (Li, Donghao *et al.*, 2023; Manoj *et al.*, 2023; Michalkiewicz *et al.*, 2024; Nudurupati *et al.*, 2023).

A escolha do material do eletrodo e sua subsequente modificação é uma decisão estratégica no projeto de sensores eletroquímicos. Cada material traz vantagens específicas que podem ser alavancadas dependendo dos requisitos analíticos, como a sensibilidade, seletividade e estabilidade desejadas. Para detecção de fenilureias, isso geralmente envolve uma compensação entre a reatividade do eletrodo, resistência à incrustação e facilidade de modificação. A evolução contínua dos materiais do eletrodo e das técnicas de modificação de superfície é uma prova da natureza dinâmica deste campo, refletindo a busca contínua por métodos de detecção mais eficientes, sensíveis e seletivos em análise eletroquímica.

5 AVANÇOS RECENTES NA DETECÇÃO ELETROQUÍMICA DE FENILUREIAS

A Tabela 2 oferece uma visão abrangente do campo em constante evolução dos sensores eletroquímicos, com foco na detecção de fenilureias. As abordagens descritas destacam o panorama diversificado da pesquisa contemporânea, onde a utilização de CPE e nanotubos de carbono (*Carbon Nanotubes* - CNTs) representa apenas um ponto de partida. Os avanços tecnológicos vão além, incorporando a integração desses materiais com modificadores avançados para desenvolver sistemas híbridos que oferecem elevada precisão na detecção de uma ampla gama de fenilureias.

Esses sensores eletroquímicos são frequentemente funcionalizados com materiais inovadores, como zeólitas, derivados de grafeno, nanopartículas metálicas (por exemplo, PtNPs) (Figueiredo-Filho; Sartori; Fatibello-Filho, 2015) e estruturas metal-orgânicas (*Metal Organic Frameworks* - MOFs), como NH₂-rGO@AuNGs (He *et al.*, 2023). A incorporação desses modificadores aumenta significativamente a área de superfície ativa dos eletrodos, além de criar locais de interação específicos para os analitos, melhorando substancialmente a sensibilidade e a seletividade dos dispositivos.

Conforme mencionado anteriormente, os métodos analíticos amplamente empregados na detecção de compostos incluem técnicas como SWV, DPV e CV. Os limites de detecção (LOD) alcançados variam de níveis nanomolares a milimolares, dependendo da configuração utilizada, sendo ajustados para atender aos requisitos específicos de sensibilidade em diferentes aplicações. Um exemplo notável é o eletrodo GCE modificado com Nafion e nanopartículas de ouro (AuNPs), que demonstra um LOD extremamente baixos de $4,1 \times 10^{-13}$ M para o herbicida diuron (Qin *et al.*, 2020). Essa

configuração é capaz de detectar concentrações ínfimas em matrizes complexas, como suco de pêra e chá, destacando sua eficiência em análises de alta precisão.

Os analitos, como linuron e diuron, destacam-se pelos impactos ambientais e riscos à saúde associados ao seu uso agrícola extensivo. Sensores eletroquímicos têm sido amplamente aplicados na análise de diversas matrizes, desde água e solo até sistemas mais complexos, como suco de uva e vegetais, demonstrando sua adaptabilidade a diferentes tipos de amostras. Comparações entre configurações evidenciam o papel fundamental do material do eletrodo e de suas modificações na obtenção de alta sensibilidade e seletividade.

Por exemplo, nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), reconhecidos por sua elevada condutividade elétrica e ampla área de superfície específica, são utilizados em combinações avançadas, como MWCNTs/ZnO (Prabhu *et al.*, 2022) e MWCNT-COOH-MIP (Wong *et al.*, 2015), resultando em aumentos expressivos na sensibilidade. Para matrizes mais complexas, modificações sofisticadas, como PtNPs/CS (Morawski *et al.*, 2020b) e Co₁Zn_{0,5}-P/CoO/ZnO (Karuppusamy *et al.*, 2023), têm sido empregadas com sucesso, permitindo a detecção simultânea de múltiplos analitos. Essa capacidade é essencial para o monitoramento ambiental integrado e abrangente, assegurando análises precisas mesmo em sistemas altamente heterogêneos.

Além disso, integrar materiais inovadores como grafeno, nanopartículas metálicas e MOFs aos eletrodos marca um passo progressivo em direção ao desenvolvimento de sensores eletroquímicos sofisticados, sensíveis e seletivos. Esses sensores podem operar em ambientes diversos e desafiadores, cruciais para monitorar poluentes e garantir a segurança ambiental e a conformidade com a saúde pública. Assim, a exploração de arquiteturas de eletrodos muda o emprego de materiais de composição simples como nanotubos de carbono para configurações mais complexas que integram nanopartículas de platina, óxidos metálicos, grafeno e polímeros molecularmente impressos (*Molecularly Imprinted Polymers* - MIPs)

Tabela 2 - Exemplos de literatura sobre desenvolvimentos de sensores eletroquímicos para detecção de fenilureias

Material do eletrodo	Modificação	Método de detecção	Nível de detecção (nmol L ⁻¹)	Analito	Aplicação	Ref.
CPE	SG ^a	SWV	3,94	Linuron	Amostras de solo	(Prabhu, Malode e Shetti, 2021)
CPE	Zeólita ^b	SWV	22,57	Linuron	Água da torneira e destilada	(Siara <i>et al.</i> , 2015)
CPE	g-C ₃ N ₄ -CTAB ^c	CV	24,7	Linuron	Amostras de água e solo	(Ilager <i>et al.</i> , 2022)
BDDE	PtNPs ^d	DPV	180,0	Linuron	Amostras naturais de água	(Figueiredo-Filho, Sartori e Fatibello-Filho, 2015)
GCE	PtNPs-DHP ^e	SWV	0,61	Linuron	Amostras de água ambiental	(Marreto <i>et al.</i> , 2015)
CPE	MWCNTs/ZnO ^f	SWV	5,83	Linuron	Amostras de solo e água	(Prabhu <i>et al.</i> , 2022)
PGE	CoPC-PGE ^g	DPV	Monolinuron 370,0; Linuron 580,0	Linuron/monolinuron	Água da torneira	(Buleandra <i>et al.</i> , 2019)
SPE	rGO-AuNP ^h	LSV	536,0	Diuron	Águas naturais	(Shams <i>et al.</i> , 2016)
GCE	CuO/WON ⁱ	DPV	5,50	Diuron	Amostras de suco de uva, suco de laranja, água da torneira e água do rio	(Velmurugan <i>et al.</i> , 2023)
CPE	MWCNT-COOH-MIP ^j	SWV	9,0	Diuron	Amostras de água do rio	(Wong <i>et al.</i> , 2015)
PGE	Polímero de p-fenilenodiamina ^k	DPV	430,0	Diuron	Amostras de água	(Öndeş e Soysal, 2019)
GCE	rGO-AuNPs/Nafion ^l	^Δ DPV	0,30	Diuron	Suco de laranja, mineral, água da torneira, amostra de chá	(Zarei e Khodadadi, 2017)
GCE	CMO NPs/f-BN ^m	DPV	13,0	Diuron	Amostras de água	(Jeyaraman <i>et al.</i> , 2023)
GCE	Nafion/AuNPs ⁿ	DPV	0,00041	Diuron	Suco de pêra, água de chá, água mineral	(Qin <i>et al.</i> , 2020)
CPE	NC ^o	SWV	350,0	Diuron	Amostras de solo enriquecido	(Serge <i>et al.</i> , 2021)
GCE	SiO ₂ @AuNPs ^p	DPV	51,90	Diuron	Amostras vegetais complexas	(Sun <i>et al.</i> , 2018)
CPE	Ta-WO ₃ ^q	SWV	5,20	Diuron	Amostras de solo e água	(Shanbhag, Pai, <i>et al.</i> , 2023)
CFME	p-NiTSPe ^r	SWV	8030,0	Diuron	Formulação comercializada de diuron	(Mbokou Foukmeniok <i>et al.</i> , 2022)
GCE	CoZn-P/CoO/ZnO ^s	DPV	Diuron 4,04 individual/ 2,52 simultâneo (Carbofuran)	Diuron	Água do rio, água de arrozal, arroz, batata	(Karuppusamy <i>et al.</i> , 2023)
GCE	MWCNT-COOH ^t	DPV	2620,0	Diuron	Amostras de água do mar	(Morita <i>et al.</i> , 2019)

GCE	Sa(DODAB)/poli(ARS) ^u	DPV	480,0	Diuron	Água da torneira, água de nascente, água do lago	(Deffo <i>et al.</i> , 2022)
PGE	Bi ₂ O ₃ ^v	CV	0,60	Diuron	Amostra de tomate	(Annu <i>et al.</i> , 2020)
CPE	GOSFeH ^x	DPV	4,96	Diuron	Água da torneira	(Maraldi e Carmo, do, 2023)
GCE	MIP/NIP ^y	DPV	5800,0	Diuron	-	(Fernández-Cori <i>et al.</i> , 2015)
GCE	COFs@GCNTs ^z	DPV	80,0	Diuron	Amostras de tomate e pepino	(Li, Dongdong <i>et al.</i> , 2023)
GCE	NH ₂ -rGO@AuNGs ^{aa}	DPV	18,4	Diuron	Amostra de folhas de algodão	(He <i>et al.</i> , 2023)
GCE	PtNPs/CS ^{ab}	AdDPV	33,9 Isoproturon; 85,8 Diuron	Diuron /isoproturon	Amostras de água do rio	(Morawski <i>et al.</i> , 2020b)
PSS	PPy-MWCNT ^{ac}	SWV	260,0	Diuron	-	(Araújo, de e Simões, 2018)
SPE	Cabeça de grafeno ^{ad}	SWV	96,9	Isoproturon	Amostras de água, solo e vegetais	(Noyrod <i>et al.</i> , 2014a)
GCE	GO-MWCNTs-COOH ^{ac}	SWV	100,0	Isoproturon	Amostras de vegetais (tomates e alface) e uma amostra de água (água de arrozal)	(Zhou <i>et al.</i> , 2020a)
GCE	MIP ^{af}	SWV	2,42	Isoproturon	Amostras de água	(Sadriu <i>et al.</i> , 2020a)
GCE	Nafion ^{ag}	SWV	30,0	Isoproturon	Tomate, alface e água de arrozal	(Long <i>et al.</i> , 2020a)
GCE	Negro de Acetileno ^{ah}	DPV	96,0	Isoproturon	Amostras de tomate e água	(Liu, R. <i>et al.</i> , 2022a)
GCE	Au@HKUST-1@MIP ^{ai}	DPV	0,45	Isoproturon	Amostras de água	(Liu, X. <i>et al.</i> , 2022a)
CPE	GC-NTC-CuO ^{aj}	CV	0,485	Isoproturon	Amostras de água	(Amra <i>et al.</i> , 2020a)
GCE	PMMA/M(FexOy) ^{al}	SWV	65,0	Isoproturon	-	(Mehtab <i>et al.</i> , 2022a)
GCE	NiO/V ₂ O ₅ /Rgo ^{am}	DPV	9,0	Isoproturon	Pepino, quiabo e espinafre	(Buledi <i>et al.</i> , 2023a)
GCE	Eletro-oligomerização ^{an}	SWV	-	Isoproturon	Amostras de água de nascente	(Nasir <i>et al.</i> , 2020)
GCE	GCNTs@SP-Li ^{ao}	DPV	165,3	Isoproturon	Água do rio e água da torneira	(Li, D. <i>et al.</i> , 2022)
GCE	MIL-101(Cr) ^{ap}	SWV	15,0	Isoproturon	Solo e água do rio	(Pinar <i>et al.</i> , 2023)
CPE	EA ^{aq}	SWV	80,5	Monuron	Amostras de água	(BOUHIDEL; ABDOL; BOUHIDEL, 2019)

Fonte: Autor.

Legenda:

^a Eletrodo de pasta de carbono modificado por gel de sílica;

^b Eletrodo de pasta de carbono modificado com zeólita;

^c Eletrodo de pasta de carbono modificado com nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (g-C₃N₄-CTAB/CPE);

- ^d Eletrodo de diamante dopado com boro modificado com nanopartículas de platina;
- ^e Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de platina incorporadas em um filme de fosfato de dihexadecil;
- ^f Eletrodo de pasta de carbono modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) e nanopartículas de óxido de zinco (ZnO);
- ^g Eletrodo de grafite de lápis pré-tratado eletroquimicamente;
- ^h Eletrodo impresso em tela modificado com óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de ouro (rGO–AuNP);
- ⁱ Óxinitreto de tungstênio heteroestruturado (WON) combinado com uma estrutura de óxido de cobre (CuO) em formato de flor;
- ^j Polímero molecularmente impresso (MIP) combinado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com grupos carboxila (MWCNTs-COOH);
- ^k Eletrodos de grafite de lápis modificados por eletropolimerização de polímero de p-fenilenodiamina impresso com diuron;
- ^l Eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido, nanopartículas de ouro e Nafion;
- ^m Eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de metal espínlio misto [óxidos de cobalto e manganês (CMO NPs)] e nitreto de boro funcionalizado (f-BN);
- ⁿ Eletrodo de carbono vítreo modificado com membrana de Nafion, nanopartículas de ouro e óxido de grafeno reduzido;
- ^o Eletrodo de pasta de carbono modificado com nanocelulose cristalina (NC);
- ^p Esferas de dióxido de silício funcionalizadas com nanopartículas de ouro de 6 nm (SiO₂@AuNPs);
- ^q Eletrodo de pasta de carbono modificado com óxido de tungstênio dopado com tântalo;
- ^r Microeletrodo de fibra de carbono modificado com ftalocianina de níquel(II) tetrasulfonada (p-NiTSPc);
- ^s Estrutura núcleo-casca de fosfeto de cobalto-zinco sobre óxidos de cobalto e zinco;
- ^t Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com ácido carboxílico;
- ^u Argila do tipo esmectita Sa(Na) funcionalizada com íons dimetiliodioctadecilamônio (DODAB) e polímero de vermelho de alizarina S (poly[ARS]);
- ^v Eletrodo de grafite de lápis modificado com óxido de bismuto;
- ^x Eletrodo de pasta de óxido de grafeno modificado com octa(aminopropil)silsesquioxano e nanopartículas de azul da Prússia;
- ^y Polímeros molecularmente impressos (MIP) e não impressos (NIP) aplicados em eletrodos de carbono vítreo;
- ^z Esferas de estruturas orgânicas covalentes porosas (COFs) combinadas com nanotubos de carbono de paredes múltiplas grafitizados (GCNTs);
- ^{aa} Polímero molecularmente impresso (MIPEC) combinado com nanocápsulas de ouro (AuNGs) e nanosheets de óxido de grafeno reduzido funcionalizados com amino (NH₂-rGO);
- ^{ab} Nanopartículas à base de platina e quitosana;
- ^{ac} Polipirrol (PPy) com nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados aplicados em um suporte de poliestireno sulfonado (pss);
- ^{ad} Sensor impresso em tela modificado com base de grafeno;
- ^{ae} Nanotubos de carbono de paredes múltiplas carboxilados (MWCNTs-COOH) combinados com óxido de grafeno;
- ^{af} Filmes de polipirrol molecularmente impressos com isoproturon sintetizados eletroquimicamente sobre eletrodo de carbono vítreo;
- ^{ag} Eletrodo de carbono vítreo modificado com membrana de Nafion;
- ^{ah} Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de negro de acetileno;
- ^{ai} Polímero molecularmente impresso (MIP) encapsulando Au@HKUST (estrutura metal-orgânica conhecida como MOF da Universidade de Ciência e Tecnologia de Hong Kong) em eletrodo de carbono vítreo;
- ^{aj} Eletrodo de pasta de grafite modificado com nanotubos de carbono (NTCs) e nanopartículas de óxido de cobre (CuO) sintetizadas; **al**) Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanocompósito de polimetilmetacrilato/ferrita (PMMA/M(FexOy));
- ^{am} Nanocompósito de óxido de níquel, óxido de vanádio e óxido de grafeno reduzido (NiO/V₂O₅/rGO);

^{an} Voltametria de stripping com eletro-oligomerização em eletrodo de carbono vítreo;

^{ao} Nanotubos de carbono de paredes múltiplas grafitados combinados com nanopartículas de carbono Super P Li (GCNTs@SP-Li);

^{ap} Estruturas metal-orgânicas baseadas em cromo (MIL) do Instituto Lavoisier;

^{aq} Eletrodo de pasta de carbono pré-ativado.

CV: Voltametria cíclica;

^{Ad}DPV: Voltametria de pulso diferencial adsortiva;

DPV: Voltametria de pulso diferencial;

SWV: Voltametria de onda quadrada.

5.1 ELETRODOS DE CARBONO VÍTREO

De acordo com a literatura mais recente, os GCEs são ferramentas primárias para a identificação de fenilureias. Devido à ampla utilização de GCEs em pesquisas, diversos estudos têm explorado modificações que visam melhorar a estabilidade, seletividade e sensibilidade desses dispositivos (Tabela 2). Destaca-se o uso generalizado de nanopartículas metálicas, que aumentam a condutividade do eletrodo e promovem a transferência de elétrons. Um grupo de pesquisa (Marreto *et al.*, 2015), por exemplo, apresentaram um novo método altamente sensível para a detecção de linuron em amostras de água ambiental e amostras comerciais, utilizando um GCE modificado com nanopartículas de platina incorporadas em um filme de fosfato de dihexadecil (PtNPs-DHP/GCE) e voltametria de onda quadrada para a análise. O eletrodo modificado foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura, revelando nanopartículas de platina com diâmetros variando de 13 a 34 nm. As propriedades eletroquímicas do linuron foram investigadas por voltametria cíclica, onde se observou um pico anódico irreversível em um potencial de 1,2 V, em uma solução tampão de fosfato 0,1 mol L⁻¹ com pH 3,0. A relação entre a concentração de linuron e o sinal voltamétrico foi linear em uma faixa de concentração de 1,0 a 74,0 nmol L⁻¹, com um limite de detecção de apenas 0,61 nmol L⁻¹.

Adicionalmente, em uma outra pesquisa, realizada por Velmurugan *et al.* (2023), foi descrito o desenvolvimento de um sensor eletroquímico para detecção de diuron, utilizando as propriedades sinérgicas de heteroestruturas de óxido de cobre (CuO) e óxinitreto de tungstênio (WON). O sensor foi fabricado a partir de uma heteroestrutura entre o WON, com uma arquitetura em forma de flor, e o CuO, empregando o método de impregnação. Essa combinação inovadora de microfiores de CuO com nanoflocos de WON gravados resultou em maior estabilidade e transferência de carga rápida, o que melhorou significativamente a sensibilidade do sensor.

As heteroestruturas de CuO/WON foram submetidas a uma caracterização físico-química detalhada. O GCE modificado com CuO/WON apresentou uma ampla faixa de detecção para diuron, de 0,01 a 764,4 µmol L⁻¹. Além disso, o sensor demonstrou um limite de detecção reduzido, de 5,5 nmol L⁻¹, e uma sensibilidade de 0,445 µmol L⁻¹ µA⁻¹ cm⁻², calculada a partir da inclinação da curva de detecção de diuron. A aplicação prática do sensor foi validada com testes em diversas amostras reais, como suco de uva, suco de laranja, água de torneira e água de rio, todas fortificadas com diuron.

Além disso, o estudo apresentado na literatura (Zarei; Khodadadi, 2017) explorou o uso de um filme compósito de óxido de grafeno reduzido, nanopartículas de ouro e Nafion (rGO-AuNPs/Nafion) para modificar GCEs na detecção de diuron. Este trabalho destaca os benefícios sinérgicos proporcionados pela combinação de materiais condutores e nanopartículas metálicas, que melhoram significativamente a sensibilidade do eletrodo. Essa melhoria resulta em um limite de detecção consideravelmente reduzido, devido ao aprimoramento das características eletroquímicas dos materiais compósitos, demonstrando a eficiência do sensor em uma ampla gama de amostras reais.

Além das nanopartículas metálicas, polímeros condutores, polímeros molecularmente impressos, grafeno e nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados (MWCNTs) também têm sido amplamente utilizados como materiais de modificação. Enquanto a impressão molecular na superfície do eletrodo proporciona um alto grau de seletividade para compostos específicos de fenilureias, a incorporação de grafeno e MWCNTs melhora o desempenho analítico do eletrodo ao aumentar sua área de superfície e aprimorar sua reatividade elétrica frente às fenilureias. Avançando nessa inovação, um trabalho na área (Morita *et al.*, 2019) explora o uso de nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com grupos carboxila (MWCNT-COOH) para aumentar a sensibilidade de GCEs na detecção de diuron em água do mar. Por meio da otimização do processo de modificação do eletrodo para obter um filme mais homogêneo de MWCNT-COOH, o estudo alcança um aumento de sensibilidade dez vezes superior em comparação aos GCEs não modificados.

Por outro lado, Deffo *et al.* (2022) apresentam uma abordagem inovadora ao modificar GCEs com uma argila organofuncionalizada sintetizada a partir de argila do tipo esmectita intercalada com íons dimetildiocetadecilamônio e polímero de vermelho de alizarina. Este sensor eletroquímico, caracterizado por alta sensibilidade, estabilidade e reprodutibilidade, destaca o papel dos materiais de argila organofuncionalizada na melhoria das capacidades de detecção dos GCEs para diuron. A eficácia do sensor foi validada por sua aplicação bem-sucedida em amostras reais.

Para alcançar uma melhor seletividade, Fernández-Cori *et al.* (2015) apresentam um sensor nanoestruturado baseado em polímeros molecularmente impressos (MIPs) e nanotubos de carbono, projetado para aprimorar a detecção de diuron. Este sensor demonstra um aumento significativo na sensibilidade e especificidade para diuron, evidenciando como a integração de técnicas de impressão molecular com a

nanotecnologia pode elevar o desempenho de sensores voltados para o monitoramento ambiental.

Além disso, He *et al.* (2023) descrevem a criação de um sensor eletroquímico baseado em polímeros molecularmente impressos (MIPEC) para detecção de diuron, utilizando nanocápsulas de ouro (AuNGs) e óxido de grafeno reduzido funcionalizado com grupos amino (NH₂-rGO). Este sensor inovador aproveita a ampla área de superfície e a excelente condutividade proporcionadas pelo nanocompósito de NH₂-rGO e AuNGs, aliados a um sítio de reconhecimento específico criado por meio de eletropolimerização. Com um baixo limite de detecção e uma ampla faixa linear, o sensor quantifica eficazmente o diuron em amostras de desfolhantes de algodão, reforçando sua aplicabilidade no monitoramento ambiental. Essa abordagem ressalta a sinergia entre nanomateriais e impressão molecular no desenvolvimento de sensores de alta performance.

Uma abordagem incomum, mas promissora, é a eletro-oligomerização da superfície do eletrodo. Buledi *et al.* (2023a) apresentam uma nova técnica de detecção eletroquímica para melhorar a análise de isoproturon, baseada na voltametria de *stripping* com eletro-oligomerização, utilizando um eletrodo de carbono vítreo (GCE) modificado com filmes de sílica mesoporosa. O método se baseia em uma etapa de acúmulo potenciostático a +1,5 V vs. Ag/AgCl por 300 segundos, que resulta na formação de um filme oligomérico, posteriormente detectado por SWV de *stripping*. A inovação está na adição de uma membrana de sílica mesoporosa com nano canais orientados verticalmente ao eletrodo, o que melhora significativamente a sensibilidade, oferecendo uma resposta linear na faixa de concentração de 10 a 100 µmol L⁻¹.

Essa abordagem é particularmente vantajosa para análises em meios reais, devido às propriedades permeseletivas do revestimento nanoporoso, que excluem interferências e agentes de contaminação da superfície do eletrodo. Assim, destaca-se por ir além das técnicas convencionais de voltametria de acumulação e *stripping*, reforçando sua aplicabilidade em cenários complexos.

A modificação de GCEs permanece como uma abordagem fundamental na análise de fenilureias. Como visto, tais eletrodos têm sido o foco de inúmeras inovações, com modificações que aumentam significativamente sua sensibilidade, seletividade e estabilidade. Paralelamente, os SPEs têm emergido como alternativas promissoras, oferecendo versatilidade e facilidade de fabricação.

6 TÊNDENCIAS, DESAFIOS E PERSPECTIVA A FUTURO

É possível inferir várias tendências, identificar desafios e fazer algumas previsões fundamentadas sobre o futuro da pesquisa na detecção eletroquímica de fenilureias, com base nos avanços descritos nesta revisão. Os estudos apresentados demonstram a evolução dinâmica do design e da aplicação de sensores eletroquímicos, destacando os avanços notáveis em sensibilidade e seletividade, bem como a ampliação das áreas de aplicação, incluindo monitoramento ambiental, alimentar e clínico.

Torna-se evidente que o campo alcançou progressos substanciais na melhoria das propriedades de sensores eletroquímicos, particularmente por meio de modificações inovadoras em eletrodos de carbono vítreo aplicados na detecção de diuron. A integração de materiais avançados, como nanopartículas metálicas, polímeros condutores, polímeros molecularmente impressos, grafeno e nanotubos de carbono de paredes múltiplas, se mostra crucial para superar limitações anteriores de sensibilidade e seletividade.

Essas modificações não apenas enfrentam os desafios intrínsecos das matrizes complexas em que as fenilureias são geralmente encontradas, mas também aproveitam as propriedades eletroquímicas únicas dos materiais modificadores para melhorar o desempenho geral dos eletrodos. Uma projeção para o futuro da detecção de fenilureias e do sensoriamento eletroquímico como um todo, fica claro que ainda há muito a ser explorado. A busca contínua por sensores mais sensíveis, seletivos e robustos impulsiona a inovação no design de eletrodos e na ciência dos materiais. Com foco em abordar limitações atuais e explorar os efeitos sinérgicos de materiais compósitos, o campo está preparado para avanços significativos, que melhorarão ainda mais nossa capacidade de monitorar e mitigar os impactos das fenilureias no meio ambiente e na saúde pública.

Refinar sensores para detecção de fenilureias envolve enfrentar desafios fundamentais, como compreender as interações químicas entre essas substâncias e os eletrodos modificados. Para tornar os sensores mais sensíveis e seletivos, é essencial aprofundar o entendimento teórico e experimental dessas interações, explorando como as fenilureias se comportam em diferentes superfícies de eletrodo. Encontrar materiais ideais para esses sensores é outro grande desafio, pois metais nobres, frequentemente utilizados para melhorar o desempenho dos sensores, são caros e de disponibilidade limitada. Novas abordagens incluem a busca por materiais alternativos mais acessíveis ou métodos mais eficientes de reciclagem de metais preciosos.

O futuro da modificação de eletrodos para sensores eletroquímicos, particularmente na detecção de fenilureias, aponta para a integração de materiais específicos e de ponta, capazes de elevar as capacidades dos sensores a novos patamares. Materiais como grafeno, polímeros condutores, MOFs e metais nanoestruturados delineiam um roteiro para a criação de sensores com sensibilidade, seletividade e sustentabilidade ambiental sem precedentes.

A modificação de eletrodos de carbono vítreo (GCE) com nanopartículas bimetalicas surge como uma abordagem estratégica para elevar o desempenho da detecção eletroquímica. A combinação de metais não apenas modula a densidade de estados eletrônicos na interface eletrodo-eletrólito, mas também introduz vacâncias eletrônicas que favorecem a cinética dos processos de transferência de carga. Esse efeito pode ser explorado para minimizar sobrepotenciais, aumentar a corrente faradaica e viabilizar uma resposta analítica mais eficiente. Dessa forma, a incorporação desses nanomateriais abre caminho para sensores eletroquímicos mais seletivos e sensíveis, impulsionando o desenvolvimento de plataformas analíticas com aplicação expandida.

A funcionalização do GCE com nanopartículas de AgPt e AgAu, materiais até então não utilizados, apresenta um potencial promissor para a facilitação da eletroxidação de compostos do grupo das fenilureias. A modificação com esses nanomateriais pode conferir maior seletividade ao eletrodo, promovendo interações preferenciais com esses compostos e favorecendo a oxidação direta, reduzindo a interferência de espécies concomitantes. Esse efeito pode ser explicado pela composição química e pela distribuição eletrônica dos metais, que têm o potencial de modular a interação do analito com a superfície eletroativa, resultando em melhorias na eficiência analítica e na reprodutibilidade dos sensores eletroquímicos.

O suporte de sílica (SiO_2) tem sido cada vez mais explorado na estabilização e na dispersão de nanomateriais sobre a superfície dos eletrodos. Embora tradicionalmente não seja utilizado como substrato condutor, a incorporação de SiO_2 como suporte auxilia na imobilização homogênea das nanopartículas metálicas, garantindo maior estabilidade química e mecânica ao material modificado. Além disso, a funcionalização da sílica com grupos específicos pode aprimorar a ancoragem dos nanomateriais, prevenindo fenômenos de aglomeração e aumentando a reprodutibilidade das análises eletroquímicas. Sendo também um material de fácil acesso e baixo custo.

As investigações futuras devem focar na otimização dos métodos de deposição das nanopartículas, visando o controle preciso de sua morfologia e dispersão. Estudos de

espectroscopia de impedância eletroquímica, bem como técnicas de espectroscopia e microscopia de alta resolução, serão fundamentais para correlacionar as propriedades eletrônicas dos eletrodos modificados com sua atividade eletroquímica. A análise da impedância permitirá avaliar a resistência de transferência de carga e os processos interfaciais que ocorrem na superfície dos eletrodos modificados, fornecendo informações essenciais para o aprimoramento do desempenho sensor. Ademais, a incorporação de novos suportes híbridos, combinando materiais carbonáceos com SiO₂ funcionalizado, pode representar um avanço significativo na construção de sensores eletroquímicos de alta eficiência.

Em suma, a modificação de GCE com nanopartículas bimetálicas e sua ancoragem em suportes estruturados como SiO₂ abre novas possibilidades para o desenvolvimento de sensores mais seletivos e sensíveis. O contínuo aprimoramento desses sistemas permitirá avanços significativos na detecção de analitos de interesse ambiental e biomédico, consolidando o papel da eletroquímica na análise de substâncias de relevância científica e tecnológica.

A exploração desses materiais não apenas promete ampliar os limites da detecção eletroquímica, mas também destaca a natureza interdisciplinar da pesquisa nesse campo. Colaborações entre químicos, cientistas de materiais e engenheiros químicos são essenciais para aproveitar todo o potencial desses materiais inovadores, impulsionando a evolução da tecnologia de sensores em direção a soluções mais eficazes, sustentáveis e amplamente aplicáveis.

7 CONCLUSÃO

O uso de materiais compósitos combina características benéficas de diversos componentes para superar limitações inerentes de eletrodos feitos de um único material. Apesar do progresso considerável na pesquisa de materiais ao longo dos anos, ainda existem desafios na busca por modificadores adequados e na otimização de suas interações com as fenilureias. Alta condutividade é uma das melhores características de eletrodos não modificados; no entanto, eles frequentemente carecem da sensibilidade e especificidade necessárias para a detecção precisa de analitos.

A integração de diversas estratégias de modificação tem levado a um desempenho aprimorado de sensores eletroquímicos, garantindo maior sensibilidade e especificidade na detecção de uma ampla gama de fenilureias. Esses desenvolvimentos

são fundamentais para alcançar os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, ao contribuir para o monitoramento da qualidade da água, a avaliação de riscos à saúde e o controle da poluição ambiental, além de subsidiar a formulação de políticas públicas orientadas à sustentabilidade. Dessa forma, o presente estudo alinha-se aos Objetivos 2 (Fome Zero e Agricultura Sustentável), 3 (Saúde e Bem-Estar), 6 (Água Potável e Saneamento), 14 (Vida na Água) e 15 (Vida Terrestre).

As reflexões e diretrizes fornecidas nesta revisão são inestimáveis para o desenvolvimento e contextualização dos trabalhos abordados ao longo dos próximos capítulos, destacando a necessidade urgente de tecnologias inovadoras e ambientalmente corretas, além de enfatizar o desenvolvimento de materiais versáteis e de alto desempenho. O progresso na criação de tecnologias de detecção escaláveis e sustentáveis, capazes de implantação global para a detecção de fenilureias, é essencial.

Deste modo, baseado no estado da arte apresentado, é possível concluir que há uma necessidade do desenvolvimento de sensores para detecção de fenilureias a partir de materiais não ainda estudados que possam resultar em aplicações diversas com sensibilidade e seletividade que se destaquem das demais. Alguns destes compostos, como o isoproturon, ainda carecem de mais estudos na área visto sua grande utilização nos passados anos. Sendo assim, os estudos apresentados nos próximos capítulos irão mostrar o desenvolvimento de sensores eletroquímicos modificados com materiais nano estruturados para a detecção seletiva e sensível de isoproturon em diversas amostras.

Capítulo II

8 CONTEXTUALIZAÇÃO CAPÍTULO II

O estudo abordado nos tópicos a seguir investiga de forma abrangente um sensor eletroquímico baseado em nanopartículas de prata e platina para a detecção ultra-sensível e seletiva de isoproturon em diversas matrizes de água. Este trabalho destaca a capacidade desse sensor de oferecer um monitoramento preciso e confiável, alinhando inovação tecnológica com as necessidades de análise em condições reais.

O conteúdo discutido neste capítulo foi publicado na revista *Microchemical Journal* sob o título *Enhanced Isoproturon detection using AgPt nanotubes-based electrochemical sensor for water quality monitoring* com DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.111336>.

9 MONITORAMENTO DE ISOPROTURON EM QUALIDADE DE ÁGUA POR MEIO DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO À BASE DE NANOTUBOS DE AgPt

9.1 INTRODUÇÃO

Os compostos de fenilureia são herbicidas amplamente utilizados em diversas áreas da agricultura, desempenhando um papel essencial no controle do crescimento de ervas daninhas em diferentes aplicações (Alba Lara-Moreno, 2022; Kang *et al.*, 2023; Li, J. *et al.*, 2021c). Apesar de sua eficácia, apresentam solubilidade moderada em água, o que contribui para sua detecção frequente como contaminantes persistentes em solos, rios, lagos e ambientes marinhos, representando sérios riscos ambientais (Bakhoun *et al.*, 2019; Ding *et al.*, 2011; Grodtke *et al.*, 2021; Guo *et al.*, 2021; Paijens *et al.*, 2021; Paul *et al.*, 2022c; Sousa *et al.*, 2022).

O ISO, um herbicida de destaque dentro dessa classe, foi comercializado em 22 países europeus até 2016, além de outras localidades ao redor do mundo. Contudo, concentrações acima do limite máximo estabelecido pela União Europeia (UE) para água potável (0,1 µg/L) levaram à sua proibição na maioria dos países membros da UE (Freitas; Regino, 2021) e nos Estados Unidos, alguns outros países como o Brasil ainda não possuem legislação específica quanto a esse limite. Neste contexto, a exposição ao ISO ocorre predominantemente em áreas rurais, devido à lixiviação que contamina águas subterrâneas e superficiais. Em áreas urbanas, que dependem de águas superficiais para consumo, o risco também é elevado, pois o ISO pode ser carregado para esses recursos hídricos através do escoamento de terras agrícolas (Agbaogun; Fischer, 2020b; Bijlsma *et al.*, 2021; Dulsat-Masvidal *et al.*, 2023; Morawski *et al.*, 2020c).

Essa ampla exposição ao ISO levanta preocupações significativas para a saúde ambiental e humana, destacando a necessidade de detecção e quantificação rigorosas do composto em amostras de água, a fim de garantir a segurança e minimizar os riscos associados.

Diversos métodos analíticos têm sido empregados para a detecção de ISO, incluindo técnicas baseadas na extração-espectrofluorimetria QuEChERS (rápido, fácil, barato, eficaz, robusto e seguro) (Muhammad *et al.*, 2019a), fluorescência fotoinduzida por ultravioleta (Bakhoun *et al.*, 2019), UPLC-MS/MS (Luo *et al.*, 2021a), cromatografia líquida de alta eficiência (Rubaru; Draper; Perera, 2000) e eletroforese capilar (Wang; Xiao; Cheng, 2011). No entanto, muitas dessas abordagens exigem

metodologias complexas e o uso de equipamentos não portáteis, além de envolverem procedimentos trabalhosos de pré-tratamento e análises demoradas.

Deste modo, os métodos eletroquímicos têm se destacado como uma alternativa promissora para a detecção de ISO, oferecendo vantagens inerentes como resposta rápida, custo reduzido, alta seletividade e reprodutibilidade (Guo *et al.*, 2023; Liu, R. *et al.*, 2022b; Liu, X. *et al.*, 2022b; Mehtab *et al.*, 2022b; Sadriu *et al.*, 2020b; Tcheumi *et al.*, 2020a). Em particular, as técnicas voltamétricas permitem a detecção simplificada de componentes, eliminando a necessidade de etapas extensivas de pré-tratamento e purificação (Zhao *et al.*, 2023). Essa abordagem não apenas acelera o processo analítico, mas também reduz os custos em comparação com métodos analíticos convencionais (Sajid; Baig; Alhooshani, 2019; Umapathi *et al.*, 2022b).

Apesar dessas vantagens, ainda existe uma demanda significativa por sensores inovadores capazes de realizar a detecção sensível e seletiva de ISO em diferentes tipos de amostras de água, incluindo águas superficiais, engarrafada e de torneira. Essa necessidade decorre das dificuldades inerentes em distinguir os potenciais redox de estruturas orgânicas em matrizes complexas como estas, o que pode comprometer a precisão das análises (Kumunda *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2023; Liu *et al.*, 2023).

Como resposta a esse desafio, a modificação da superfície dos eletrodos tem emergido como uma estratégia eficaz para melhorar a seletividade e a sensibilidade de eletrodos de carbono não modificados. Essa técnica permite o aprimoramento das capacidades de detecção eletroquímica, ampliando a eficácia e a aplicabilidade dos métodos de análise de ISO em diversos cenários ambientais. Com isso, a modificação de eletrodos pode desempenhar um papel crucial no desenvolvimento de abordagens mais robustas e confiáveis para a detecção de ISO.

Projetar materiais catalíticos que sejam altamente seletivos, estáveis, econômicos e amplamente disponíveis representa um desafio significativo na pesquisa de catalisadores. Esses materiais podem ser sintetizados utilizando metais, não metais ou combinações de ambos (Agnihotri; Varghese; M, 2021; Kajal *et al.*, 2022; Lu, 2019; Stasyuk *et al.*, 2020; Xie *et al.*, 2023). Entre as abordagens disponíveis, a catálise metálica heterogênea desempenha um papel central nos processos químicos modernos, sendo responsável por aproximadamente 80% dos processos catalíticos industriais devido à sua robustez e facilidade de recuperação (Kaiser *et al.*, 2020; Lang *et al.*, 2020).

Em geral, espécies metálicas são depositadas em suportes com grandes áreas superficiais, o que otimiza a utilização do metal e aumenta a estabilidade química e

térmica do catalisador (Huang *et al.*, 2021; Naik *et al.*, 2021; Xu *et al.*, 2022). Assim, a alta razão área-volume é um fator crucial para melhorar o desempenho catalítico, especialmente em termos de atividade, o que, por sua vez, se reflete em sinais analíticos mais precisos e intensos.

Metais puros representam uma das formas mais simples de catalisadores heterogêneos, sendo amplamente utilizados em reações de interesse devido à sua eficácia e simplicidade. Essa abordagem oferece vantagens em diversas aplicações, embora o desenvolvimento de novos suportes e a combinação de diferentes elementos continue sendo essencial para atender às demandas crescentes de eficiência e sustentabilidade nos processos catalíticos. Especialmente no desenvolvimento de sensores eletroquímicos.

No entanto, as reações catalíticas frequentemente enfrentam desafios que precisam ser superados, como a adsorção de moléculas, a clivagem de ligações carbono-oxigênio ou carbono-hidrogênio, processos de transbordamento e a dessorção de produtos (Zhu, Liu e Qiao, 2016). Esses problemas podem limitar a eficiência do catalisador e a eficácia do processo. Além disso, diferentes catalisadores metálicos apresentam forças de adsorção variadas (Seh *et al.*, 2017), o que impacta diretamente suas aplicações em diferentes tipos de moléculas. Para abordar essas limitações, uma estratégia promissora é a combinação de metais em diferentes proporções, tamanhos e estruturas (Zhang *et al.*, 2020). Essa abordagem permite ajustar as propriedades catalíticas, como seletividade, estabilidade e força de adsorção, criando sistemas mais eficientes e adaptáveis para diversas aplicações. Ao combinar metais de forma estratégica, é possível não apenas superar os desafios mencionados, mas também ampliar o espectro de reações catalíticas, otimizando os processos tanto em escala laboratorial quanto industrial.

Além disso, devido à escassez de alguns metais, que afeta diretamente o custo de produção, é viável investigar a atividade eletrocatalítica desses compostos em combinação com materiais de suporte não metálicos, aumentando a atividade explorando a interação dos materiais. Nesse contexto, óxidos inorgânicos estáveis, como Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , CuO e CeO_2 , são excelentes candidatos para suporte (Védrine, 2019).

É possível obter nanopartículas com elevado potencial catalítico e baixo custo, especialmente para aplicações em sensoriamento eletroquímico. Materiais baseados em platina combinados com outros metais de transição frequentemente demonstram alta atividade eletroquímica (Khan; Mamun; Ara, 2021; Theerthagiri *et al.*, 2021), como observado em nanocatalisadores AgPt (Tang *et al.*, 2022; Zhang; Xu; Qiang, 2020). Contudo, a alta energia de superfície das nanopartículas de Pt combinadas com metais

como a prata pode levar à agregação e coalescência. Para mitigar esse efeito e garantir uma película de modificação estável na superfície do eletrodo, é essencial o uso de agentes de ligação eficazes (Feng *et al.*, 2019; Morawski *et al.*, 2020c). Isso também preserva o efeito de aumento da corrente, fundamental para aplicações sensoriais.

No contexto dos efeitos estereoeletrônicos, o Nafion se destaca como uma escolha excelente para combinar com nanopartículas metálicas, resultando em nanocompósitos altamente funcionais (Atta; Galal; El-Gohary, 2021; Li *et al.*, 2021; Shahzad *et al.*, 2019). Essa eficiência decorre da afinidade do Nafion por metais de transição e de suas propriedades que favorecem a formação de filmes estáveis e uniformes, sendo amplamente utilizado na modificação de eletrodos (Coms; LaLonde, 2023; Han *et al.*, 2020). A estrutura molecular do Nafion não apenas contribui para a estabilidade eletrônica, mas também melhora a adesão de filmes a superfícies porosas e carregadas, maximizando o desempenho dos sensores eletroquímicos (Han *et al.*, 2020).

A combinação dessas propriedades — a alta atividade catalítica das NPs e a funcionalidade do Nafion como agente modificador — desempenha um papel crucial no desenvolvimento de sensores ambientais avançados. Esses sensores têm o potencial de oferecer alta sensibilidade, seletividade e estabilidade, respondendo às crescentes demandas por tecnologias mais eficientes e sustentáveis no monitoramento ambiental.

Trabalhos já apresentados na literatura descreveram o potencial das propriedades combinadas de nanopartículas a base de AgPt para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos (Gómez-Monedero *et al.*, 2019; Sun; Dong; Zhao, 2022; Tang *et al.*, 2022, 2023; Wang *et al.*, 2020; Zhang; Xu; Qiang, 2020; Zhu *et al.*, 2022). No entanto, até onde sabemos, nenhum estudo anterior relatou o potencial de um filme baseado em nanotubos de Ag impregnados com Pt suportado em SiO₂ comercial, com Nafion atuando como estabilizador e agente de ligação para a formação do filme, para a detecção eletroquímica de herbicidas. Neste estudo, a síntese de nanopartículas de AgPt foi realizada por meio de uma reação direta. O nanocompósito obtido foi usado para desenvolver um eletrodo de carbono vítreo modificado para realizar detecção rápida, seletiva e de baixo custo de ISO em amostras de água. Aqui, apresentamos uma abordagem inovadora para quantificar ISO usando uma Plataforma de detecção a base de AgPt NTs/NF/GCE e voltametria de pulso diferencial (DPV).

9.2 MATERIAL E MÉTODOS

9.2.1 Material e reagentes

Todos os produtos químicos utilizados no estudo foram de grau analítico, apresentando altos níveis de pureza. Entre os compostos utilizados estavam: isoproturon (PESTANAL®, >99%), Nafion (Sigma-Aldrich), ácido fórmico (Neon, 85%), etanol (Merck, $\geq 99\%$), metanol (Merck, $\geq 99\%$), ácido clorídrico (HCl, 37%), ácido bórico (Vetec, 95%), ácido acético (Vetec, 95%), ácido fosfórico (Vetec, 95%), nitrato de prata (AgNO_3 , 99%), ácido cloroplatínico hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, C 37,50% base Pt), polivinilpirrolidona (PVP, PM 55.000 g mol^{-1}), etilenoglicol (EG, 99,8%), hidroquinona ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, 99%) e sílica (tamanho de poro 22 Å, 800 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). Além disso, foi utilizado o eletrocatalisador comercial Pt/C (Pt no Vulcan XC-72), adquirido da E-TEK e usado conforme recebido, sem necessidade de etapas adicionais de purificação.

As soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura proveniente de um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA), com resistividade de aproximadamente 18,2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$. Soluções estoque de ISO com concentração de 0,01 mg L^{-1} foram preparadas usando uma mistura de etanol e água deionizada (1:1) como solvente. Concentrações mais baixas foram obtidas por diluição das soluções estoque, conforme necessário.

O eletrólito de suporte Britton-Robinson (BR) foi preparado com uma mistura de ácidos acético, bórico e fosfórico em concentrações de 0,1 mol L^{-1} para cada componente. O pH da solução tampão BR foi ajustado para valores entre 2,0 e 8,0 utilizando solução de NaOH (0,25 mol L^{-1}). O eletrólito de suporte McIlvaine foi obtido a partir de fosfato de sódio monobásico e ácido cítrico, também com concentração final de 0,1 mol L^{-1} . A solução tampão de fosfato foi preparada com fosfato de sódio dibásico em concentração de 0,1 mol L^{-1} , e o ajuste de pH foi realizado utilizando NaOH saturado.

Todas as soluções permaneceram estáveis por até 90 dias quando armazenadas sob refrigeração, garantindo a confiabilidade dos experimentos realizados durante o período.

9.2.2 Síntese de AgPt NTs/SiO₂

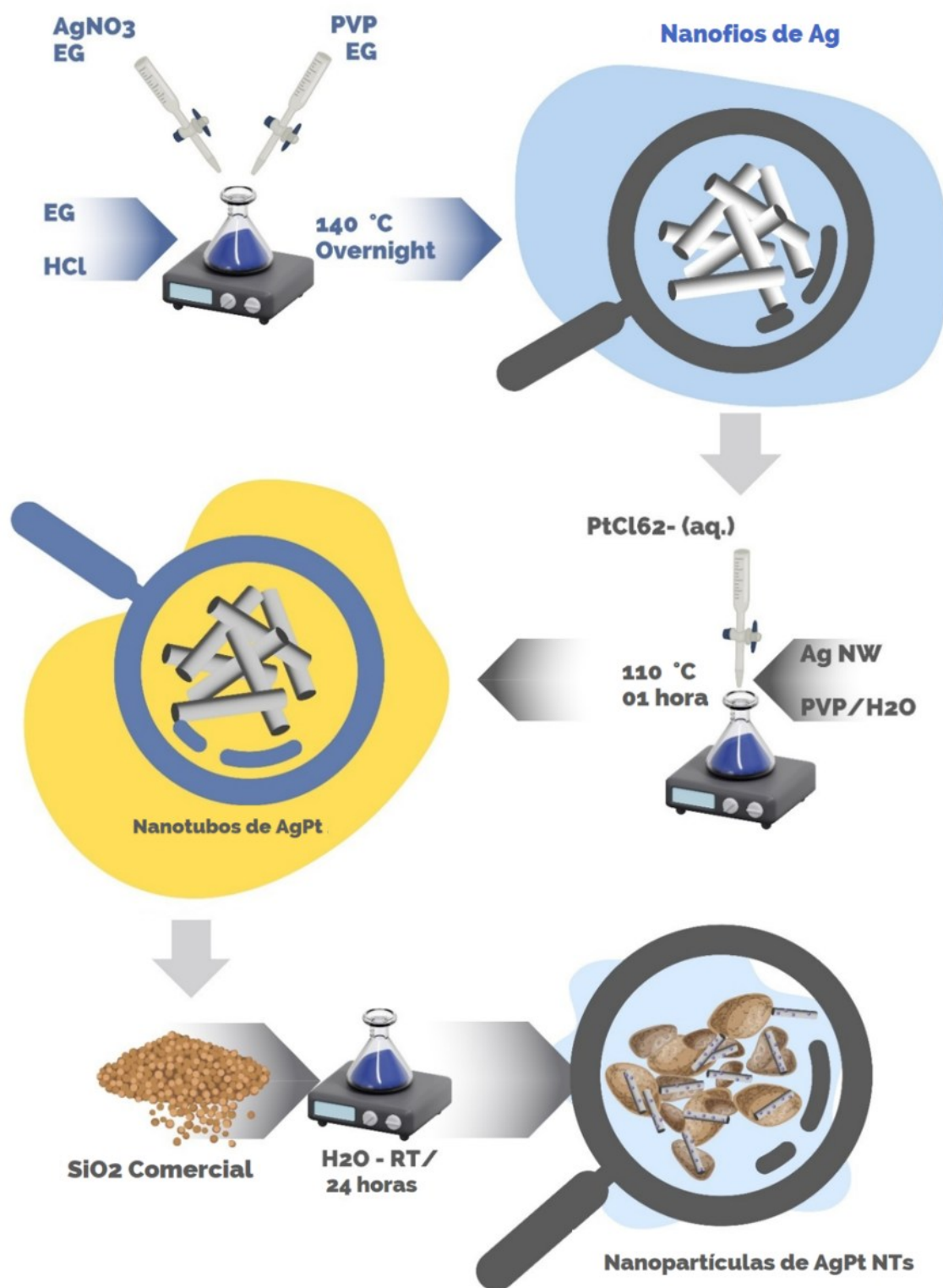
O processo de síntese dos nanotubos de AgPt suportados em sílica (NTs AgPt), descrito por Rodrigues *et al.* (2022a) iniciou-se com o aquecimento de 5 mL de etilenoglicol (EG) sob agitação vigorosa a 140 °C por 1 hora. Após esse período, foram adicionados 0,2 mL de uma solução de HCl 3,0 mmol L^{-1} em EG ao EG aquecido, seguidos pela adição simultânea gota a gota de 3,0 mL de solução de AgNO_3 94 mmol L^{-1} .

¹ e 3 mL de solução de PVP 147 mmol L⁻¹, ambos dissolvidos em EG. A mistura foi mantida sob agitação durante a noite, resultando em uma suspensão bege. Após resfriamento à temperatura ambiente, o produto foi armazenado em um recipiente de vidro.

Em seguida, 5 mL de uma solução aquosa de PVP a 0,1% em peso foram misturados com 1 mL da suspensão de nanofios de Ag e aquecidos em um balão de fundo redondo de 25 mL com agitação a 100 °C por 10 minutos. Posteriormente, foi adicionada gota a gota à mistura uma solução aquosa de PtCl₆²⁻ 1,00 mmol L⁻¹, mantendo a agitação a 100 °C por 1 hora. Após a reação, os nanotubos de AgPt formados foram lavados duas vezes com uma solução aquosa de NaCl supersaturada e três vezes com água deionizada. Por fim, os nanotubos foram suspensos em 10 mL de uma solução de PVP a 0,3% em peso.

Para produzir o eletrocatalisador NTs AgPt suportado em sílica, a sílica comercial foi inicialmente suspensa em água dentro de um béquer. Em seguida, a suspensão contendo os nanotubos de AgPt foi adicionada gota a gota à suspensão de sílica sob agitação magnética contínua. A mistura foi mantida sob agitação por 24 horas em condições ambientes. Após esse período, o material foi lavado duas vezes com água deionizada e duas vezes com etanol, antes de ser seco a 120 °C por 2 horas sob fluxo de ar. O eletrocatalisador final obtido foi designado como NTs AgPt. Todo o procedimento de preparação das nanopartículas está ilustrado no Esquema 1.

Esquema 1 - Rota de preparação de nanopartículas de prata e platina



Fonte: Autor.

9.2.3 Caracterizações físicas

O equipamento FEI TECNAI G2 F20 (JEOL, Tóquio, Japão), operando a 200 kV e acoplado à espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX), foi utilizado para realizar análises de microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e imagens de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF). Para análises de microscopia eletrônica de varredura de intensidade de campo (FEGSEM), foi utilizado o microscópio eletrônico de canhão de emissão de campo JEOL JSM6330F (JEOL, Tóquio, Japão), operando a 5 kV.

As amostras para análise por microscopia foram preparadas inicialmente criando-se uma suspensão aquosa dos materiais. Para obtenção de imagens HRTEM e HAADF STEM, essa suspensão foi depositada sobre grades de cobre revestidas de carbono, seguida de secagem em condições ambientais normais. Para análises MEV, a suspensão foi lançada sobre pastilhas de silício e igualmente seca em condições normais.

A determinação do conteúdo metálico foi realizada com o equipamento Arcos (SPECTRO Analytical Instruments, Kleve, Alemanha), utilizando espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Para análises de espectroscopia de fotoemissão de raios X (XPS), foi utilizado o sistema Scienta Omicron ESCA+, composto por um analisador hemisférico EA 125 e uma fonte de raios X monocromada XM 1000 (Scienta Omicron, Uppsala, Suécia), operando com raios X Al K α (1486,7 eV). Os espectros obtidos foram analisados com o software CasaXPS versão 2.3.15 (Casa Software Ltd., Teignmouth, Reino Unido).

9.2.4 Análise eletroquímica

Um potenciostato/galvanostato PalmSens (Palm Instruments BV, Holanda) foi utilizado para realizar análises voltamétricas, sendo conectado a um computador equipado com o software PSTrace (versão 5.5). Diferentes técnicas voltamétricas foram empregadas, CV, LSV, DPV e SWV, com o objetivo de registrar correntes de pico e respostas de potencial eletroquímico.

Além disso, foi realizada espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e CV usando KCl 0,1 mol L⁻¹ contendo 5 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} como sonda redox. Para estudos comparativos, os dados foram coletados em presença do analito em um meio tampão Britton-Robinson (BR) 0,10 mol L⁻¹ ajustado para pH 3,0.

A configuração experimental utilizou um sistema padrão de três eletrodos, composto por um GCE com diâmetro de 2,0 mm, uma placa de platina como contraeletrodo e um eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado. Antes de cada medição, a superfície do GCE foi preparada por polimento sequencial utilizando alumina com granulometria de 1,00, 0,50, 0,30 e 0,05 μm (Micropolishing Material, Buehler Ltd). Após o polimento, o eletrodo foi lavado com água deionizada e etanol, seguido de sonicação em água destilada por 3 minutos para garantir a limpeza completa da superfície.

Para análise dos dados, a altura do pico voltamétrico foi avaliada após correção da linha de base, com o objetivo de coletar correntes precisas. A correção foi realizada utilizando o software PStTrace versão 5.5, no modo de linha de base fixa, para subtrair a corrente de fundo. Todas as medições foram realizadas à temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$), garantindo a reprodutibilidade das condições experimentais e a confiabilidade dos resultados obtidos.

As medições de pH foram realizadas utilizando um medidor de pH Ohaus ST3100-F, garantindo precisão no controle das condições experimentais. A solubilização dos reagentes foi facilitada por um sonicador UltraCleaner 800, enquanto as soluções foram agitadas na célula eletroquímica utilizando um agitador magnético de disco de laboratório IKA. Os reagentes necessários para a preparação das soluções foram pesados com uma balança analítica Shimadzu Unibloc (modelo AUX320), assegurando exatidão na quantidade de materiais utilizados.

A investigação do pH foi conduzida empregando a técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV), com um eletrólito de suporte Britton-Robinson (BR), ajustado para uma faixa de pH entre 2,00 e 8,00. Adicionalmente, um estudo da taxa de varredura foi realizado utilizando voltametria cíclica, variando a velocidade de varredura entre 10 e 100 mV s^{-1} , permitindo a análise detalhada do comportamento eletroquímico em diferentes condições dinâmicas. A equação de Laviron determinou a homogeneidade da monocamada e o número de elétrons no processo de reação (Laviron, 1974).

9.2.5 Preparação de eletrodos modificados

Antes do uso, foi preparada uma mistura contendo 2,5 mg de nanotubos de AgPt (AgPt NTs), 0,5 mL de metanol, 0,02 mL de Nafion 5,00% em peso e 0,73 mL de água deionizada, formando uma suspensão homogênea. A mistura foi sonicada por 20 minutos para assegurar a dispersão uniforme dos componentes. Um GCE com diâmetro de 2 mm

foi utilizado como substrato para todas as medições. A superfície do GCE foi cuidadosamente polida, lavada e sonicada em água destilada por 3 minutos para garantir sua limpeza no processo de modificação.

Neste estudo, o GCE foi modificado com AgPt NTs, sendo o sensor resultante designado como NTs/NF/GCE AgPt. A modificação do eletrodo foi realizada em uma única etapa, aplicando-se uma gota da dispersão de AgPt NTs diretamente sobre a superfície do GCE não modificado. O volume da dispersão foi previamente otimizado por CV, e filmes consistentes foram preparados aplicando 5 µL da dispersão na superfície do GCE. Após a aplicação, o solvente foi evaporado em um forno a 50 °C por 15 minutos, formando um filme uniforme e estável na superfície do eletrodo.

9.2.6 Figuras analíticas de mérito

Uma série de soluções padrão de ISO em concentrações crescentes foi preparada para gerar uma curva de calibração. Aliquotas da solução padrão estoque foram retiradas e diluídas em proporções adequadas para obter as concentrações desejadas. As soluções padrão diluídas foram analisadas em triplicata utilizando DPV, garantindo a precisão e reprodutibilidade dos dados obtidos.

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram determinados com base na faixa linear da curva de calibração obtida. Esses valores foram calculados seguindo as recomendações da IUPAC, utilizando-se a equação padrão, conforme apresentada na **Equação (2)**, aplicada à resposta do potencial de pico do ISO (Brito *et al.*, 2003; Marson *et al.*, 2020). Na equação, "s" representa a inclinação da curva de calibração, enquanto "S_b" denota o desvio padrão das medidas dos brancos ($n = 10$). Essa abordagem garantiu a robustez das análises, permitindo a caracterização confiável do desempenho do sensor desenvolvido.

$$LOD = \frac{3S_b}{s}; LOQ = \frac{10S_b}{s} \quad (2)$$

Para avaliar a repetibilidade do método, foram realizadas cinco medições consecutivas no mesmo eletrólito de suporte, utilizando ISO em uma concentração específica dentro da faixa linear definida pela curva de calibração. O valor médio da

corrente foi calculado, e o desvio padrão relativo (%RSD) das medições foi determinado, indicando a consistência do método em condições idênticas.

A reprodutibilidade foi avaliada examinando os picos de corrente anódica associados ao processo de oxidação do ISO em cinco eletrodos modificados distintos, todos testados no mesmo eletrólito de suporte contendo o analito. O RSD das correntes de pico obtidas foi calculado usando a **Equação (3)**, para quantificar a variação entre diferentes sensores, refletindo a confiabilidade do método em diferentes condições experimentais.

$$\%RSD = S. \frac{100}{\bar{x}} \quad (3)$$

9.2.7 Análise de amostra real

O método proposto foi aplicado para a análise de amostras reais de água, incluindo água engarrafada, de superfície e de torneira. Para água engarrafada, foi utilizada a marca comercial "Santa Catarina", sem pré-tratamento. Amostras de água de torneira foram coletadas no laboratório de Limnologia - LAPAD localizado na Rua Francisco Thomaz dos Santos (3532 - Armação, Florianópolis/SC), também sem tratamento adicional antes das análises. Amostras de água superficial foram coletadas na Lagoa do Peri em abril de 2024, visto que esta região é conhecida por ter sido uma área com influência da agricultura, utilizando métodos padrão de coleta de água em superfícies naturais, nas coordenadas latitude sul -27.72, longitude oeste -48.50 (Florianópolis, Brasil). Os recipientes para coleta foram previamente lavados e autoclavados, e a água foi coletada abaixo da superfície em áreas de baixa turbulência. As amostras foram armazenadas a 5 °C até a análise.

Durante a coleta de água superficial, parâmetros físico-químicos como temperatura, pH, oxigênio dissolvido, condutividade e salinidade foram medidos usando um instrumento multiparâmetro de qualidade da água YSI Pro Plus (série profissional). Para as análises voltamétricas, 2,00 mL das amostras de água (não tratadas) foram enriquecidas com uma concentração conhecida de isoproturon (ISO). A amostra foi sonicada por 5 minutos para garantir homogeneidade completa antes da análise.

DPV foi empregada para estimar a concentração de ISO utilizando o método de adição padrão sob condições previamente otimizadas. Para isso, 1,00 mL da amostra

enriquecida foi transferido para a célula eletroquímica e completado com solução de eletrólito de suporte até alcançar 5,00 mL de volume total. A recuperação foi calculada utilizando a **Equação (4)**, demonstrando valores variando entre 80,00% e 110,00%, atendendo aos critérios de aceitação analítica.

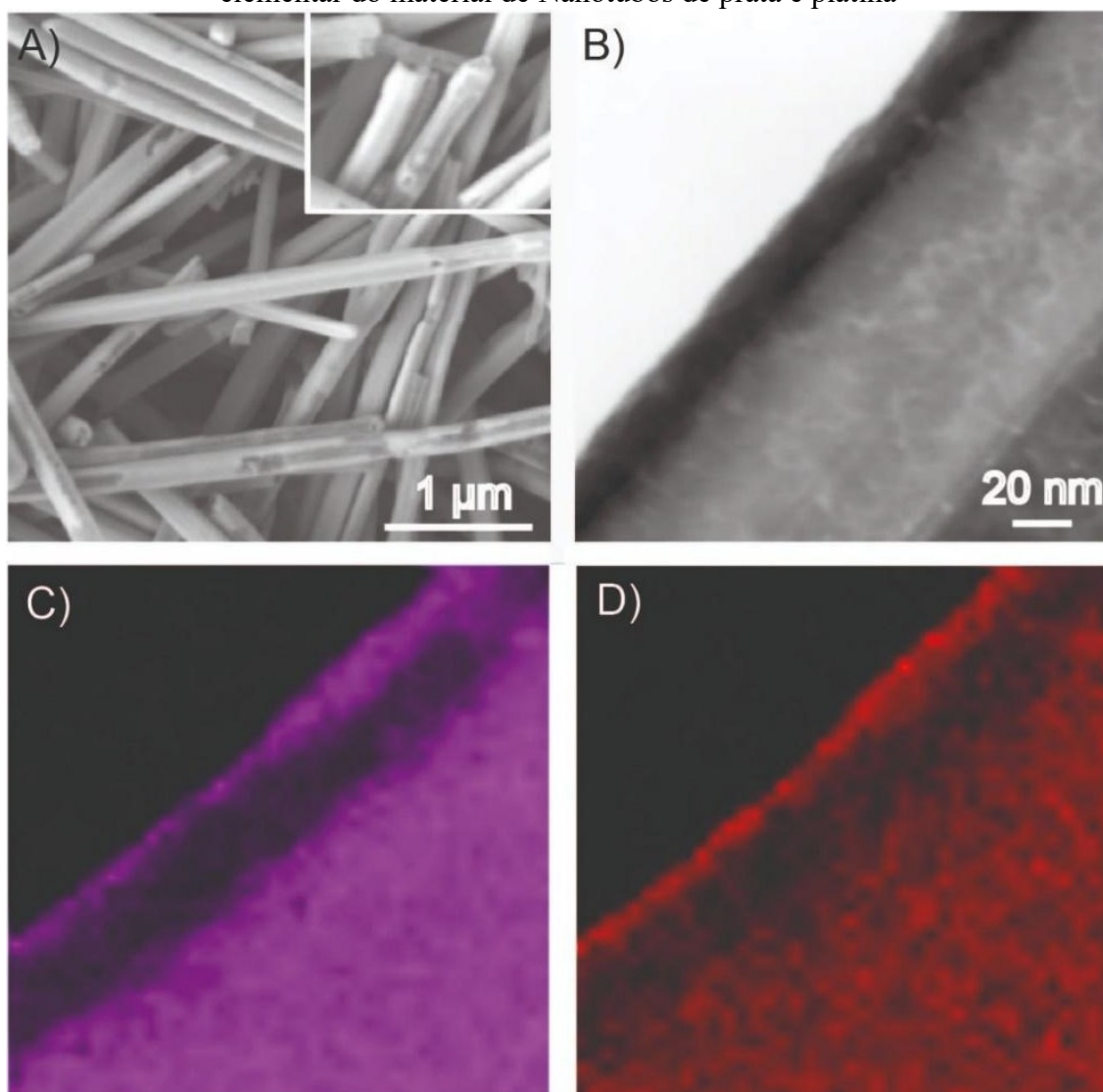
$$\%Recovery = \frac{(obtained\ value - real\ value)}{real\ values} \times 100 \quad (4)$$

9.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

9.3.1 Caracterização do material

Iniciamos nossa investigação com a preparação do material, sintetizando com sucesso nanofios de prata com comprimento superior a 1,0 μm utilizando a abordagem de poliol, conforme caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (SEM), ilustrado na Figura 3. Esses nanofios serviram como moldes sacrificiais para a reação de substituição galvânica entre Ag e $\text{PtCl}_6^{2-}(\text{aq})$, resultando na formação de estruturas de AgPt policristalino, como mostrado na Figura 3 A.

Figura 3 - Microscopia eletrônica de varredura. (A) Imagem dos Nanotubos de prata e platina após o processo de substituição galvânica. (B) Mapeamento elemental do material de Platina, (C) Mapeamento elemental do material de Prata. (D) Mapeamento elemental do material de Nanotubos de prata e platina



Fonte: Autor.

As análises revelaram que o material obtido manteve diâmetros externos de aproximadamente 190 nm e comprimentos em torno de 1,0 µm, semelhantes aos moldes originais de nanofios de prata. Notavelmente, as imagens mostraram interiores ocos nas estruturas de AgPt, além de poros ao longo de sua extensão. Essas características estruturais são particularmente atrativas para aplicações que demandam alta seletividade, destacando o potencial do material para uso em diversas técnicas de detecção.

Além disso, as imagens de mapeamento elemental obtidas por análise EDX confirmaram a distribuição uniforme dos elementos Ag e Pt por toda a estrutura de AgPt (Figura 3 C), corroborando a eficácia da síntese e a homogeneidade do material obtido.

Esses atributos estruturais e composicionais reforçam o valor do AgPt policristalino como um material promissor para sensores e outras aplicações analíticas avançadas. Como etapa final da preparação do material, os nanotubos de AgPt (AgPt NTs) foram imobilizados em um suporte comercial de SiO₂ utilizando o método de impregnação úmida, com uma carga final de 1,0% em peso de Pt. Após esse processo, o material foi designado como NTs de AgPt.

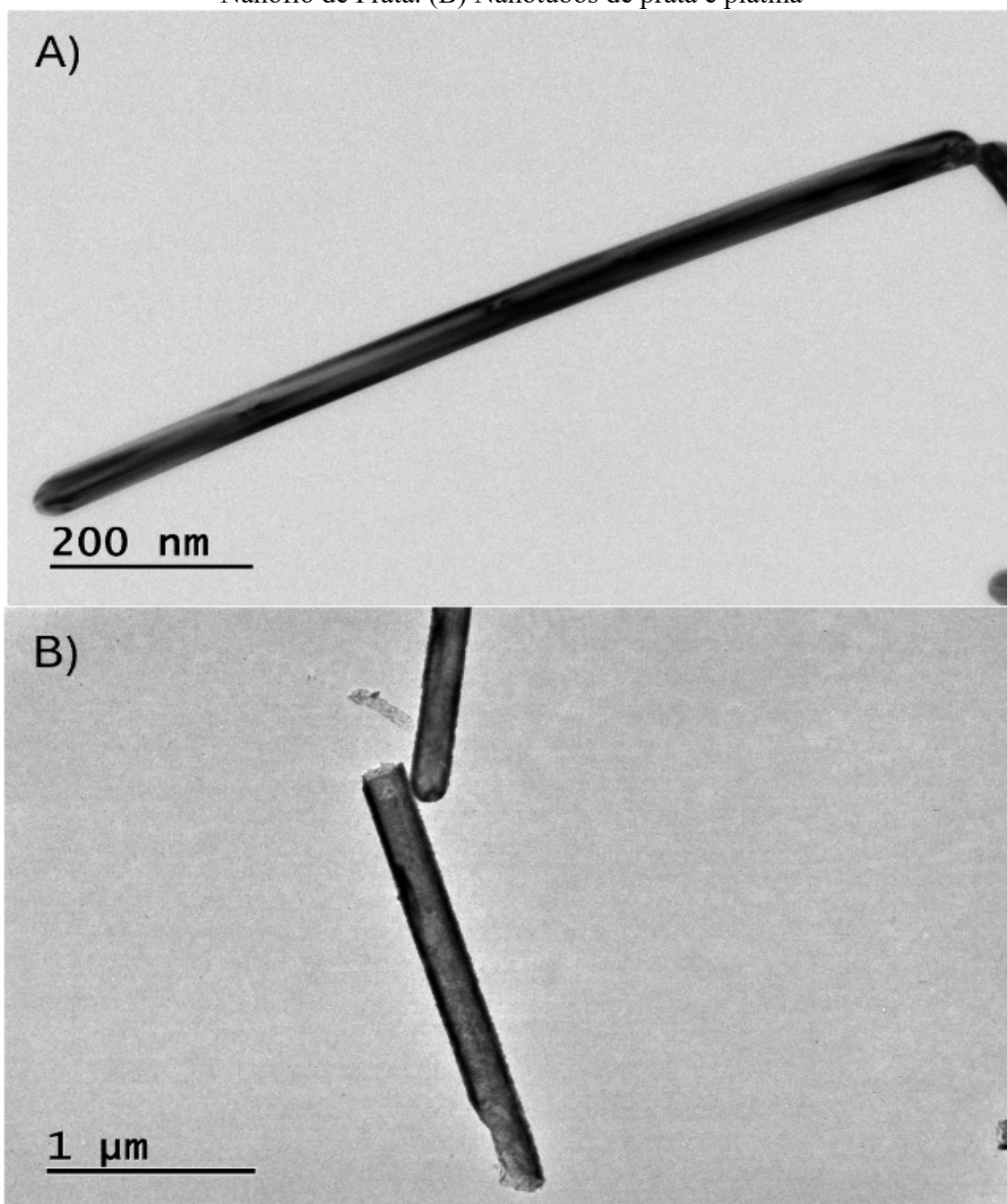
A análise por SEM mostrou uma distribuição homogênea dos nanotubos de AgPt sobre toda a superfície do suporte de SiO₂, sem indícios de aglomeração, conforme ilustrado na Figura 3 D. Além disso, a caracterização química realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) revelou que a composição atômica dos nanotubos de AgPt era de 28,0% para Pt e 72,0% para Ag, confirmando a proporção controlada entre os dois metais na estrutura. Pode-se então concluir a obtenção de um material bem distribuído e com composição controlada foi bem sucedida, características essenciais para aplicações catalíticas e sensoriais avançadas.

Para compreender melhor as diferenças entre os nanofios de Ag e os nanotubos de AgPt, realizamos uma análise comparativa utilizando imagens de TEM em altas ampliações. A Figura 4 A apresenta um nanofio de Ag, caracterizado por sua uniformidade estrutural e superfície lisa, típica de materiais sintetizados por métodos controlados, como a abordagem de poliol.

Em contraste, a Figura 4 B exibe os NTs de AgPt, nos quais é evidente uma superfície externa não uniforme. Essa característica é atribuída às dinâmicas do processo de substituição galvânica, que envolve taxas diferenciadas de difusão, dissolução e deposição de íons durante a reação entre Ag e PtCl₆²⁻.

Apesar da irregularidade na superfície, as imagens de TEM revelam claramente a formação de interiores ocos nos NTs de AgPt. Essas regiões ocas são identificáveis como áreas mais escuras na imagem, resultado das variações no número atômico dos elementos presentes, o que afeta o contraste observado. Essa estrutura única reforça a utilidade dos NTs de AgPt para aplicações que demandam propriedades catalíticas e seletivas aprimoradas, como no desenvolvimento de sensores e catalisadores avançados.

Figura 4 - Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão. (A) Nanofio de Prata. (B) Nanotubos de prata e platina



Fonte: Autor.

As análises de XPS foram então realizadas para investigar as composições de superfície dos elementos e os estados químicos no eletrocatalisador AgPt NTs. O espectro de varredura ampla (Figura 5 A) confirmou a presença de C, O, Cl, Pt, Si e Ag, representando os principais constituintes do material.

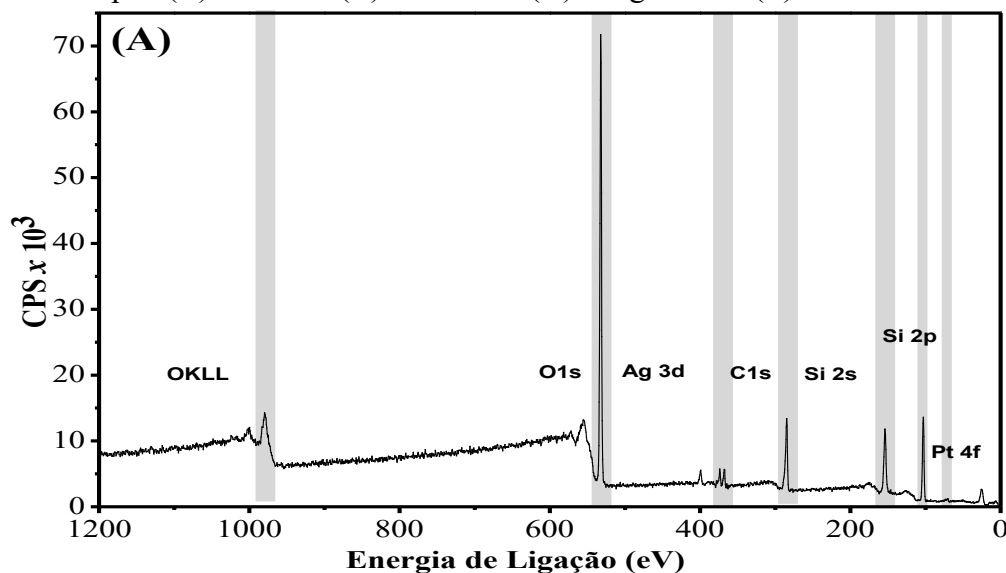
Espectros de alta resolução foram analisados para os elementos Ag, Pt, O e C. Para o Ag, a deconvolução dos espectros usando um fundo do tipo Shirley e curvas Gaussianas-Lorentzianas assimétricas revelou duas espécies distintas de prata (Figura 5

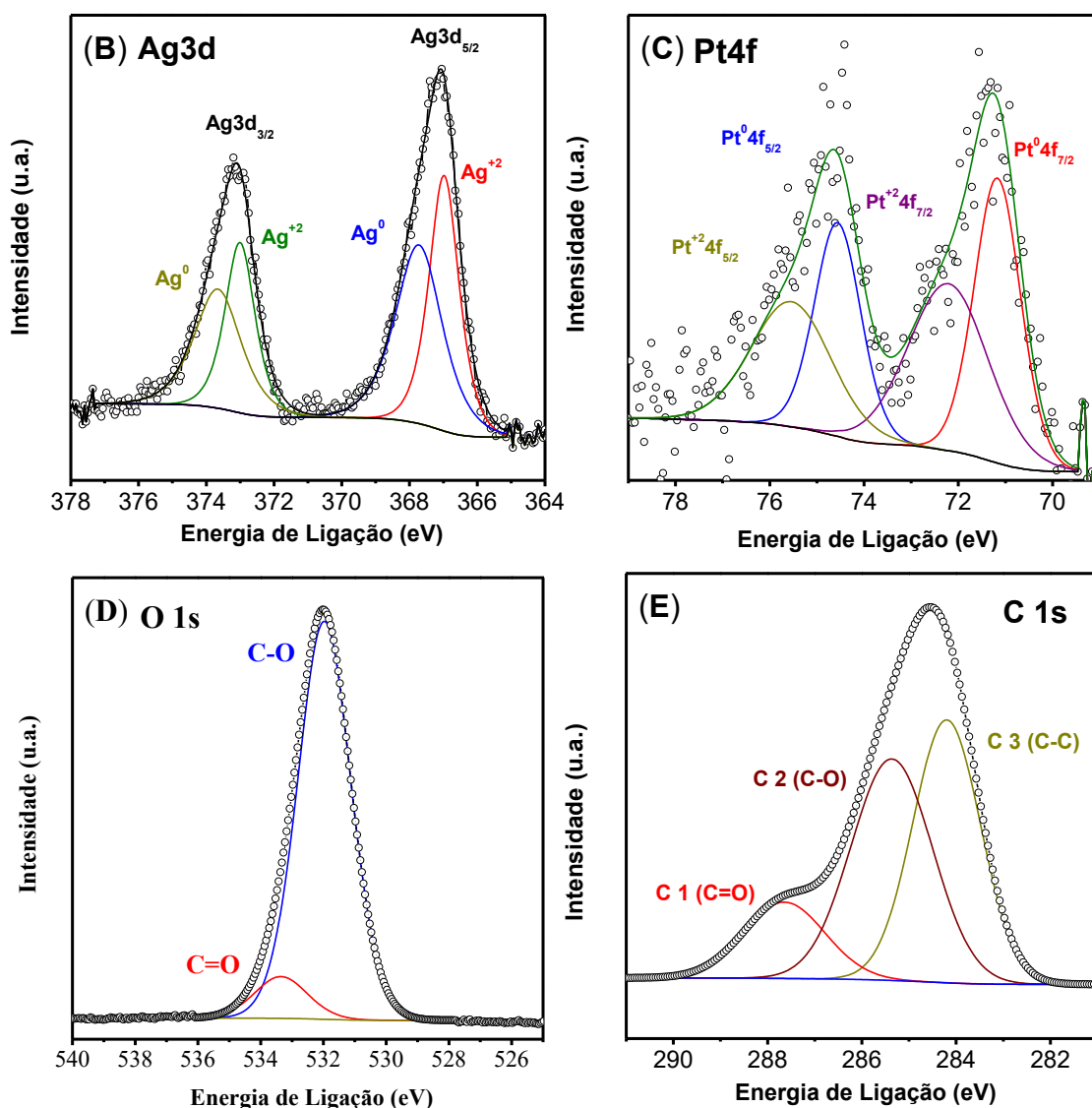
B). Energias de ligação (*Binding Energies*) em 367,7 e 373,6 eV foram atribuídas a Ag 3d_{5/2} e Ag 3d_{3/2}, respectivamente, indicando a presença de Ag⁺. Além disso, picos em 367,0 e 373,0 eV correspondentes a Ag 3d_{5/2} e Ag 3d_{3/2} sugeriram a presença de Ag⁰.

Para o nível de Pt 4f, os espectros (Figura 5 C) apresentaram picos em 71,2 e 74,6 eV, associados a Pt⁰, enquanto picos em 72,2 e 75,5 eV indicaram a presença de Pt²⁺. Esses resultados confirmam que o material contém estados metálicos e parcialmente oxidados de Pt, característicos da reação de substituição galvânica. A Figura 5 D exibe os espectros de O 1s deconvoluídos, identificando duas espécies distintas de oxigênio. Um pico em BE de 532,0 eV foi atribuído à presença de ligações C=O, enquanto outro pico em 533,3 eV foi associado a grupos CO.

Finalmente, a Figura 5 E apresenta o espectro de C 1s, mostrando três picos distintos em 284,2, 285,4 e 287,7 eV. Esses picos foram atribuídos a ligações C-C (C₃), C-O (C₂) e C=O (C₁), respectivamente. Essas análises XPS confirmam a composição e os estados químicos variados do material, evidenciando sua composição e morfologia complexa.

Figura 5 - Espectroscopia de fotoelétrons por raios X. (A) Levantamento de varredura ampla. (B) Prata 3d. (C) Platina 4f. (D) Oxigênio 1s. (E) Carbono 1s





Fonte: Autor.

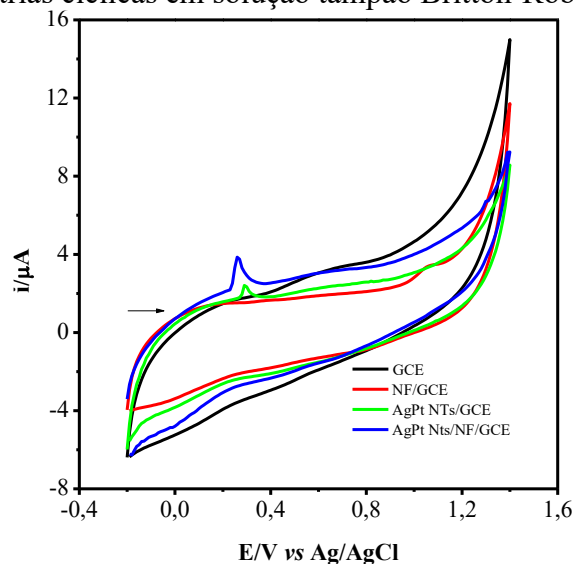
Legenda:
 Ag: Prata;
 Pt: Platina;
 O: Oxigênio;
 C: Carbono.

9.3.2 Caracterização eletroquímica do material AgPt NTs

CV foi utilizada para avaliar o perfil eletroquímico dos materiais estudados, conforme ilustrado na Figura 6. O estudo envolveu quatro configurações experimentais: GCE, o GCE modificado com Nafion 5,0% (NF/GCE), o GCE modificado com nanotubos de AgPt (AgPt NTs/GCE) e o GCE modificado com AgPt NTs e Nafion (AgPt NTs/NF/GCE). As medições foram realizadas em BR ajustado para pH 4,00, com varredura de potencial no intervalo de -0,30 a +1,40 V (vs. Ag/AgCl). Os resultados apresentados na Figura 6 revelaram correntes capacitivas em todos os materiais

analisados. Contudo, um comportamento notável foi observado no material AgPt NTs/GCE, que exibiu um par redox bem definido, indicando os potenciais de oxidação e redução dos metais Ag e Pt (Mares-Briones *et al.*, 2023). Este comportamento sugere a participação ativa das nanopartículas metálicas nos processos de transferência eletrônica.

Figura 6 - Voltametrias cíclicas em solução tampão Britton-Robinson (BR), pH 4,00



Fonte: Autor.

Legenda:

GCE: eletrodo de carbono vítreo;

NF: Nafion 5,0%;

AgPt NTs: Nanotubos de prata e platina.

Um pico adicional próximo a +1,0 V foi identificado no material modificado com Nafion, sendo atribuído ao próprio Nafion. Além disso, as nanopartículas de AgPt demonstraram a capacidade de reduzir o comportamento de evolução de oxigênio do GCE, um efeito relevante, uma vez que a evolução de oxigênio pode interferir em muitos processos eletroquímicos na superfície do eletrodo. Após a adição de Nafion, houve um leve aumento na evolução de oxigênio, mas sem impacto significativo nos resultados. Este é um ótimo resultado, pois a evolução de oxigênio pode interferir em muitos processos na superfície do eletrodo.

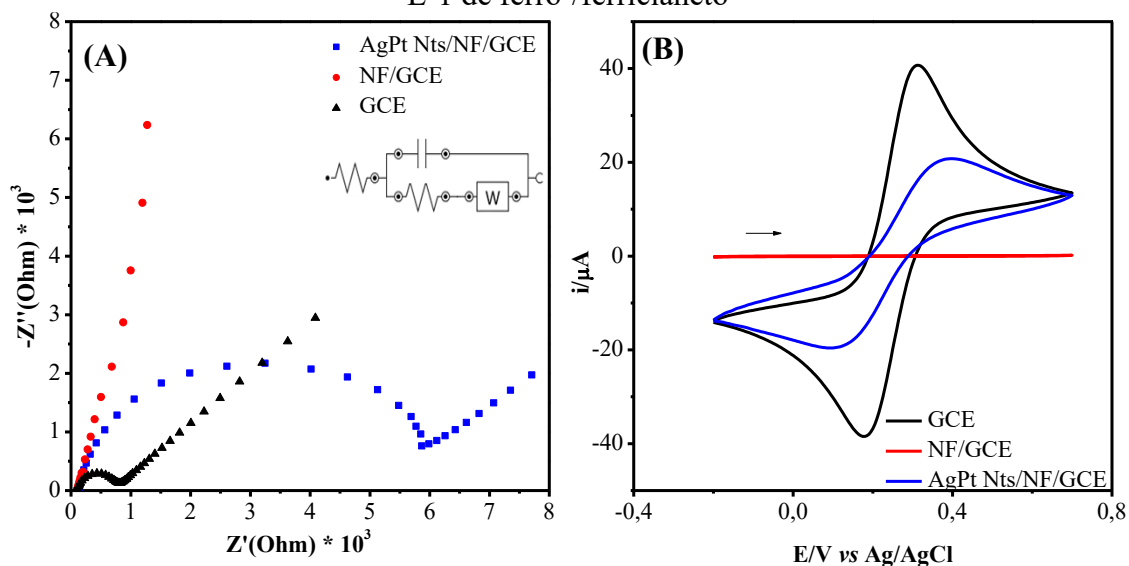
Um pico adicional próximo a +1,0 V foi identificado no material modificado com Nafion. Além disso, as nanopartículas de AgPt demonstraram a capacidade de reduzir o comportamento de evolução de oxigênio do GCE, um efeito relevante, uma vez que a evolução de oxigênio pode interferir em muitos processos eletroquímicos na superfície do eletrodo. Após a adição de Nafion, houve um leve aumento na evolução de

oxigênio, mas sem impacto significativo nos resultados. Este é um ótimo resultado, pois a evolução de oxigênio pode interferir em muitos processos na superfície do eletrodo.

Além da técnica CV, foi empregada EIS para investigar as propriedades elétricas e o processo de transferência de elétrons na interface eletrodo/solução (Zhang *et al.*, 2015; Zhao *et al.*, 2018). Os resultados experimentais foram ajustados a um circuito equivalente, conforme ilustrado na Figura 7 A. A resistência à transferência de carga (R_{ct}) para o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ foi determinada pelo diâmetro do semicírculo no gráfico de Nyquist (Zhang; Liu; Wang, 2015; Zhang *et al.*, 2015; Zhao *et al.*, 2016). Para o GCE não modificado, a R_{ct} foi de 686 Ω , refletindo a resistência inerente do material.

Após a modificação com Nafion, observou-se um aumento significativo na R_{ct} , como também evidenciado pela CV (Figura 7 B). Esse aumento é atribuído à presença de grupos carregados negativamente no Nafion, que interferem na densidade de carga na superfície do eletrodo e dificultam o processo de transferência de carga para a sonda redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Jadi *et al.*, 2020). Por outro lado, os eletrodos modificados com nanotubos de AgPt (NTs/NF/GCE AgPt) exibiram uma R_{ct} de 5,39 k Ω . A redução na resistência à transferência de carga, quando comparada ao Nafion puro, pode ser atribuída ao desempenho eletrocatalítico das nanopartículas de Pt e Ag. Essas partículas apresentam alta relação superfície-volume e propriedades metálicas que favorecem a condução elétrica.

Figura 7 - Caracterização eletroquímica dos nanotubos de prata e platina. (A) Diagramas de Nyquist respectivos (B) Voltametria cíclica em GCE; Nafion 5,0% (NF/GCE); e AgPt NTs/NF/GCE. (Cloreto de potássio 0,1 mol L⁻¹, contendo 5,0 mmol L⁻¹ de ferro-/ferricianeto



Fonte: Autor.

Legenda:

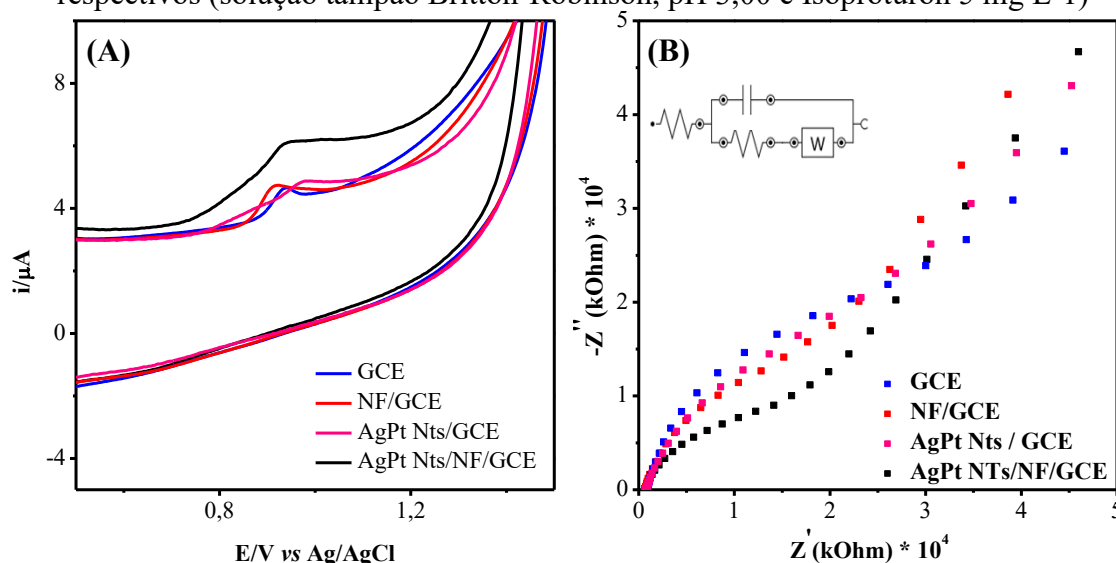
GCE: eletrodo de carbono vítreo;

NF: Nafion 5,0%;

AgPt NTs: Nanotubos de prata e platina.

Os resultados obtidos são comparáveis aos apresentados por Long *et al.* (2020b), onde foi desenvolvido um sensor eletroquímico baseado em uma membrana de Nafion para a detecção de ISO. Embora tenha sido reportada uma elevada resistência de transferência de carga para o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, o desempenho electrocatalítico em relação ao analito ISO foi satisfatório. Isso é consistente com os resultados observados no presente estudo, conforme mostrado na Figura 8 A e B, onde os dados de EIS para ISO nos mesmos materiais confirmam o desempenho do sensor. Esses resultados ressaltam o potencial do NTs/NF/GCE AgPt como um material eficiente para detecção eletroquímica, mesmo diante de resistências significativas na transferência de carga para pares redox genéricos.

Figura 8 - Caracterização eletroquímica. (A) Voltametria cíclica em GCE; Nafion 5,0% (NF/GCE); AgPt NTs/GCE; e AgPt NTs/NF/GCE; (B) Diagramas de Nyquist respectivos (solução tampão Britton-Robinson, pH 3,00 e Isoproturon 5 mg L⁻¹)



Fonte: Autor.

Legenda:

GCE: eletrodo de carbono vítreo;

NF: Nafion 5,0%;

AgPt NTs: Nanotubos de prata e platina.

Deste modo, a análise da R_{ct} dos diferentes eletrodos, conforme mostrado na Figura 8 B, revelou valores distintos dependendo das modificações realizadas. O GCE não modificado apresentou um R_{ct} elevado, de 52,88 k Ω , devido à sua resistência intrínseca. Após a modificação com NF, houve uma redução significativa no R_{ct} para 30,34 k Ω . Essa diminuição pode ser atribuída à presença de grupos sulfônicos no Nafion, que facilitam a transferência de prótons e íons, reduzindo a barreira energética para os processos de transferência de elétrons (Bennett *et al.*, 2006).

A integração de nanotubos de AgPt no GCE, em conjunto com o Nafion (NTs/NF/GCE AgPt), resultou em uma redução ainda mais pronunciada no R_{ct} , atingindo 17,43 k Ω . Essa melhoria é explicada pelas propriedades únicas dos NTs de AgPt, onde os nanotubos de prata fornecem alta condutividade elétrica e grande área superficial, enquanto a platina oferece excelente atividade catalítica (Bennett *et al.*, 2006; Xu *et al.*, 2017). A combinação dessas características melhora significativamente as propriedades eletrocatalíticas, facilitando a transferência de elétrons e aumentando a sensibilidade e eficiência do eletrodo na detecção de ISO.

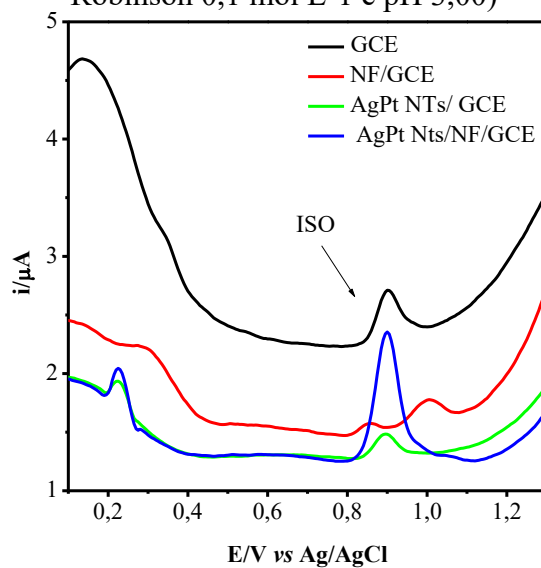
Essas observações destacam o potencial do uso de materiais nanoestruturados, como os NTs de AgPt, em combinação com polímeros condutores como o Nafion, como uma abordagem eficaz para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos avançados. A

integração de propriedades eletrocatalíticas otimizadas e condutividade melhorada demonstra uma estratégia promissora para a detecção sensível e seletiva de compostos como o isoproturon (ISO).

9.3.3 Atividade seletiva na detecção de ISO

A análise eletroquímica utilizando DPV forneceu informações cruciais sobre o comportamento do ISO ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$) em GCE com e sem modificação, conforme mostrado na Figura 9. Os resultados apresentados na Figura 9 destacaram perfis voltamétricos distintos para os diferentes eletrodos na presença do analito. Após a adição de ISO à célula eletroquímica, processos de oxidação foram claramente detectados em potenciais específicos para o GCE puro, Nafion, AgPt NTs e o sensor AgPt NTs/NF/GCE.

Figura 9 - Voltametria de pulso diferencial em GCE; Nafion 5,0% (NF/GCE); AgPt NTs/GCE; e AgPt NTs /GCE (1,0 mg L⁻¹ Isoproturon em solução tampão Britton-Robinson 0,1 mol L⁻¹ e pH 3,00)



Fonte: Autor.

Legenda:

GCE: eletrodo de carbono vítreo;

NF: Nafion 5,0%;

AgPt NTs: Nanotubos de prata e platina.

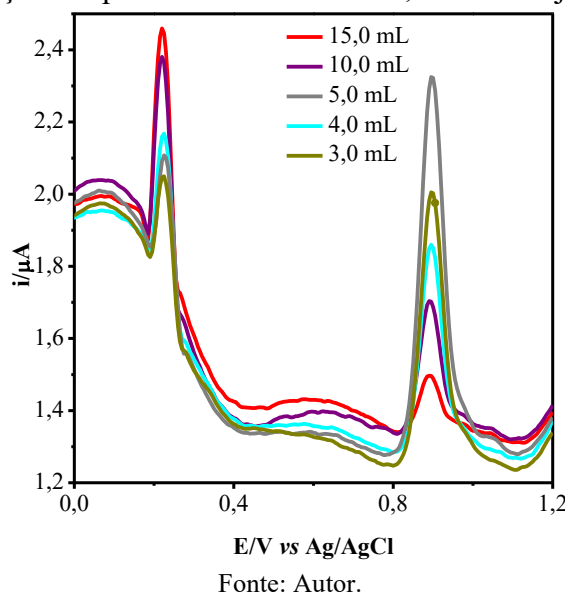
Notavelmente, a corrente de pico de oxidação no AgPt NTs/NF/GCE foi observada em um potencial ligeiramente menor que o do GCE não modificado. Embora esse comportamento não represente diretamente um efeito eletrocatalítico significativo, a modificação promove a oxidação do ISO na superfície do eletrodo, resultando em sinais de corrente mais altos e bem definidos, com picos estreitos e bem definidos. Além disso,

as regiões de evolução de oxigênio foram deslocadas para potenciais mais positivos, destacando-se a capacidade da modificação em minimizar interferências, o que melhora a detecção e sensibilidade do analito.

Os voltamogramas também demonstraram um aumento expressivo na corrente de pico, cerca de 2,6 vezes maior no sensor AgPt NTs/NF/GCE comparado ao não modificado, atribuído ao aumento substancial na área de superfície eletroativa devido à presença de nanopartículas bimetálicas. Esse comportamento resulta de um efeito sinérgico entre os materiais metálicos (Ag e Pt), que ampliam significativamente o desempenho do sensor. A dispersão de metais nobres em um suporte econômico, como a sílica (SiO_2), oferece uma solução estratégica para mitigar a escassez desses materiais. Essa abordagem permite explorar de forma eficiente as propriedades eletrocatalíticas dos metais nobres, ao mesmo tempo em que reduz o custo geral de produção, tornando o sensor mais acessível e sustentável para aplicações práticas.

A atividade seletiva aprimorada do sensor AgPt NTs/NF/GCE foi ainda mais favorecida pela incorporação de Nafion, um agente formador de filme, que facilita a oxidação do ISO. Esse sensor foi selecionado para testes adicionais devido à sua alta seletividade e sensibilidade. Estudos complementares, apresentados Figura 10, indicaram que volumes menores de modificação resultam em correntes de pico mais altas, com o melhor desempenho observado para um volume de 5 μL . Sendo este definido para otimizações futuras.

Figura 10 - Estudo de diferentes alíquotas de modificação (3,0; 4,0; 5,0; 10,0; e 15,0 μL) aplicadas à superfície do eletrodo GCE. Condições experimentais: Isoproturon de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em solução tampão Britton-Robinson $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ajustado para pH 3,00



Legenda:

GCE: eletrodo de carbono vítreo;

NF: Nafion 5,0%;

AgPt NTs: Nanotubos de prata e platina.

9.3.4 Efeito da velocidade de varredura e pH

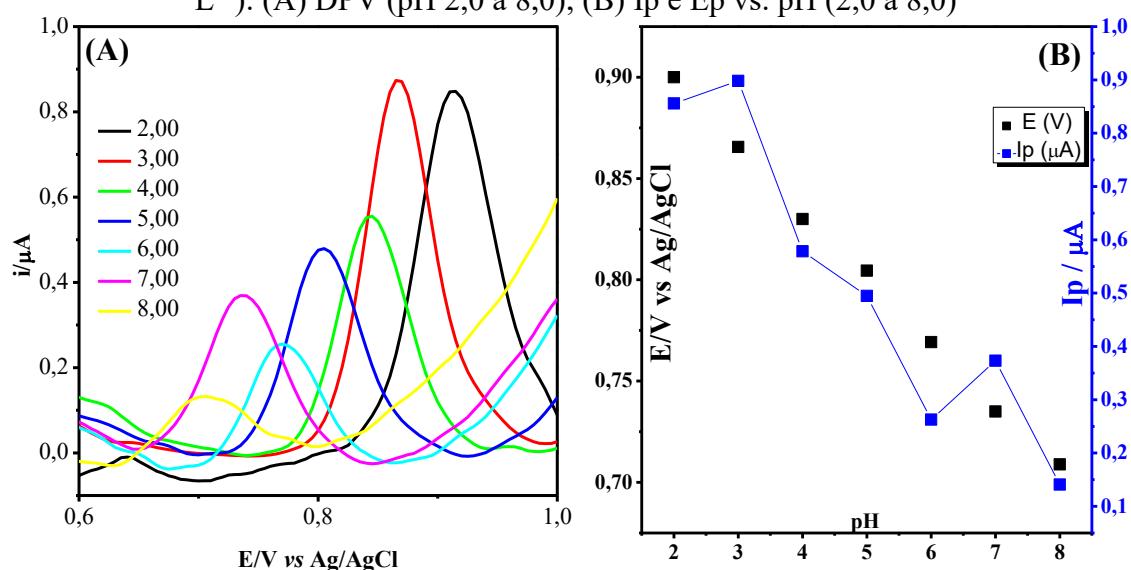
A degradação do ISO em solução aquosa apresenta maior intensidade em pH neutro (Lai *et al.*, 2022). Nessa faixa de pH, os valores da constante cinética (k_{obs}) atingem seu máximo, indicando a maior taxa de degradação. Por outro lado, em condições ácidas e alcalinas, o processo de degradação é levemente inibido (Lai *et al.*, 2022). No presente trabalho, observou-se que, ao se deslocar o meio para valores de pH alcalinos, como evidenciado na Figura 11 A, ocorreu uma redução significativa na corrente de pico anódica. Essa diminuição pode ser atribuída, em parte, à elevada concentração de íons OH^- em meios alcalinos. No entanto, outros fatores podem estar envolvidos. Estudos anteriores destacam a eficiência de nanopartículas metálicas suportadas em sílica, especialmente em combinação com platina, na reação de evolução de oxigênio (OER) (Ravichandran *et al.*, 2022).

Assim, em ambientes alcalinos, ocorre uma competição entre a oxidação do ISO e a reação de evolução de oxigênio na mesma faixa de potencial, resultando em uma eficiência reduzida para a oxidação do ISO.

Para mitigar os efeitos competitivos de outras reações eletroquímicas e assegurar a integridade das amostras analisadas, o estudo de pH foi realizado em uma faixa que variou de condições ácidas a levemente alcalinas. Os valores de pH avaliados foram 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0 e 8,0. Esse intervalo foi escolhido com o objetivo de minimizar interferências e garantir uma análise precisa e seletiva do ISO.

As medições de pH foram realizadas utilizando um eletrodo NTs/NF/GCE AgPt imerso em uma solução tampão BR a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 11 - Respostas eletroquímicas obtidas com o sensor Nanotubos de prata e platina (AgPt NTs)/ Nafion 5,0% (NF)/ eletrodo de carbono vítreo (GCE) (Isoproturon $0,20 \text{ mg L}^{-1}$): (A) DPV (pH 2,0 a 8,0); (B) I_p e E_p vs. pH (2,0 a 8,0)



Fonte: Autor.

Após uma análise detalhada dos voltamogramas apresentados na Figura 11 A, foi observado que os valores potenciais se deslocam para regiões menos positivas com o aumento do pH. Interessantemente, a corrente de pico de oxidação apresenta uma tendência ascendente até alcançar um máximo em pH 3,0, após o qual ocorre um declínio no sinal. Esse comportamento sugere que o pH 3,0 representa um ponto crítico em que o processo de oxidação do ISO é mais evidente.

Para garantir precisão e confiabilidade na análise dos dados, utilizou-se uma técnica de correção de linha de base, eliminando os valores de corrente capacitiva. Conforme mostrado na Figura 11 B, os resultados revelam uma relação mais clara entre os potenciais de pico (E_p), a corrente de pico (I_p) e o pH. Em pH 3,0, o pico

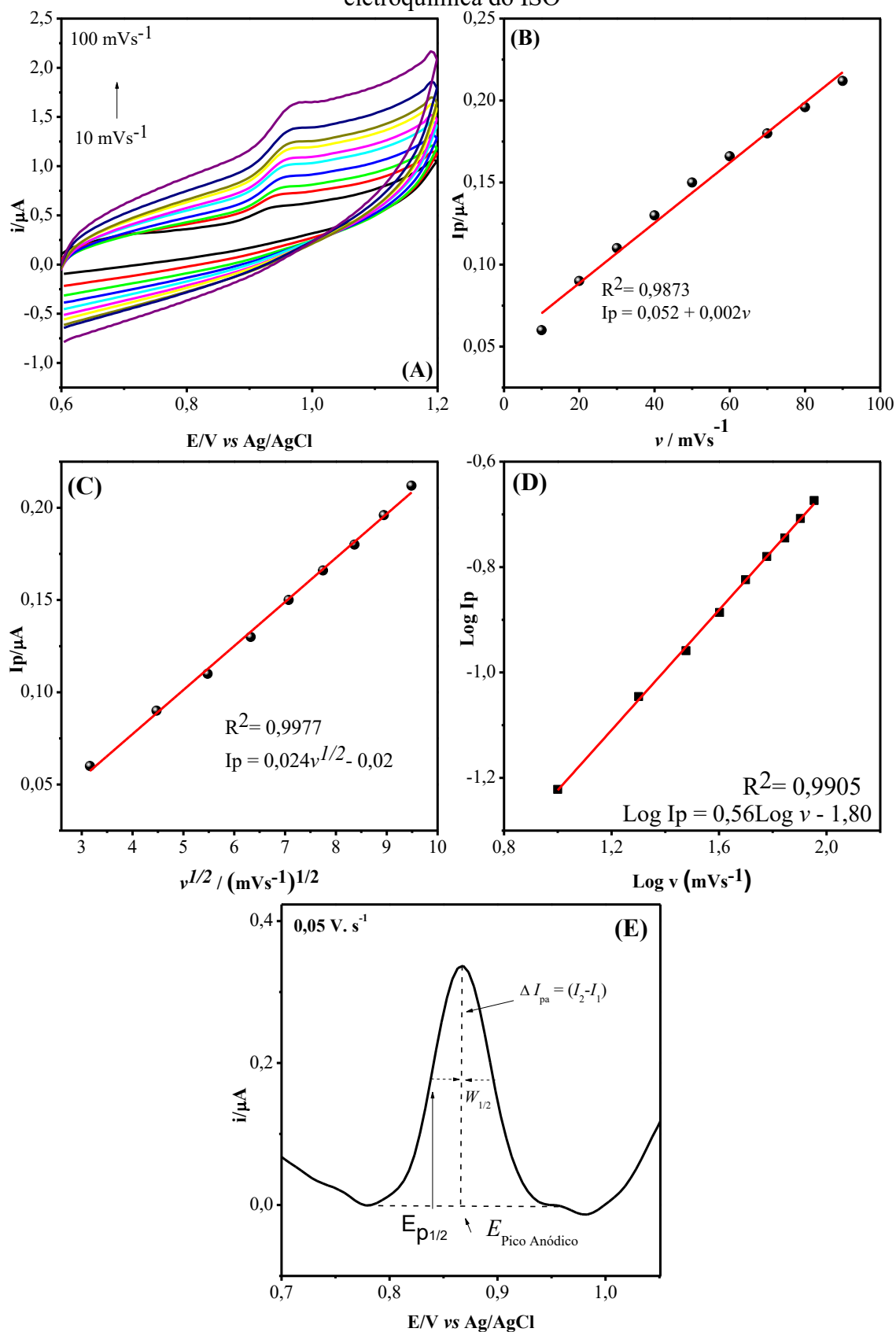
correspondente ao ISO é bem definido, evidenciando essa condição como a mais favorável para sua oxidação.

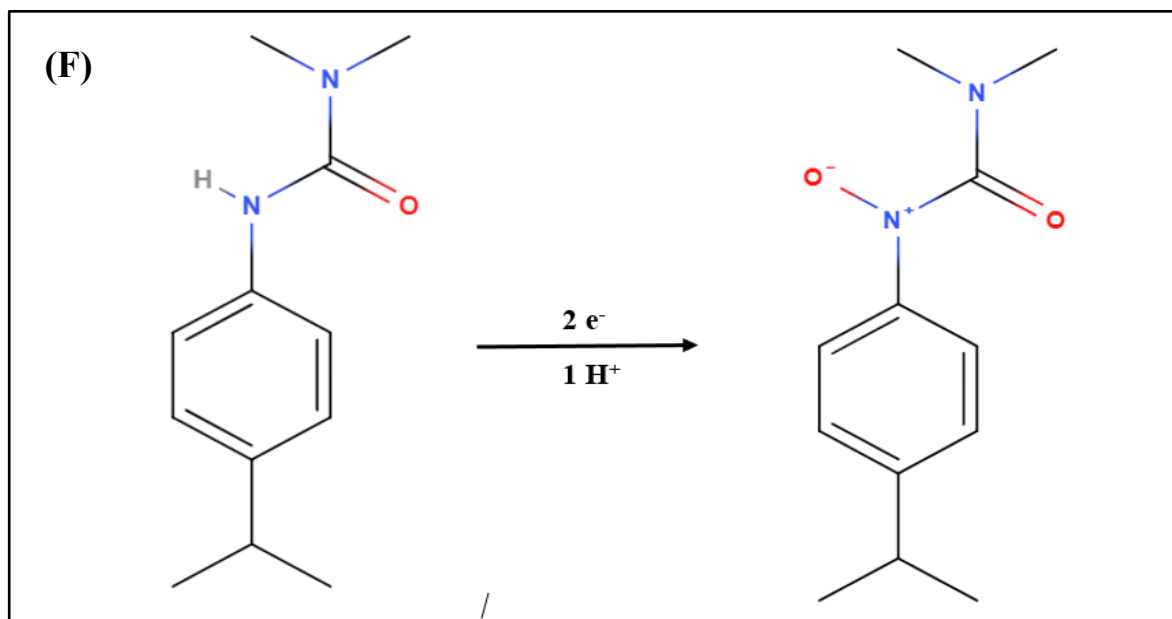
A relação entre o potencial de pico e o pH, apresentada na Figura 11 B, segue uma tendência linear descrita pela equação $E_{pa} = 0,9617 - 0,0319 (\text{pH})$, com um elevado coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9981$). Essa dependência linear demonstra uma conexão diretamente proporcional entre o pH da solução e o potencial de pico observado.

Ao analisar a inclinação obtida para o processo redox do ISO, nota-se sua correlação com a equação de Nernst, que estabelece que a variação de potencial em uma reação eletroquímica é proporcional ao logaritmo da razão das concentrações das espécies envolvidas. Para pares redox H^+/e^- , a inclinação típica é de 0,0592 V/pH (59,2 mV/pH) a 25°C [298,15 K]. A inclinação obtida para o ISO, de 0,0319 V/pH, indica uma razão de proporcionalidade entre prótons e anions de $\text{H}^+/\text{e}^- = 0,54$, evidenciando características únicas do mecanismo redox envolvido.

Posteriormente, a velocidade de varredura (ν) foi investigada por CV. O eletrólito de suporte utilizado foi uma solução BR com concentração de 0,10 mol L⁻¹ e pH ajustado para 3,0. Além disso, o ISO foi adicionado à solução em uma concentração final de 0,20 mg L⁻¹. Os experimentos foram realizados sequencialmente utilizando o mesmo eletrodo. A análise da ν permite determinar propriedades essenciais do sistema, como o número de elétrons envolvidos na oxidação do composto e a cinética de transferência de massa (Brett, 1996; Skoog, 2006). Os voltamogramas foram registrados em diferentes ν , variando de 10 a 100 mV s⁻¹. Os resultados obtidos, juntamente com os voltamogramas correspondentes, estão apresentados na Figura 12 A.

Figura 12 - Respostas eletroquímicas obtidas com o sensor AgPt NTs/NF/GCE (ISO 0,20 mg L) (A) CVs em diferentes ν (10 a 100 mV s^{-1}); (B) I_p versus ν ; (C) I_p versus $\nu^{1/2}$; (D) $\log I_p$ versus $\log \nu$; (E) E_p vs. $\log \nu$; (F) Mecanismo proposto para a oxidação eletroquímica do ISO





Fonte: Autor.

Para avaliar qual etapa do processo redox é a mais lenta — se é a adsorção ou a difusão das espécies eletroativas —, os valores de corrente de pico registrados foram plotados em função de ν , conforme mostrado na Figura 12 B.

A partir da análise dos voltamogramas, verifica-se que o aumento da ν está associado a um aumento na corrente de pico e a um deslocamento do potencial de oxidação para valores mais positivos. Esse comportamento é característico de reações irreversíveis (Matsuda; Ayabe; Reinmuth, 1959).

Adicionalmente, observa-se que, à medida que a taxa de varredura aumenta, a área sob o voltamograma também cresce, indicando a contribuição significativa do componente de corrente capacitiva. A Figura 12 C apresenta um aumento linear entre a corrente de pico (I_p) e a raiz quadrada da taxa de varredura ($\nu^{1/2}$), sugerindo que o sistema é controlado por difusão, de acordo com a equação de Randles-Ševčík (Han *et al.*, 2024a; Han *et al.*, 2024b). O coeficiente de determinação (R^2) de 0,9873 reforça a linearidade dessa correlação.

Além disso, o gráfico de $\log I_p$ vs. $\log \nu$ (Figura 12 D) revelou uma inclinação de 0,56, muito próxima do valor teórico de 0,5, confirmando o mecanismo típico de transporte controlado por difusão (Matsuda; Ayabe; Reinmuth, 1959). Para determinar o número de elétrons envolvidos na oxidação do ISO, utilizou-se a largura à meia altura ($W_{1/2}$) em pulsos de baixa intensidade, conforme mostrado no voltamograma da Figura 12 E. O valor $W_{1/2}$ do pico anódico, igual a 0,055 V, indica que o mecanismo de oxidação envolve 2 elétrons. Isso sugere uma relação proporcional entre a oxidação do analito e o

envolvimento de 2 elétrons e 1 próton. O mecanismo proposto ilustrado na Figura 12 F alinha-se com mecanismos relatados anteriormente na literatura (Morawski *et al.*, 2020d).

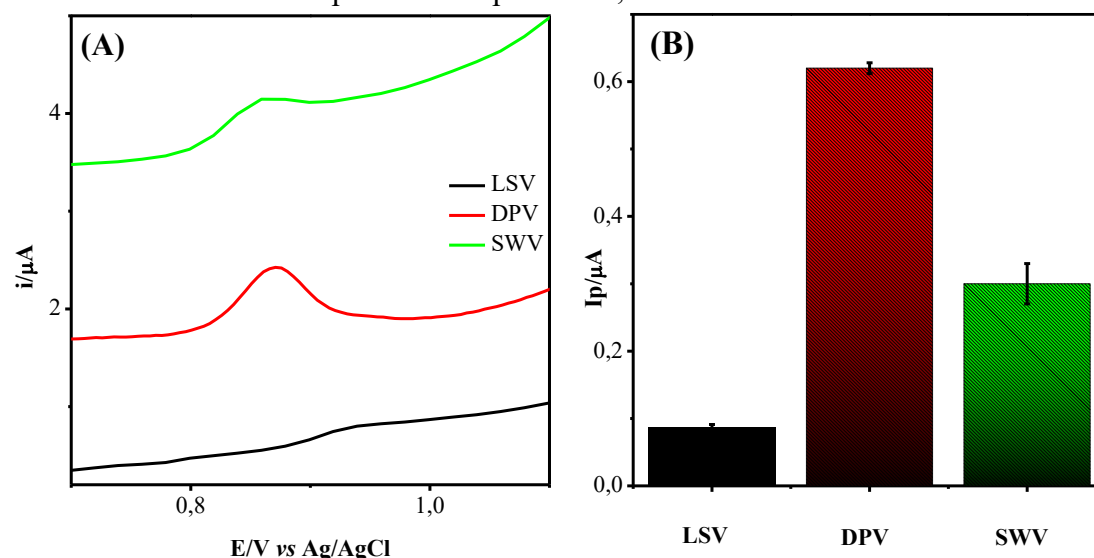
9.3.5 Otimizações das condições para detecção de ISO

A seleção da técnica voltamétrica mais apropriada para o sensor eletroquímico proposto é um passo crucial no seu desenvolvimento. Para maximizar a sensibilidade na detecção do ISO, investigaram-se as respostas de três técnicas distintas: LSV, DPV e SWV. Os parâmetros experimentais foram ajustados cuidadosamente para garantir uma comparação coerente e confiável entre os métodos avaliados.

Os resultados dessa comparação, apresentados na Figura 13, mostram o desempenho das diferentes técnicas utilizando a plataforma AgPt NTs/NF/GCE para a determinação de ISO na concentração de $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ em uma solução tampão BR $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, com pH ajustado para 3,0. Os voltamogramas apresentados na Figura 13 A indicam que a DPV é a técnica mais sensível para a análise do ISO. Ela demonstra picos de corrente significativamente mais altos durante o processo de oxidação (Figura 13 B), o que pode ser atribuído à predominância de correntes faradaicas e à supressão quase total de correntes capacitivas. Essa característica confere à DPV uma sensibilidade superior em comparação com as demais técnicas avaliadas.

Por outro lado, a SWV é geralmente recomendada para sistemas reversíveis, nos quais tanto os componentes direto quanto reverso da corrente desempenham um papel importante (Brett, 1996; Skoog, 2006). No entanto, no sistema experimental em questão, apenas as correntes diretas estão envolvidas, situação que corrobora os resultados obtidos por DPV. Dessa forma, a DPV foi selecionada como a técnica eletroanalítica preferencial para fins de sensoriamento.

Figura 13 - Estudo de técnicas. (A) Voltamogramas obtidos para $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ de ISO utilizando as técnicas LSV, SWV e DPV. (B) Resposta correspondente da corrente de pico de ISO para LSV, SWV e DPV



Fonte: Autor.

Legenda:

ISO: Isoproturon;

DPV: Voltametria de pulso diferencial.

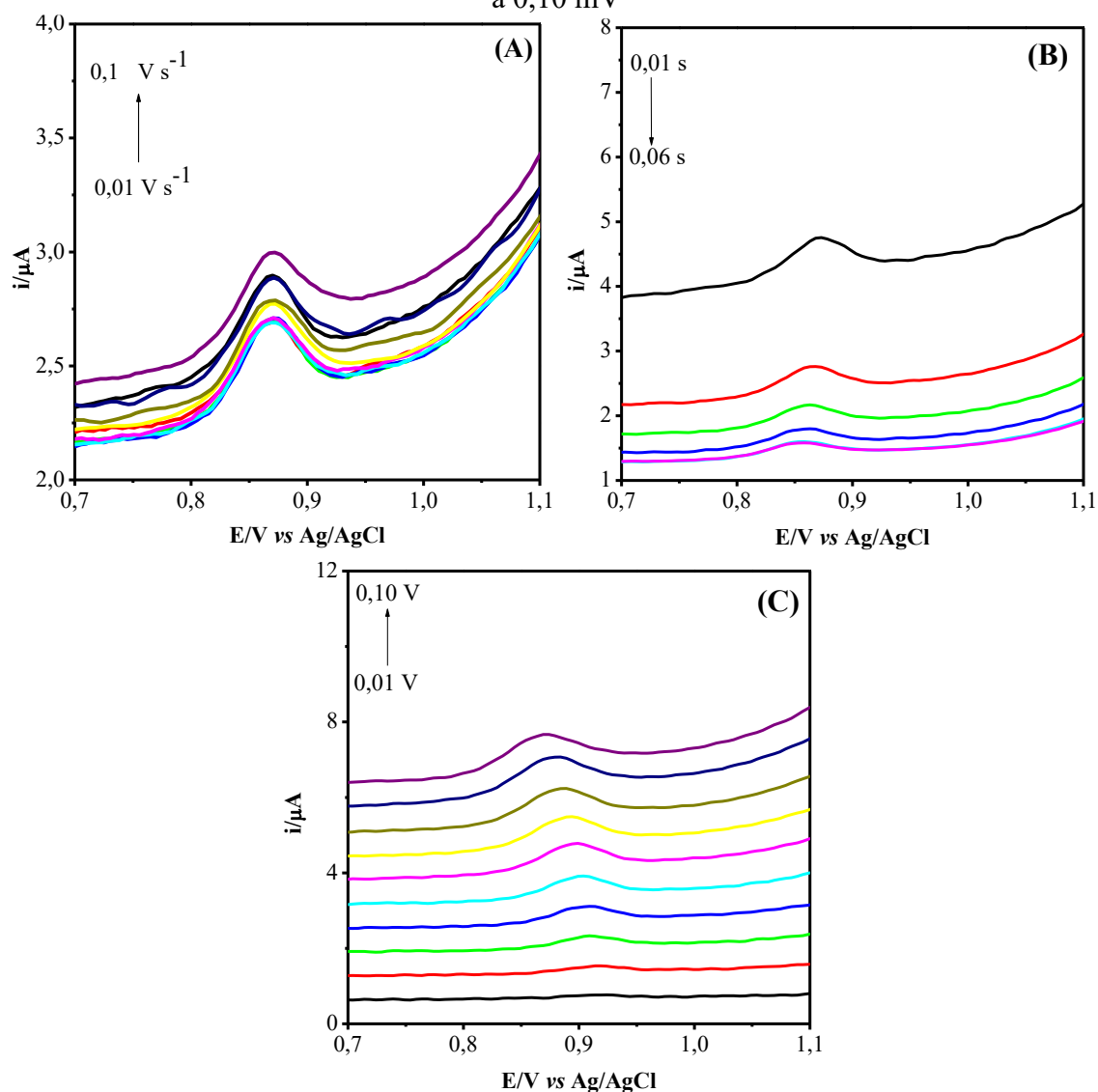
LSV: Voltametria de varredura linear;

SWV: Voltametria de onda quadrada.

Subsequentemente, investigações foram realizadas para otimizar os parâmetros da DPV sob as condições experimentais previamente estabelecidas. O objetivo principal foi maximizar a intensidade do sinal analítico, melhorar a resolução dos picos e reduzir o tempo de análise. Para isso, as medições de DPV foram realizadas variando a ν entre 10 e 100 mV s^{-1} , t_{pulse} de 0,01 a 0,06 s e $E_{\text{amplitude}}$ de 10 a 100 mV.

Os resultados dessas variações estão apresentados na Figura 14 e na Tabela 3, que destacam a faixa avaliada e os parâmetros selecionados para os estudos de otimização. Como resultado, os parâmetros escolhidos permitiram medições voltamétricas rápidas, com duração de apenas alguns segundos, e produziram picos bem definidos com sinais analíticos elevados. Essas condições otimizadas foram, portanto, implementadas em experimentos subsequentes para a detecção eletroquímica de ISO, garantindo alta sensibilidade e eficiência na análise.

Figura 14 - Resposta de corrente do ISO sob diferentes condições de DPV: (A) Variação de v de 0,01 a 0,10 mV s^{-1} ; (B) t_{pulse} de 0,10 a 0,06 s; (C) $E_{\text{amplitude}}$ de 0,01 a 0,10 mV



Fonte: Autor.

Legenda:
ISO: Isoproturon;
DPV: Voltametria de pulso diferencial.

Tabela 3 - Estudo de otimização de parâmetros da DPV para detecção de ISO na plataforma AgPt NTs/NF/GCE

Parâmetro	Faixa estudada	Condição escolhida
$v/ \text{mV s}^{-1}$	10 - 100	40
$t_{\text{pulse}} / \text{s}$	0,01 - 0,06	0,01
$E_{\text{amplitude}} / \text{mV}$	10 - 100	90

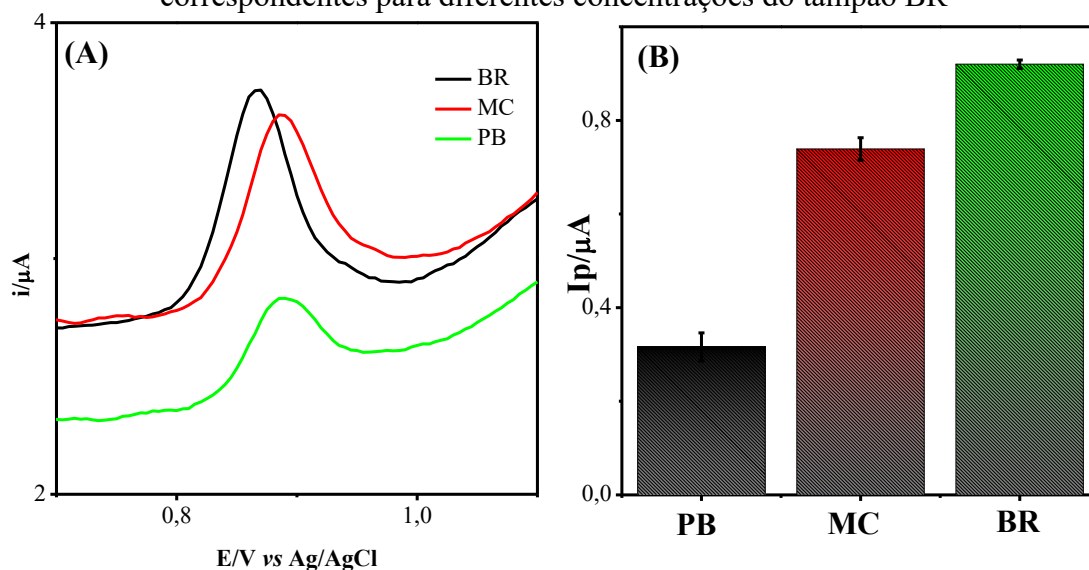
Fonte: Autor.

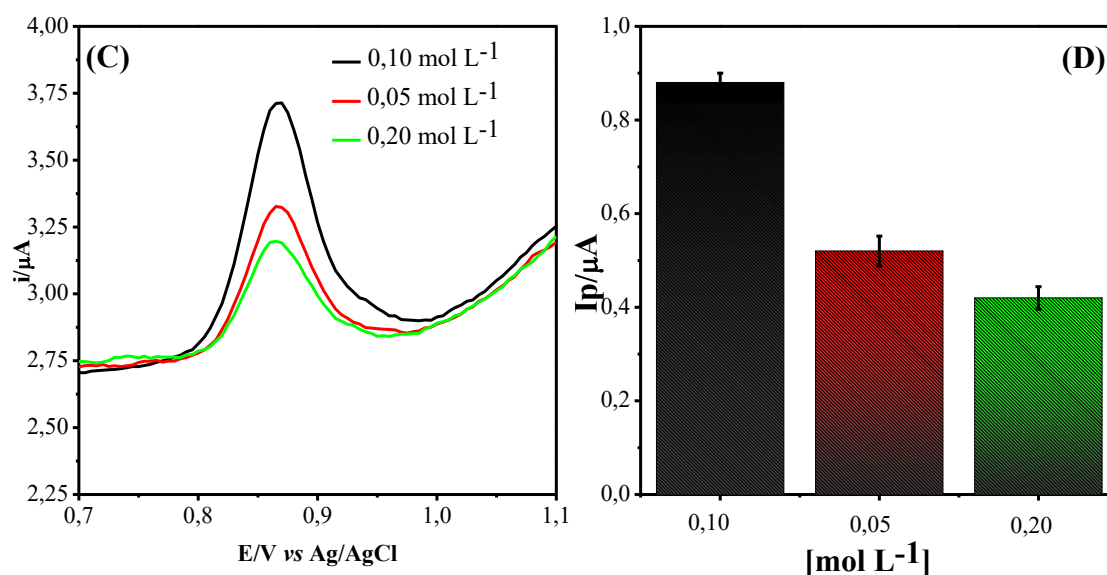
O estudo seguinte focou na avaliação do eletrólito de suporte, utilizando três tampões distintos: BR, McIlvaine e PB. Esses tampões foram selecionados com base em sua capacidade de tamponamento, garantindo que incluíssem o pH 3,0, conforme definido anteriormente. As medições voltamétricas realizadas estão apresentadas na Figura 15.

No geral, o tampão BR na concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ proporcionou o melhor sinal de corrente, apresentando a resposta ideal para o ISO (Figura 15 A). Ele exibiu um pico de corrente bem definido na faixa de potencial de 0,78 V a 0,98 V, com desvios mínimos entre as medições (Figura 15 B) Por essa razão, o tampão BR foi selecionado como eletrólito de suporte para os experimentos.

A avaliação da concentração do tampão BR visou determinar a condição ideal que maximizasse a corrente de pico. Três concentrações diferentes ($0,05$, $0,10$ e $0,20 \text{ mol L}^{-1}$) foram analisadas em triplicata, como ilustrado na Figura 15 C. Os resultados mostraram que a concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ gerou uma corrente de pico significativamente maior (Figura 15 D), enquanto as demais apresentaram uma redução de aproximadamente 50% no sinal. Portanto, a concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ foi escolhida para os experimentos subsequentes, por combinar a menor molaridade do eletrólito com uma resposta superior em termos de corrente de pico.

Figura 15 - Estudo de eletrólito. (A) DPV em BR, McIlvaine e fosfato (PB) a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$; (B) Respostas de I_p para diferentes eletrólitos de suporte; (C) Variação da concentração do tampão BR entre $0,05$ e $0,20 \text{ mol L}^{-1}$; (D) Respostas de I_p correspondentes para diferentes concentrações do tampão BR





Fonte: Autor.

Legenda:

BR: Solução tampão Britton-Robinson;

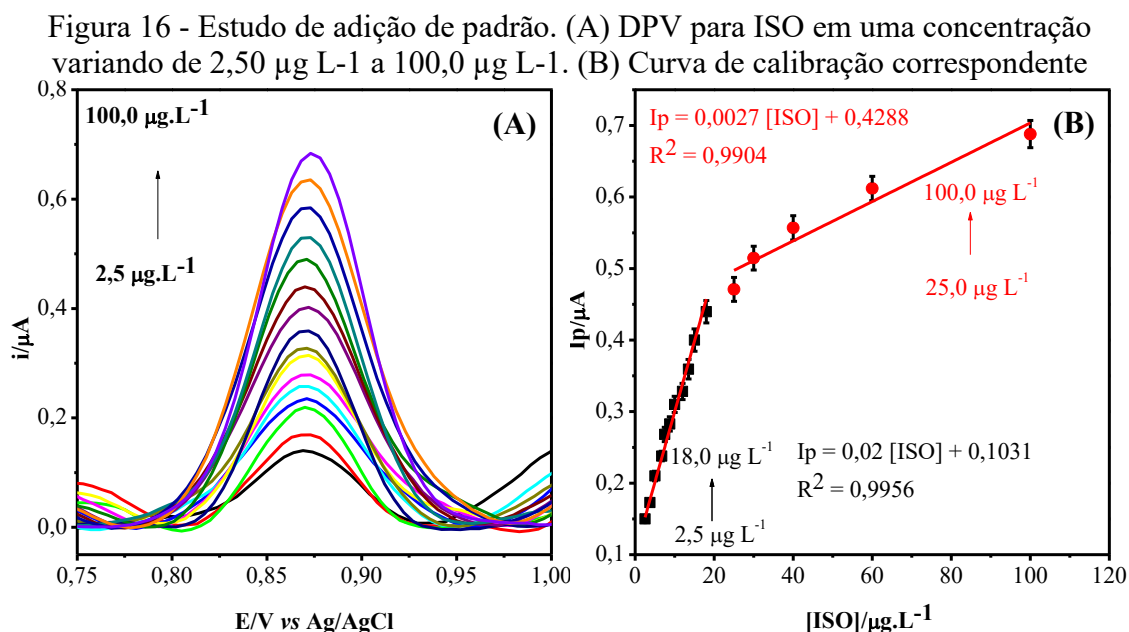
DPV: Voltametria de pulso diferencial;

Ip: Corrente de pico.

9.3.6 Determinação voltamétrica do ISO

Após a conclusão do processo de otimização, o desempenho do material foi avaliado de forma rigorosa por meio de testes analíticos. Uma curva de calibração foi construída medindo concentrações de ISO na faixa de 2,50 a 100,0 μg L⁻¹ (Figura 16). Os experimentos foram realizados nas condições otimizadas previamente, utilizando pH 3,0 e uma concentração de tampão BR de 0,10 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte. Para garantir a confiabilidade dos resultados, cada experimento foi realizado em triplicata ($n=3$). Além disso, os valores de branco foram subtraídos das medições para isolar as correntes faradaicas associadas ao ISO.

A curva de calibração apresentou duas regiões lineares bem definidas (Figura 16 B), cada uma descrita com precisão por uma equação matemática obtida através de regressão linear. A primeira faixa linear, entre 2,5 e 18,0 μg L⁻¹, seguiu a equação $I_p = 0,02 \text{ ISO} + 0,1031$ ($R^2 = 0,9956$). Já a segunda faixa linear, entre 25,0 e 100,0 μg L⁻¹, foi descrita por $I_p = 0,003 \text{ ISO} + 0,4288$ ($R^2 = 0,9904$).



Fonte: Autor.

Legenda:

ISO: Isoproturon;

DPV: Voltametria de pulso diferencial.

Esse comportamento pode ser atribuído à nanoestruturação tridimensional do material do eletrodo, que favoreceu a formação de uma superfície complexa, capaz de interagir com o analito de forma variável devido às diferentes constantes de dissociação de equilíbrio. Apesar de ambas as faixas apresentarem bom ajuste, a faixa de concentração mais baixa foi considerada para este estudo, uma vez que o ISO é geralmente encontrado em concentrações muito baixas em amostras de água.

O Limite Máximo de Resíduos (ou MRL) para ISO em água potável varia de acordo com as regulamentações e diretrizes de diferentes países ou órgãos reguladores. Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), concentrações acima de 0,10 $\mu\text{g L}^{-1}$ já foram detectadas em águas potáveis, superficiais e subterrâneas (World Health Organization, 2010). A OMS estabelece um valor de referência para presença de ISO em água potável de 9,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo este um valor base usado como parâmetro mínimo de detecção neste trabalho.

Deste modo, parâmetros analíticos fundamentais foram determinados para avaliar o desempenho do sensor na faixa de concentração mais baixa. O limite de detecção (LOD) encontrado, que representa a menor concentração de ISO detectável de forma confiável, foi de 0,37 $\mu\text{g L}^{-1}$. Já o limite de quantificação (LOQ), que corresponde à

menor concentração de ISO quantificável com precisão, foi determinado como $1,25 \mu\text{g L}^{-1}$ por meio da curva de calibração.

A sensibilidade, expressa pela inclinação da curva de calibração, foi calculada e exibiu um valor igual a $0,02 \mu\text{A L } \mu\text{g}^{-1}$. Esse valor reflete a magnitude da variação na corrente elétrica por unidade de variação na concentração de ISO, oferecendo insights sobre a capacidade do método de detectar pequenas mudanças nos níveis do analito refletindo em sinal analítico de resposta.

O sensor desenvolvido demonstrou a sensibilidade necessária para a análise de amostras de água potável, atendendo às diretrizes da OMS para análise de água (World Health Organization, 2010). Esses resultados indicam que o método proposto pode ser aplicado na análise de amostras reais, mesmo em conformidade com regulamentações rigorosas. Tal desempenho não seria alcançado utilizando um GCE não modificado, destacando a eficácia e necessidade do material desenvolvido.

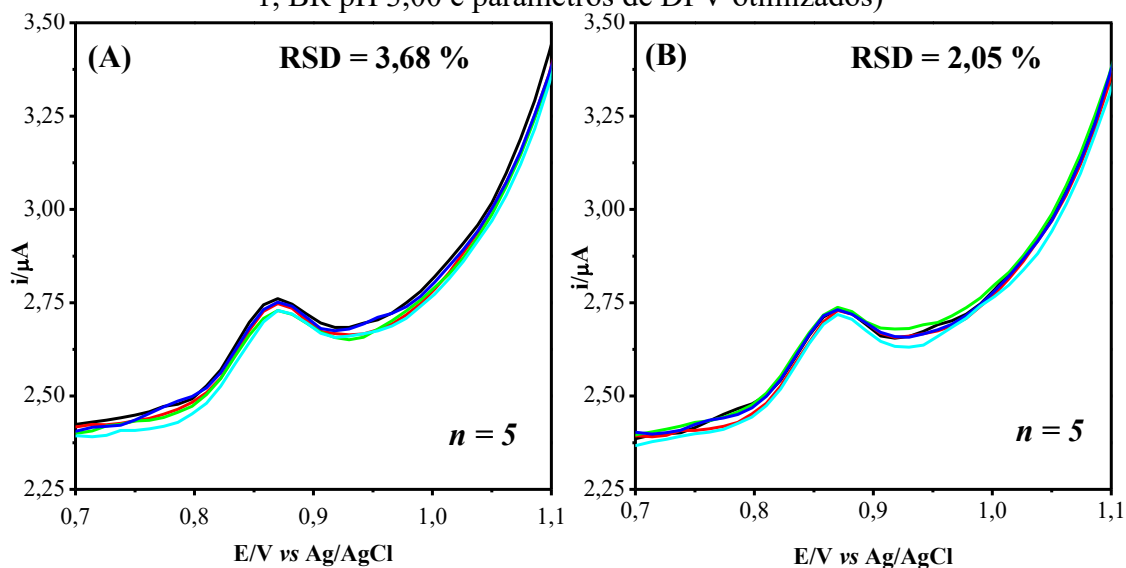
9.3.7 Reprodutibilidade, repetibilidade, seletividade e estabilidade da sonda AgPt NTs/NF/GCE

Repetibilidade e reprodutibilidade são fatores críticos para avaliar o desempenho de um sensor, pois refletem sua confiabilidade e estabilidade em condições operacionais reais (Ghosh *et al.*, 2019). O sensor AgPt NTs/NF/GCE apresentou excelente repetibilidade, com um desvio padrão relativo (RSD) de 3,69%, avaliado a partir de cinco medições consecutivas realizadas com o mesmo sensor, que havia passado por cinco modificações antes das análises (Figura 17 A). Além disso, o sensor demonstrou notável reprodutibilidade, com um RSD de 2,05%, obtido a partir de cinco medições repetitivas realizadas com o mesmo eletrodo e a mesma modificação (Figura 17 B).

A estabilidade do sensor foi então avaliada ao longo de sete semanas. Durante esse período, a dispersão foi armazenada a 7°C e utilizada em temperatura ambiente para criar o filme no GCE. Sob condições otimizadas, as respostas de corrente do AgPt NTs/NF/GCE utilizando DPV para ISO diminuíram em aproximadamente 7,89% após sete semanas, em comparação com a resposta inicial.

Esses resultados indicam que o AgPt NTs/NF/GCE manteve boa estabilidade e permaneceu adequado para uso eletroquímico durante o período avaliado.

Figura 17 - Figuras de mérito (A) DPV utilizando cinco eletrodos modificados distintos; (B) DPV utilizando o mesmo eletrodo em cinco medições consecutivas. (ISO 4,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, BR pH 3,00 e parâmetros de DPV otimizados)



Fonte: Autor.

Legenda:

ISO: Isoproturon;

RSD: Desvio padrão relativo;

BR: Solução tampão Britton-Robinson;

DPV: Voltametria de pulso diferencial.

9.3.8 Aplicação em amostras reais

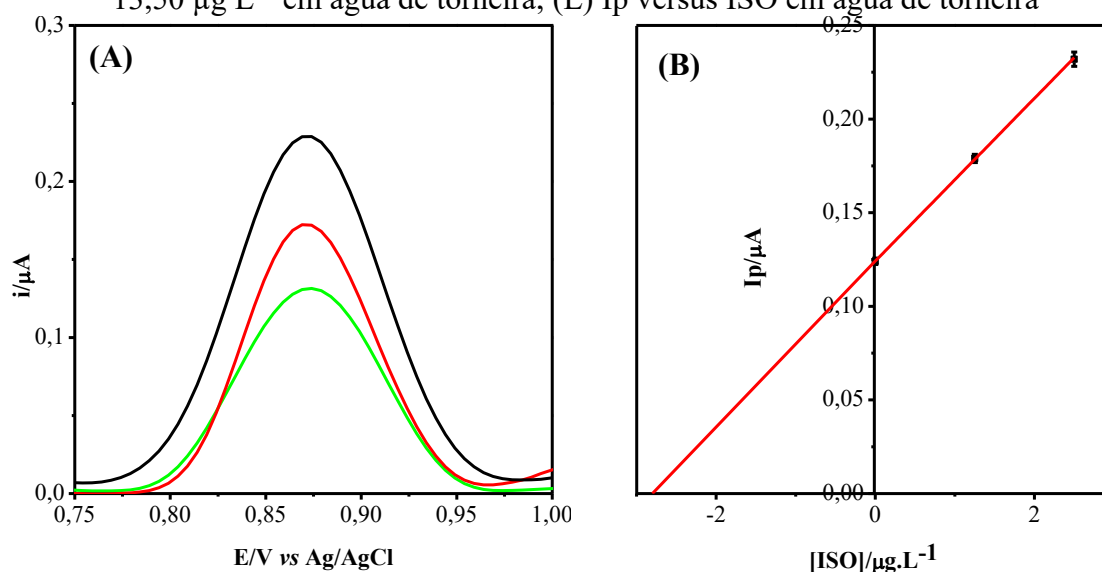
Como o ISO foi detectado anteriormente em várias amostras de água, seu monitoramento desempenha um papel crucial no controle de qualidade da água. A quantificação do ISO é significativa para garantir o controle de qualidade na água, particularmente no contexto de água potável para consumo humano. Consequentemente, um estudo de recuperação foi conduzido usando o método de adição padrão para avaliar a precisão da determinação do ISO em amostras de água de superfície, engarrafada e de torneira (Figura 18 e Tabela 4). Parâmetros físico-químicos foram coletados para avaliar a qualidade da água (Tabela 5) durante a coleta. Pode-se concluir diretamente que os valores de pH, temperatura, salinidade e condutividade estavam todos em uma boa faixa, indicando que as amostras coletadas não necessitavam de etapas adicionais.

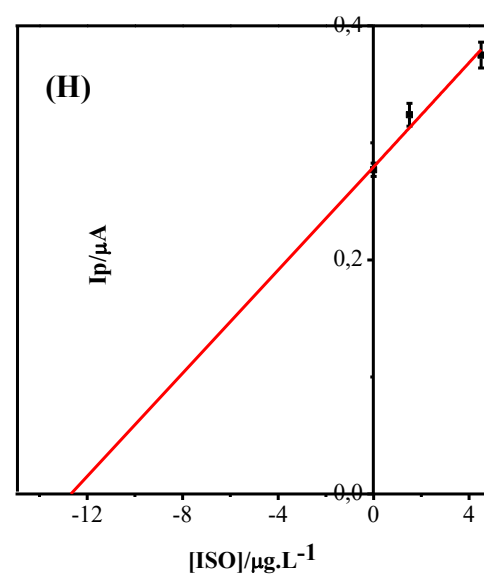
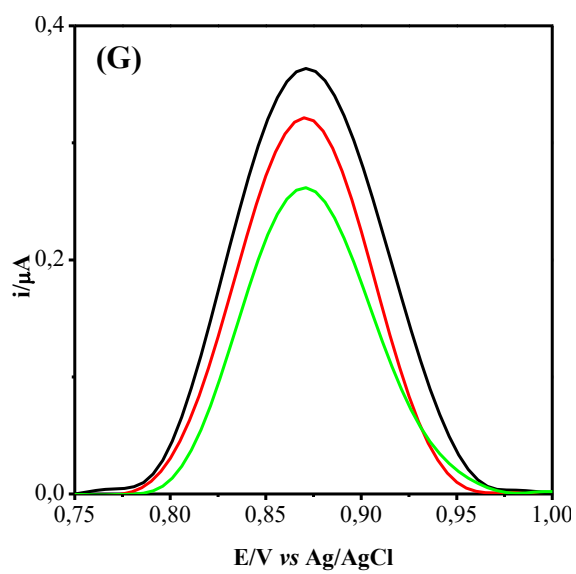
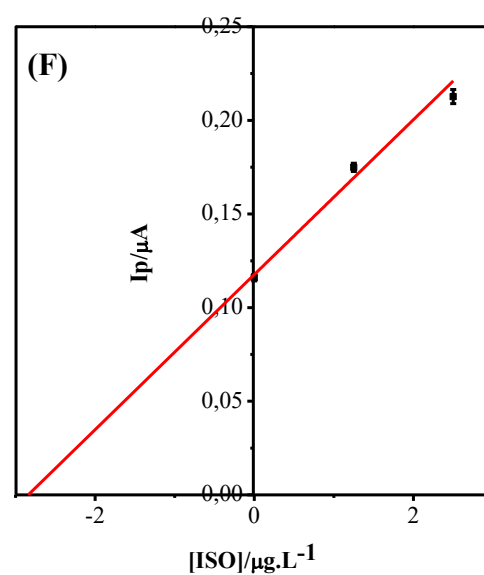
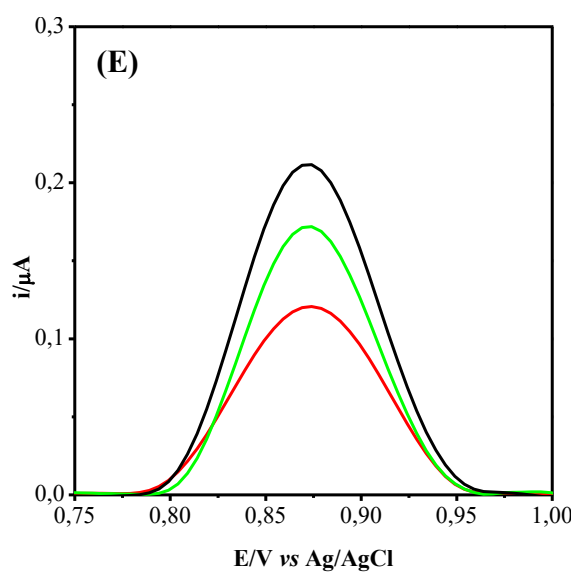
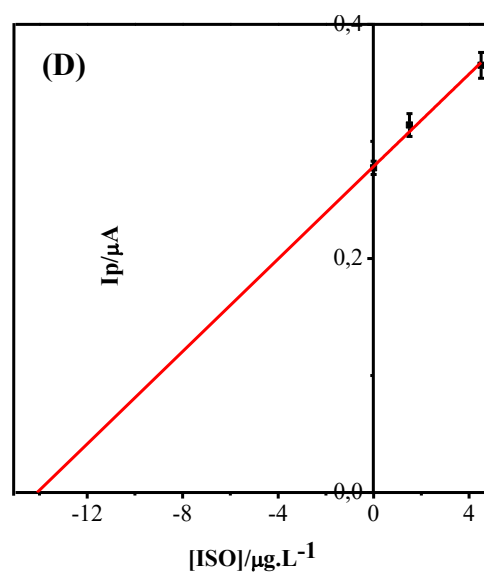
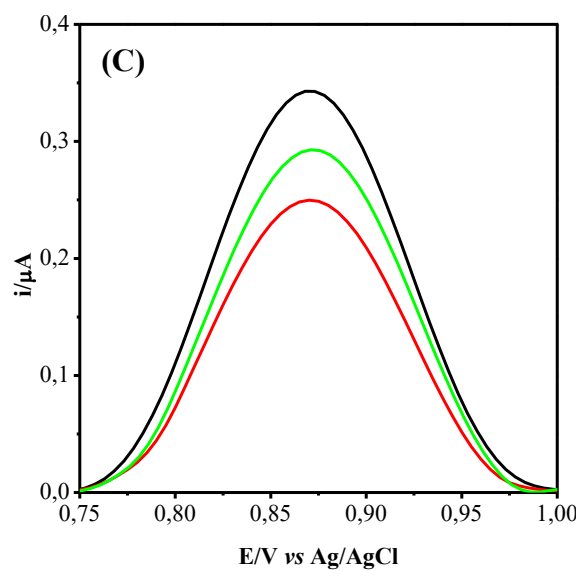
A concentração em cada amostra enriquecida com ISO foi estimada extrapolando as curvas de calibração. Para garantir a confiabilidade, todas as amostras testadas foram avaliadas em triplicata para cada nível de concentração. Comparações

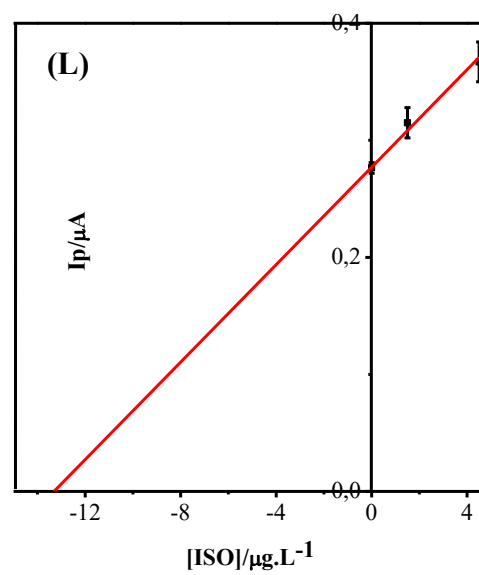
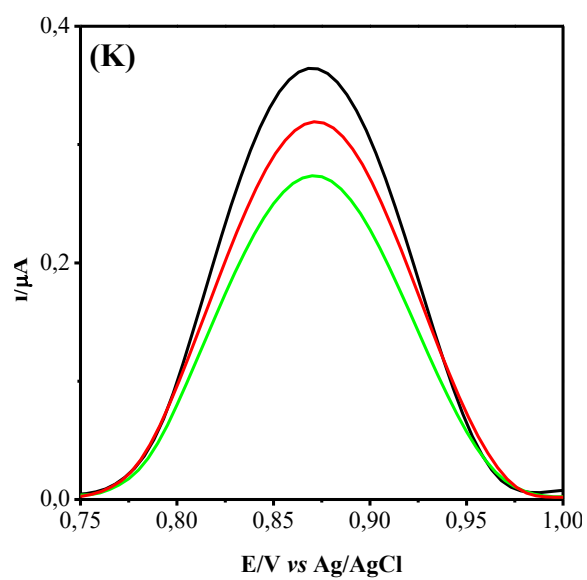
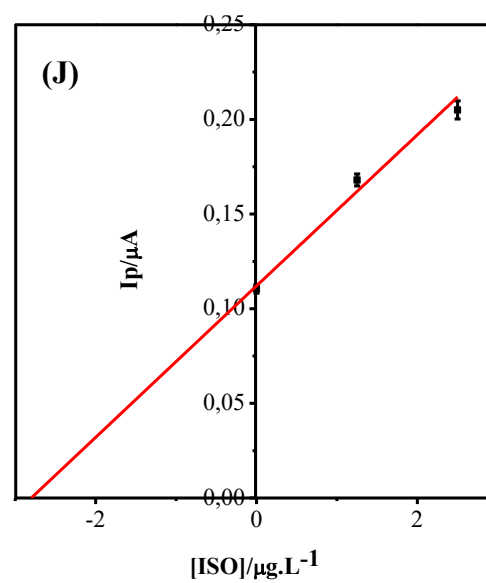
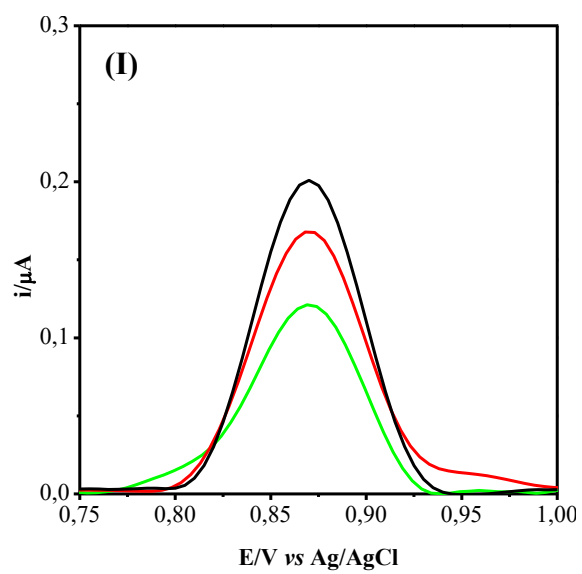
entre a inclinação do método de adição padrão (representando a amostra de água) e a curva de calibração foram feitas para avaliar o grau de interferência causado pela matriz. A boa similaridade observada entre a inclinação do método de adição padrão e a curva de calibração sugere interferência mínima da matriz. Esta descoberta indica que outras substâncias nas amostras de água não afetam significativamente a precisão da determinação de ISO.

Os valores de recuperação variaram de 96,6% a 113,9%, indicando excelente precisão na quantificação de ISO (Latimer, 2023). Vale a pena notar que os valores de recuperação que se situam na faixa de 96,6% a 113,9% sugerem que as concentrações medidas estão estreitamente alinhadas com as concentrações esperadas (Latimer, 2023). Os resultados do estudo demonstram a eficácia do método de adição padrão para determinar baixas concentrações de ISO em amostras de água de superfície, engarrafada e de torneira. A baixa interferência da matriz e a excelente precisão na quantificação de ISO destacam a confiabilidade e a precisão do método, visto que este é um parâmetro importante no desenvolvimento de sensores eletroquímicos.

Figura 18 - Recuperação de ISO adicionado artificialmente utilizando DPV em diferentes tipos de água. (A) Recuperação de $2,50 \mu\text{g L}^{-1}$ em água superficial; (B) I_p versus ISO em água superficial; (C) Recuperação de $2,50 \mu\text{g L}^{-1}$ em água engarrafada; (D) I_p versus ISO em água engarrafada; (E) Recuperação de $2,50 \mu\text{g L}^{-1}$ em água de torneira; (F) I_p versus ISO em água de torneira; (G) Recuperação de $13,50 \mu\text{g L}^{-1}$ em água superficial; (H) I_p versus ISO em água superficial; (I) Recuperação de $13,50 \mu\text{g L}^{-1}$ em água engarrafada; (J) I_p versus ISO em água engarrafada; (K) Recuperação de $13,50 \mu\text{g L}^{-1}$ em água de torneira; (L) I_p versus ISO em água de torneira







Fonte: Autor.

Legenda:
 DPV: Voltametria de pulso diferencial;
 ISO: Isoproturon;
 I_p : Corrente de pico.

Tabela 4 - Valores de recuperação obtidos pelo método de adição padrão para a determinação de ISO

Amostra	Parâmetros		
Água Superficial	Adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2,50	13,50
	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2,79	14,14
	RSD (%)	7,5	5,16
	Recuperação (%)	111,63	104,76
Água Engarrafada	Adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2,50	13,50
	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2,85	13,04
	RSD (%)	7,11	5,6
	Recuperação (%)	113,90	96,60
Água de Torneira	Adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2,50	13,50
	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2,81	13,31
	RSD (%)	7,21	5,48
	Recuperação (%)	112,35	98,61

Fonte: Autor.

Tabela 5 - Parâmetros físico-químicos utilizados no controle de qualidade da água.

Amostra	pH	Oxigênio Dissolvido (%)	Condutividade (μScm^{-1})	Salinidade (ppt)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
Água Superficial	6,66	79,6	74,0	0,03	24,4
Água Engarrafada	6,58	67,6	71,4	0,03	23,8
Água de Torneira	6,64	73,6	91,2	0,04	22,9

Fonte: Autor.

Para avaliar a sustentabilidade ambiental e ecológica do método proposto, foi utilizada a Abordagem Analítica de Métricas VERDE (AGREE) (Pena-Pereira, Wojnowski e Tobiszewski, 2020). Essa ferramenta oferece uma estrutura abrangente e estruturada para analisar a sustentabilidade de métodos e tecnologias analíticas. Quando aplicada à validação de um sensor eletroquímico, a métrica AGREE permite avaliar tanto o desempenho analítico quanto a pegada ecológica do sensor, fatores essenciais para um método sustentável.

No contexto do método proposto, as seguintes considerações foram feitas em relação aos 12 princípios da química verde analítica:

1. O procedimento envolve amostragem de campo e análise direta;
2. Requer apenas 0,05 mL de amostra de água;
3. As medições são realizadas em modo online;
4. Envolve apenas uma etapa operacional;
5. O procedimento é semiautomático e miniaturizado;
6. Não utiliza agentes de derivatização;

7. Os resíduos gerados incluem apenas a própria amostra e 5 mL de solução tampão;
8. Determina um único analito e permite a análise de cerca de 180 amostras por hora;
9. Utiliza voltametria como técnica analítica;
10. Alguns reagentes são provenientes de fontes naturais;
11. Não utiliza solventes tóxicos;
12. O analista não está exposto a qualquer risco durante o procedimento.

A Figura 19 apresenta a pontuação de mérito AGREE calculada como 0,89, indicando que o método é ecologicamente correto e atende aos princípios da química verde. Esses resultados demonstram que o método proposto é uma excelente alternativa para a determinação de ISO em amostras de água, combinando alta eficiência analítica com baixo impacto ambiental.

Figura 19 - Métrica calculada para as análises realizadas utilizando o método AGREE



Fonte: Autor.

A Tabela 6 apresenta uma comparação entre diferentes eletrodos modificados utilizados para a determinação de ISO. Estudos anteriores demonstraram que o uso de diversas técnicas de modificação de eletrodos melhora significativamente os LOD e LOQ. No presente estudo, o método proposto exibiu desempenho excepcional na detecção precisa de ISO em faixas de concentração da ordem de microgramas. Os resultados obtidos foram comparáveis e, em alguns casos, superiores aos relatados em publicações científicas recentes e renomadas.

Notavelmente, o método apresentou um LOD excepcionalmente sensível, permitindo a identificação precisa de quantidades mínimas de ISO, especialmente em amostras de água. Além disso, o método demonstrou uma ampla faixa operacional linear, abrangendo concentrações típicas encontradas em amostras reais, o que reforça sua

aplicabilidade. A faixa linear mais ampla permite quantificação precisa em um espectro extenso de concentrações.

O sensor desenvolvido neste estudo destaca-se pela simplicidade do processo de preparação, em contraste com metodologias que utilizam grafeno, nanotubos de carbono de paredes múltiplas e técnicas de preparo muito mais complexas como a de impressão molecular. O processo de fabricação é direto, facilmente implementável e minimiza o uso de solventes orgânicos, oferecendo vantagens econômicas e ambientais. O método de modificação em uma única etapa é rápido, reduzindo o tempo necessário para a configuração experimental. Além disso, o sensor requer apenas pequenas quantidades de reagente, garantindo custo-benefício e eficiência no uso de recursos.

Essas características tornam o sensor desenvolvido uma alternativa altamente vantajosa para a determinação de ISO em relação a metodologias existentes. Seu desempenho robusto em uma ampla faixa de concentrações abre possibilidades para aplicação em contextos ambientais e analíticos diversos além das propostas até então. A detecção precisa de ISO em baixas concentrações é particularmente valiosa para o monitoramento da qualidade da água e a avaliação de riscos potenciais de contaminação.

As descobertas deste estudo fornecem insights importantes para o desenvolvimento de eletrodos modificados para a determinação de ISO, abrindo caminho para avanços futuros em técnicas de detecção eletroquímica. Pesquisas futuras podem explorar a aplicabilidade do sensor em outras matrizes de amostras e investigar seu desempenho em condições variadas, expandindo ainda mais seu potencial de uso.

Tabela 6 - Desempenho analítico de diferentes métodos eletroquímicos na literatura para determinação de ISO

Sensor Eletroquímico	Técnica	Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	pH	Ref.
^a PtNPS/CS/GCE	Ad ^S DPV	40,0 – 1000	7,0	2,0	(Morawski <i>et al.</i> , 2020e)
^b Grafeno/SPE	SWV	2,0 – 100	20,0	2,0	(Noyrod <i>et al.</i> , 2014b)
^c GO-MWCNTsCOOH/GCE	SWV	62,0 – 3094	21,0	6,5	(Zhou <i>et al.</i> , 2020b)
^d NiAl-LDH/CPE	SWV	4,12 – 37,13	0,21	4,5	(Tcheumi <i>et al.</i> , 2020b)
^e Nafion/GCE	SWV	18,5 – 4126	6,20	1,0	(Long, 2020)
^f NiO/V ₂ O ₅ /rGO/GCE	DPV	1,85 - 6188,6	1,03	4,0	(Buledi <i>et al.</i> , 2023b)
NTs AgPt/NF/GCE	DPV	2,50 – 18,0	0,37	3,0	Este trabalho

Fonte: Adaptado.

Legenda:

^a Nanopartículas de platina/qitosana;

^b Eletrodo serigrafado de grafeno;

^c Nanotubos de carbono de múltiplas paredes modificados com óxido de grafeno;

^d Hidróxido duplo em camadas de NiAl;

^e Nafion;

^f Óxido de níquel / Óxido de vanádio / Óxido de grafeno reduzido.

adsDPV: Voltametria de pulso diferencial adsortiva;

DPV: Voltametria de pulso diferencial;

SWV: Voltametria de onda quadrada.

9.4 CONCLUSÃO

O sensor AgPt NTs/NF/GCE foi aplicado com sucesso como uma plataforma inovadora para a determinação eletroquímica de ISO, demonstrando sensibilidade e precisão excepcionais. Um efeito sinérgico entre nanotubos de Ag e Pt foi identificado por DPV, resultando em um aumento de 2,6 vezes na corrente de pico de ISO em comparação com um GCE simples antes das otimizações. Além disso, foi observado um efeito eletrocatalítico significativo em relação à oxidação de ISO.

A CV realizada em diferentes velocidades de varredura indicou que o processo de oxidação de ISO no AgPt NTs/NF/GCE é controlado por difusão. Sob condições otimizadas, o método demonstrou um LOD de 0,37 $\mu\text{g L}^{-1}$ e um LOQ de 1,25 $\mu\text{g L}^{-1}$, atendendo às diretrizes da OMS para monitoramento de água potável.

O método também apresentou excelente precisão, evidenciada pelos baixos valores de desvio padrão relativo (RSD) para repetibilidade intradiária (3,68%) e intermediária (2,05%). Além disso, o sensor eletroquímico demonstrou interferência mínima de efeitos de matriz ao quantificar ISO em diferentes amostras de água, incluindo água superficial, engarrafada e de torneira.

Esses resultados confirmam que a plataforma NTs/NF/GCE AgPt oferece desempenho notável para a quantificação de ISO e deve ser considerada para exploração futura no monitoramento ultrasensível e confiável de ISO em amostras de água. Além disso, os objetivos deste trabalho foram alcançados com sucesso.

Capítulo III

10 CONTEXTUALIZAÇÃO CAPÍTULO III

Neste capítulo, é apresentado o desenvolvimento de um sensor eletroquímico inovador baseado em nanocascas de AgAu (NSs) suportadas em SiO₂ (AgAu NSs/NF/GCE), projetado para a detecção avançada de Isoproturon em múltiplas matrizes. Os tópicos abordados incluem o processo de síntese das nanocascas, a caracterização estrutural e eletroquímica do material, além da otimização das condições experimentais para maximizar a performance do sensor. O desempenho do sensor é avaliado em diferentes matrizes, incluindo amostras ambientais de água, extratos alimentares, como tomate comercial, e plasma sintético, demonstrando baixos limites de detecção, alta seletividade e baixa interferência de componentes das matrizes.

O conteúdo discutido neste capítulo foi publicado na revista *ACS Omega* sob o título *Electrocatalytic Hollow AgAu/SiO₂ Sensor for Multi-Matrix Isoproturon Monitoring* com DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c02480>.

11 SENSOR ELETROQUÍMICO OCO DE AgAu/SiO₂ PARA MONITORAMENTO DE ISOPROTURON EM MÚLTIPLAS MATRIZES

11.1 INTRODUÇÃO

Fenilureias, uma classe de herbicidas orgânicos sintéticos amplamente utilizados na agricultura, têm atraído considerável atenção devido à sua presença persistente no meio ambiente (Alba; Esmerald; Jaime, 2022b). Entre as fenilureias proeminentes, o pesticida ISO é particularmente preocupante, pois está presente no solo, corpos d'água, produtos alimentícios (por exemplo, extrato de tomate) (Bues *et al.*, 2004; Zhou *et al.*, 2020c) e sangue humano (Luo *et al.*, 2021b); seu acúmulo representa riscos ecológicos significativos, contribuindo para a perda de biodiversidade e o desenvolvimento de ervas daninhas resistentes a herbicidas (Lu; Zhang; Yang, 2015).

Tal comportamento está ligado à sua produção, transporte, armazenamento, utilização, derramamentos acidentais e lavagem de equipamentos de pulverização. Essas atividades resultam em concentrações ISO em águas superficiais e subterrâneas que, em alguns casos, excedem a *Water Framework Directive* - legislação ambiental da União Europeia, adotada em 2000, cujo objetivo principal é proteger e melhorar a qualidade da água em toda a UE - de um limite máximo permitido de $0,10 \mu\text{g L}^{-1}$ e um limite mínimo padrão de valor de determinação analítica de $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ quando um pesticida não é explicitamente mencionado (EU, 2008; Handford; Elliott; Campbell, 2015). A exposição excessiva pode afetar a corrente sanguínea e é extremamente tóxica para algas e ostras em concentrações acima de $13 \mu\text{g L}^{-1}$ e $370 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente (Muhammad *et al.*, 2019b). Além disso, o crescimento de peixes é inibido em concentrações maiores que $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ (Muhammad *et al.*, 2019b). Portanto, sua presença ambiental prolongada levanta desafios de sustentabilidade, necessitando de estratégias eficazes de monitoramento e gestão. Assim, avaliar a presença e a quantidade de ISO é crucial, e métodos de detecção sensíveis e seletivos são indispensáveis.

Sensores eletroquímicos são cada vez mais reconhecidos como uma tecnologia promissora em instrumentação analítica (Ferreira *et al.*, 2023). Seus tempos de resposta rápidos permitem medições rápidas, o que é crucial para aplicações sensíveis ao tempo (Taşaltın *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2023). Além disso, esses sensores são econômicos, tornando-os acessíveis para uso generalizado em várias atividades, incluindo monitoramento ambiental, assistência médica e segurança alimentar (Singh *et al.*, 2024;

Stefano *et al.*, 2022). Além disso, a versatilidade dos sensores eletroquímicos, capazes de serem adaptados e personalizados para diferentes alvos, destaca ainda mais seu potencial como uma ferramenta essencial para uma ampla gama de aplicações analíticas (Baranwal *et al.*, 2022). Nesse cenário, o uso de metais nobres em detecção eletroquímica é geralmente benéfico devido à sua alta atividade catalítica, estabilidade, condutividade e biocompatibilidade (Shi *et al.*, 2022). Essas propriedades os tornam ideais para medições sensíveis e confiáveis, principalmente em ambientes que exigem durabilidade e detecção precisa (Singh; Maurya; Malviya, 2024).

O ouro é particularmente valioso em sensoriamento eletroquímico devido à sua excelente condutividade e excepcional resistência à oxidação e corrosão, tornando-o altamente estável sob várias condições de teste (Cano-Marquez *et al.*, 2015). Essa estabilidade é crucial para aplicações onde os sensores são expostos a ambientes severos (Petrucchi *et al.*, 2022). No entanto, seu alto custo e disponibilidade limitada são desvantagens significativas. Nesse sentido, a nanotecnologia aumenta significativamente a utilização de metais nobres caros, aumentando sua eficiência e reduzindo suas quantidades necessárias (Dimcheva, 2020; Habibullah; Viktorova; Ruml, 2021). Assim, ao manipular materiais em nanoescala, é possível adaptar nanoestruturas controlando seu tamanho, forma e composição (Harish *et al.*, 2023).

Curiosamente, a substituição galvânica se destaca entre várias sínteses de nanomateriais devido à sua baixa utilização de metais nobres, uma vez que um molde de sacrifício é usado, como prata (Cheng *et al.*, 2023). Quando o método de síntese é bem executado, ele gera estruturas ocas; em processos eletroquímicos, esses materiais oferecem uma maior relação área de superfície-volume do que suas contrapartes sólidas, aumentando a sensibilidade ao permitir uma interação mais extensa com moléculas alvo. Os interiores ocos melhoram a atividade catalítica e facilitam a difusão de analitos e eletrólitos, o que é benéfico para aplicações de detecção rápida (Hung *et al.*, 2022; Lay *et al.*, 2017; Saira *et al.*, 2022). Além disso, aplicações eletrocatalíticas na literatura demonstraram que a aleatoriedade da disposição do metal induzida pelo processo de síntese pode ser vantajosa (França *et al.*, 2022; Rodrigues *et al.*, 2022b). Tal fenômeno merece maior exploração no campo da detecção.

Neste contexto, o desenvolvimento de um sensor eletroquímico baseado em nanocascas de AgAu (NSs) suportadas em um eletrodo de carbono vítreo (GCE) usando Nafion (NF) como ligante – AgAu NSs/SiO₂/NF/GCE – apresenta uma solução nova e promissora para detecção de ISO. Portanto, este artigo apresenta o desenvolvimento e a

caracterização abrangente do AgAu Sensor NSs /SiO₂/NF/GCE para detecção de ISO em água de aquicultura, extrato de tomate e amostras de plasma humano. Este sensor oferece uma solução prática e eficaz para detecção de ISO sensível e seletiva por meio de análises eletroquímicas rigorosas e otimização, contribuindo para o monitoramento aprimorado de meio ambiente, alimentos e saúde.

11.2 MATERIAL E MÉTODOS

11.2.1 Material e reagentes

Nesta pesquisa, todos os reagentes utilizados foram de qualidade analítica excepcional. Os produtos químicos incluíram Isoproturon (ISO) em grau PESTANAL® (>99%), Nafion Sigma-Aldrich, ácido fórmico (Neon, 85%), etanol (Merck, ≥99%), metanol (Merck, ≥99%), ácido clorídrico (HCl, 37%), ácido bórico (Vetec, 95%), ácido acético (Vetec, 95%), ácido fosfórico (Vetec, 95%), ácido cítrico (Vetec, 95%) e hidróxido de sódio (Merck, ≥99%). Para a síntese dos materiais necessários, foram utilizados ácido cloroáurico tri-hidratado (HAuCl₄·3H₂O, 99,9%), nitrato de prata (AgNO₃, 99%), etilenoglicol (EG, 99,8%), polivinilpirrolidona (PVP) com pesos moleculares de 10.000 g·mol⁻¹ e 55.000 g·mol⁻¹, ácido clorídrico (HCl, 37%), e sílica com tamanho de poro de 22 Å e área de superfície de 800 m²·g⁻¹, todos adquiridos da Sigma-Aldrich.

As soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura, obtida de um sistema Milli-Q da Millipore (Bedford, EUA), com resistividade de aproximadamente 18,2 MΩ·cm.

Para a preparação das soluções estoque de ISO com concentração de 0,01 mg L⁻¹, foi utilizada uma mistura de solventes composta por etanol e água deionizada em partes iguais. Concentrações inferiores foram obtidas por meio de diluições realizadas conforme necessário. BR foi preparado utilizando uma combinação de ácidos acético, bórico e fosfórico, cada um na concentração de 0,1 mol L⁻¹. O pH do tampão BR foi ajustado para valores entre 2,0 e 8,0, mediante a adição de NaOH 0,25 mol L⁻¹.

O eletrólito suporte McIlvaine foi preparado pela mistura de fosfato monossódico e ácido cítrico, para alcançar uma concentração final de 0,1 mol L⁻¹. A solução tampão fosfato foi elaborada com fosfato dissódico 0,1 mol L⁻¹, com ajuste de pH realizado por meio da adição de NaOH saturado. A solução tampão citrato foi

preparada ajustando-se o pH de uma solução de ácido cítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$. Todas as soluções permaneceram estáveis por 90 dias, quando armazenadas sob refrigeração.

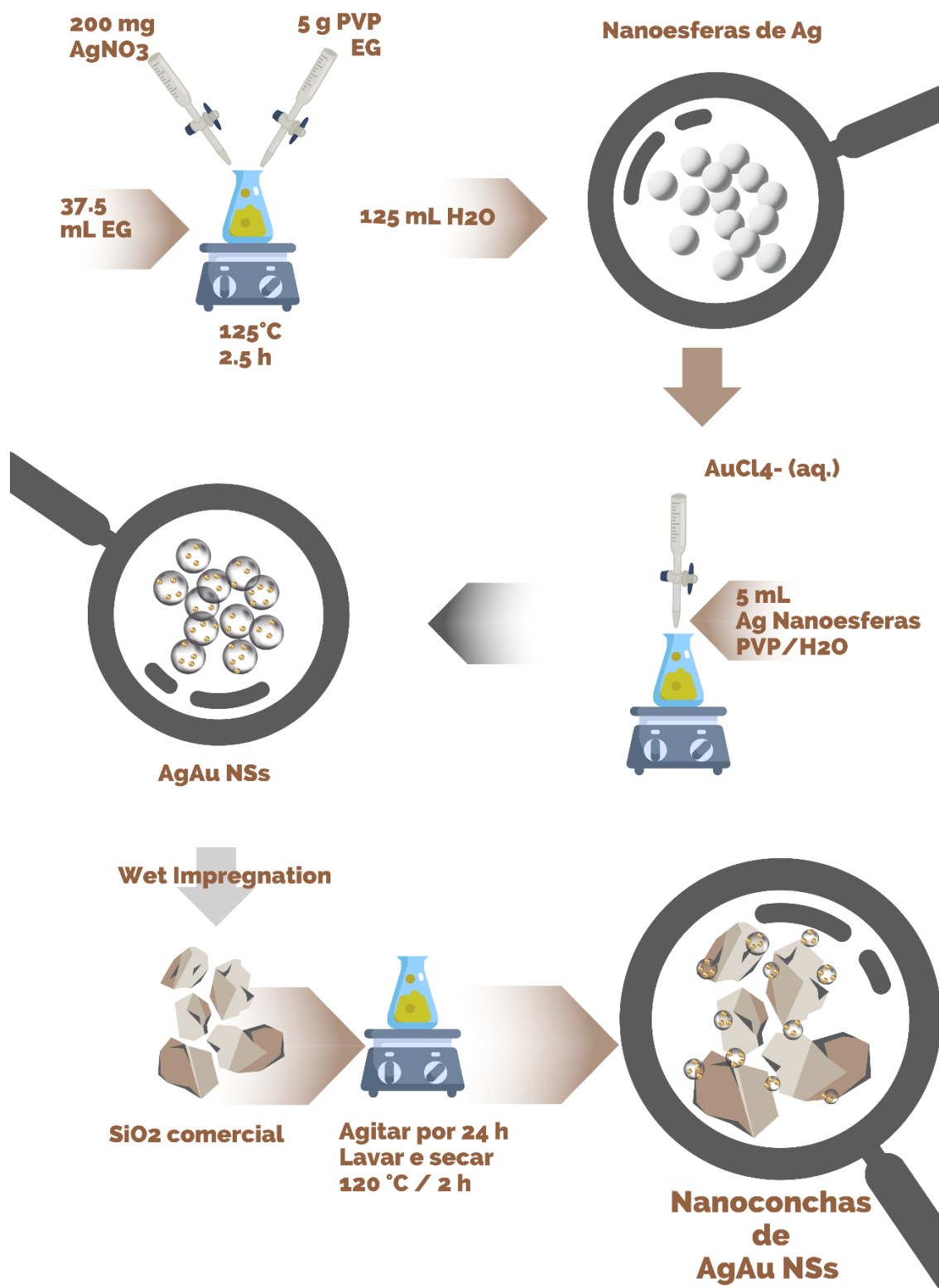
Soluções padrão contendo $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de íons de chumbo (Pb^{2+}), cádmio (Cd^{2+}), zinco (Zn^{2+}) e cobre (Cu^{2+}) foram preparadas a partir de sais de nitrato fornecidos pela SpecSol, São Paulo, Brasil. Diversos potenciais interferentes pesticidas foram avaliados, incluindo diuron, pirimicarbe, bisfenol, roxarsone, glifosato e carbofurano. Adicionalmente, compostos como ácido ascórbico, ácido úrico, ácido caféico e ácido cítrico também foram empregados nos experimentos.

11.2.2 Síntese de AgAu NSs/SiO₂

No processo padrão de síntese, $5,0 \text{ g}$ de PVP ($10.000 \text{ g mol}^{-1}$) foram dissolvidos em $37,5 \text{ mL}$ de etilenoglicol (EG). Em seguida, foram adicionados 200 mg de AgNO_3 à solução. Após completa dissolução, a solução foi aquecida a $125 \text{ }^\circ\text{C}$ e mantida nessa temperatura por $2,5$ horas. Durante o processo, a solução adquiriu uma coloração amarelo-esverdeada e foi deixada para resfriar até a temperatura ambiente antes de ser diluída para um volume total de 125 mL com água.

Para o preparo das nanocascas de prata e ouro (AgAu NSs), foram misturados 5 mL de uma solução aquosa de PVP a $0,1\%$ em peso ($55.000 \text{ g mol}^{-1}$) com 1 mL das nanoesferas de prata previamente sintetizadas. Essa mistura foi agitada por 10 minutos a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ em um balão de fundo redondo. Posteriormente, foram adicionados, de forma gota a gota, 2 mL de uma solução aquosa de AuCl_4^- a 5 mmol L^{-1} . A reação foi então mantida sob agitação a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora.

A imobilização das AgAu NSs no suporte de sílica foi realizada por meio de um método de impregnação úmida. Tipicamente, uma suspensão de AgAu NSs foi introduzida em um béquer contendo sílica comercial e agitada continuamente por 24 horas à temperatura ambiente. O sólido resultante foi lavado duas vezes com água e duas vezes com etanol. Após a lavagem, o material foi seco ao ar a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, resultando no material AgAu NSs/SiO₂. O procedimento está representado no Esquema 2.

Esquema 2 - Preparo do material de AgAu NSs/SiO₂

Fonte: Autor.

Legenda:

Wet Impregnation: impregnação úmida.

11.2.3 Caracterizações físicas

Imagens de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG-SEM) foram obtidas usando um microscópio eletrônico de canhão de emissão de campo JEOL JSM6330F (JEOL, Tóquio, Japão), ajustado para operar a 5 kV. Para a geração de imagens, as amostras foram preparadas preparando uma solução aquosa do material, que foi então lançada em uma pastilha de silício e deixada secar em condições ambientais. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram tiradas com um microscópio FEI TECNAI G2 F20 (JEOL, Tóquio, Japão) operando a 200 kV. A amostra foi preparada lançando em uma grade de cobre uma solução de isopropanol contendo o material e secando em condições ambientais.

Os espectros de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foram obtidos usando um sistema de espectrômetro Scientia Omicron ESCA+, que apresenta um analisador hemisférico EA 125 e uma fonte de raios X monocromada XM 1000 (Scientia Omicron, Uppsala, Suécia), utilizando radiação Al K α (1486,7 eV). O software CasaXPS versão 2.3.15 (Casa Software Ltd., Teignmouth, Reino Unido) foi empregado para a análise de dados espectrais. A captação de metal na sílica foi quantificada usando espectrometria de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) conduzida no equipamento Arcos (SPECTRO Analytical Instruments, Kleve, Alemanha).

11.2.4 Preparação de eletrodos modificados

Antes dos testes, uma suspensão foi preparada misturando 2,5 mg de AgAu NSs/SiO₂ com 0,5 mL de metanol, 0,02 mL de 5,00% Nafion e 0,73 mL de água deionizada. Esta mistura foi então sonicada por 20 minutos. Para a etapa de modificação, um volume predeterminado da suspensão AgAu NSs/SiO₂/NF, otimizado via CV, foi aplicado ao GCE. Uma gota de 10 μ L, previamente otimizada, da suspensão foi colocada no GCE, e o solvente foi evaporado por aquecimento a 50 °C por 15 minutos em uma estufa.

11.2.5 Equipamentos e análises

Um sistema potenciostato / galvanostato da PalmSens (Palm Instruments BV, Holanda) foi usado para desenvolver a metodologia voltamétrica. Este sistema foi

conectado a um computador executando o software PSTrace (versão 5.5) para coleta e processamento de dados. Várias técnicas voltamétricas foram aplicadas, incluindo CV, LSV, DPV e SWV.

No procedimento experimental, usou-se uma configuração tradicional de três eletrodos, incluindo GCE de 2,0 mm de diâmetro, um contraeletrodo de platina e um eletrodo de referência Ag/AgCl. Antes de cada experimento, o GCE foi meticulosamente polido com pó de alumina (tamanhos de partículas: 1,00, 0,50, 0,30 e 0,05 μm da Buehler Ltd), seguido por enxágue completo com água deionizada e etanol, e uma sonicação de 3 minutos em água destilada. Os dados de corrente voltamétrica foram derivados de medições de altura de pico. As correntes de fundo foram subtraídas usando-se o software PSTrace versão 5.8 no modo de linha de base fixa e todos experimentos eram conduzidos a uma temperatura ambiente de aproximadamente 25 °C.

Além disso, os valores de pH foram determinados por meio de um medidor de pH (Ohaus ST3100-F) e a solubilização dos reagentes com um sonicador UltraCleaner 800 ultrassônico. Além disso, as soluções na célula eletroquímica eram agitadas com um disco magnético de laboratório IKA agitador. Já os reagentes eram precisamente pesados em uma balança analítica de marca Shimadzu Unibloco (modelo AUX320).

Para a análise de pH, a técnica DPV foi empregada usando um tampão BR em uma faixa de pH de 2,0 a 10,0 e a velocidade de varredura foi investigada via CV em taxas que variam de 10 a 100 mVs^{-1} .

Uma gama de soluções padrão ISO com diferentes concentrações foi preparada para estabelecer a curva de calibração. Alíquotas da solução estoque foram diluídas para atingir as concentrações desejadas. Cada solução padrão diluída foi medida três vezes usando DPV, previamente otimizado. Os limites de quantificação (LOQ) e detecção (LOD) foram calculados de acordo com as diretrizes da IUPAC (Kellner; Mermet; Otto; Valcárcel; Widmer, 2004).

Para avaliar a repetibilidade, cinco medições consecutivas foram conduzidas no mesmo eletrólito de suporte com ISO em uma concentração específica dentro da faixa linear da curva de calibração (Kellner; Mermet; Otto; Valcárcel; Widmer, 2004). O valor médio da corrente foi computado, e o desvio padrão relativo (RSD) dessas medições foi analisado. Para avaliação da reprodutibilidade, os valores de pico de corrente anódica do processo de oxidação ISO foram medidos usando cinco eletrodos modificados, todos no mesmo eletrólito de suporte com o analito presente. O RSD desses testes foi então

calculado de acordo com a **Equação (5)** (Kellner; Mermet; Otto; Valcárcel; Widmer, 2004):

$$\%RSD = S \cdot \frac{100}{x} \quad (5)$$

Onde S se refere ao desvio padrão das medidas e x a média dessas medidas.

11.2.6 Análise de amostra real

O método desenvolvido foi aplicado amostras reais, incluindo água de piscicultura, extrato de tomate e plasma simulado. Para manter a integridade da amostra, todos os recipientes foram pré-lavados e autoclavados antes do uso. A amostra de água de aquicultura foi retirada da Fazenda Experimental da Ressacada em 19 de fevereiro de 2024. Este local abriga o *Salminus brasiliensis* - ameaçado de extinção na região do Alto Rio Uruguai – em estoque de conservação da Universidade Federal de Santa Catarina, também conhecido como dourado. Durante a coleta, parâmetros críticos como temperatura (28,8 °C), pH (6,68), oxigênio dissolvido (73,8%), condutividade (71,4 µS/cm) e salinidade (0,03 ppt) foram medidos com precisão com o instrumento de qualidade de água multiparâmetros YSI Pro Plus. Amostras de plasma humano e extrato de tomate foram preparadas seguindo procedimentos previamente estabelecidos em literatura (Neto *et al.*, 2024)

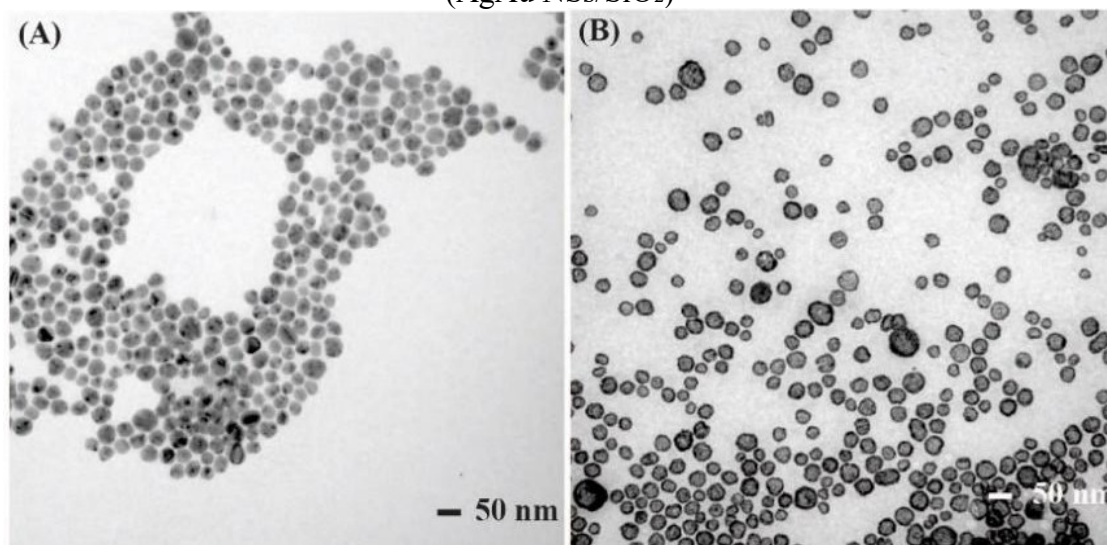
A amostra de plasma humano simulada foi obtida da Sigma-Aldrich. Em resumo, as amostras de plasma foram diluídas na proporção de 1:10 em um eletrólito de suporte BR de 0,1 mol L⁻¹ com pH de 3,0, e o mesmo procedimento foi usado para as amostras de extrato de tomate. Ambos os tipos de amostras foram então sonicados por 5 minutos para garantir a mistura completa. A técnica DPV foi usada para determinar a concentração ISO usando o método de adição padrão sob condições ótimas. Especificamente, 1,00 mL da amostra enriquecida foi introduzida na célula eletroquímica, resultando em um volume final de 5,00 mL com a solução de eletrólito de suporte. As taxas de recuperação foram calculadas usando a literatura de acordo (Kellner; Mermet; Otto; Valcárcel; Widmer, 2004).

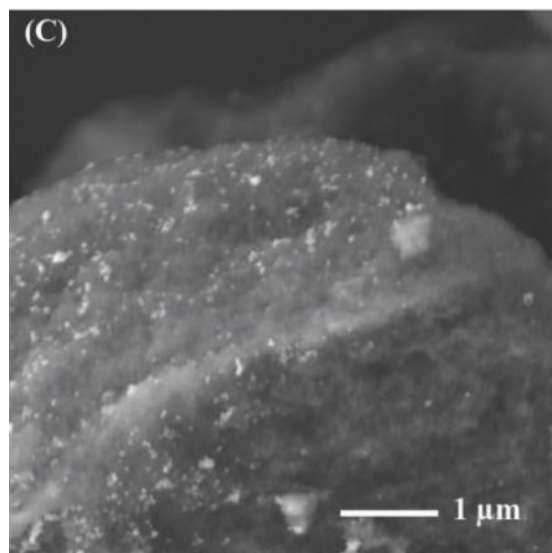
11.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

11.3.1 Caracterização física dos materiais

Um processo de substituição galvânica foi realizado para sintetizar o material usado nos experimentos. Primeiramente, nanoesferas de Ag de molde de sacrifício foram preparadas usando o método do poliol com PVP como estabilizador. De acordo com a imagem TEM na Figura 20 A, as nanoesferas apresentaram um diâmetro aproximado de 34 nm; então, íons AuCl_4^- (aq) foram adicionados à solução, oxidando parcialmente as nanoesferas de Ag, enquanto espécies de Au foram reduzidas. Tal processo causou a formação de NSs (Figura 20 B, que apresentaram um diâmetro de ~ 37 nm. Pode-se observar que a imagem revela interiores menos densos nas nanoestruturas devido à diferença no contraste massa-espessura associada à dependência Z do contraste da imagem, em comparação com a Figura 20 A. Este efeito confirma a formação de NSs com espessura de parede de aproximadamente 5 nm. A imagem MEV (Figura 20 C) revela que esses NSs de AgAu, após imobilização, foram distribuídos uniformemente sobre a SiO_2 comercial; o material preparado foi projetado como NSs de AgAu/ SiO_2 . Além disso, o ICP-OES mostrou 1,0% em peso de carga de metal, com aproximadamente a mesma proporção de metal para ambos os metais.

Figura 20 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). (A) nanoesferas de prata (Ag). (B) nanocascas de prata e ouro (AgAu NSs). (C) Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) das AgAu NSs suportadas em sílica (SiO_2) comercial (AgAu NSs/ SiO_2)

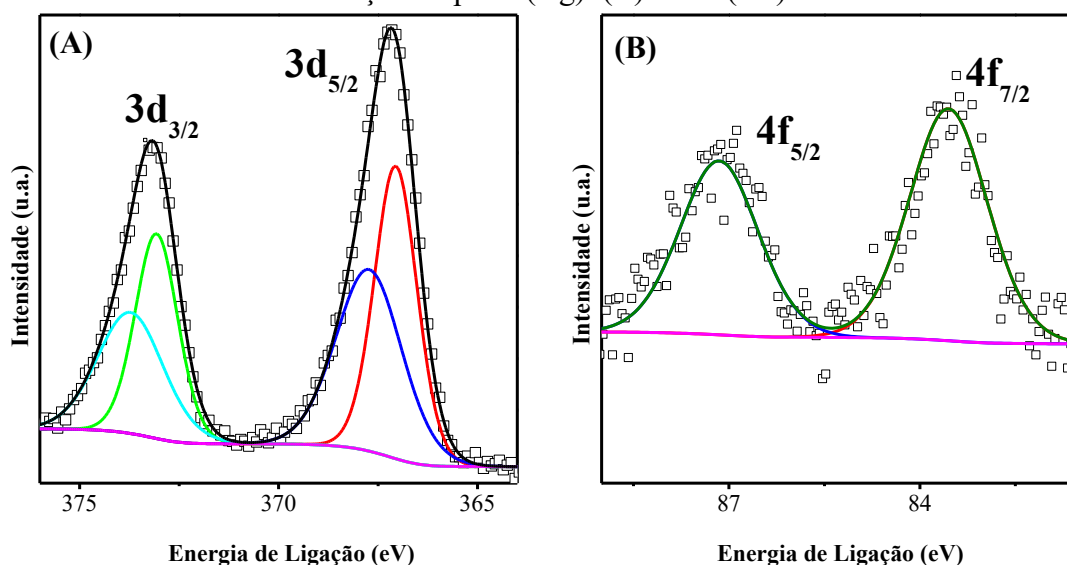




Fonte: Autor.

Após concluir a preparação bem-sucedida do material AgAu NSs/SiO₂, análises XPS foram realizadas para avaliar a composição química e os estados de oxidação do material, o que envolveu a avaliação do comportamento eletrônico dos AgAu NSs sobre a matriz de sílica. Assim, o espectro XPS de alta resolução para Ag, exibido na Figura 21 A, mostra energias de ligação (BE) para dois estados de oxidação diferentes da prata. Primeiro, a prata metálica (Ag⁰) é caracterizada por BEs a 367,1 eV para Ag 3d_{5/2} e 373,1 eV para Ag 3d_{3/2}. Além disso, as espécies de prata oxidada (Ag⁺) exibem BEs a 367,7 eV para Ag 3d_{5/2} e 373,7 eV para Ag 3d_{3/2} (Rodrigues *et al.*, 2022b). Curiosamente, a técnica mostrou que a quantidade de Ag⁺ e Ag⁰ era quase a mesma. Conforme ilustrado na Figura 21 B, os picos identificados em BE de 83,5 e 87,2 eV são atribuídos a espécies de ouro metálico (Au⁰) relacionadas à divisão spin-orbital Au 4f_{5/2} e Au 4f_{7/2}, respectivamente (Abreu *et al.*, 2018). Em contraste com a análise de espécies Ag, a avaliação revelou espécies Au predominantemente reduzidas, embora espécies oxidadas possam ser apresentadas em quantidades mínimas.

Figura 21 - Gráficos de espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS). (A) Alta resolução de prata (Ag). (B) Ouro (Au)



Fonte: Autor.

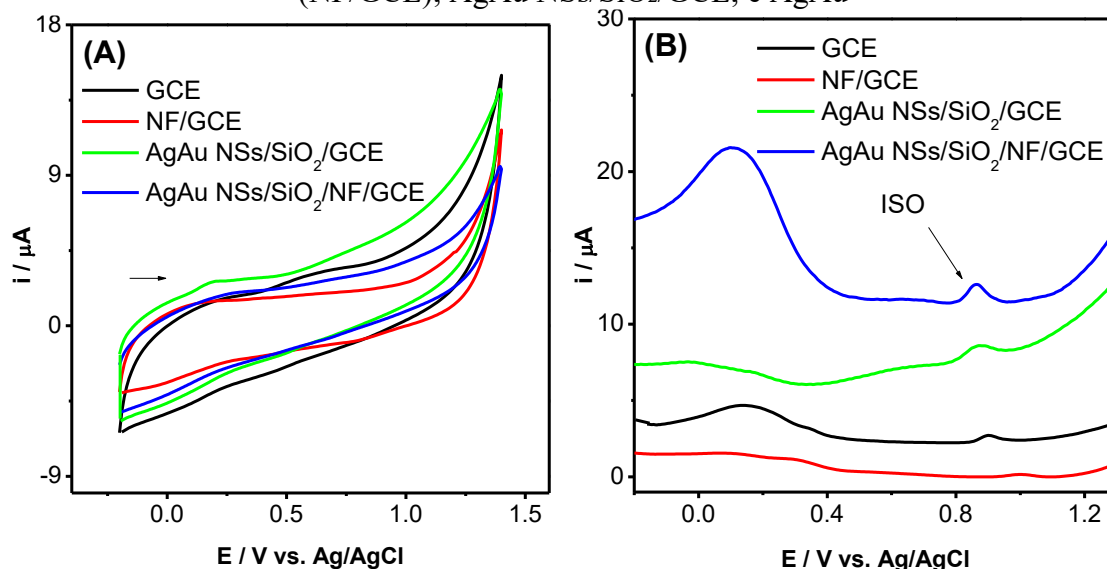
11.3.2 Caracterização eletroquímica dos materiais

No estudo explorado, a técnica CV foi empregada para compreender as propriedades eletroquímicas de diversos GCEs modificados, conforme apresentado na Figura 22 A. A configuração experimental incluiu: um GCE não modificado, um GCE modificado com uma solução de Nafion a 5,00% (NF/GCE) para investigar o impacto de sua condutividade iônica e estabilidade, um GCE modificado com nanoestruturas de prata-ouro (AgAu NSs/SiO₂/GCE) para explorar a atividade eletrocatalítica aprimorada por sua maior área superficial e eficiência no transporte eletrônico, e, por fim, um GCE modificado com AgAu NSs/SiO₂ e Nafion (AgAu NSs/SiO₂/NF/GCE), visando sinergizar os benefícios eletroquímicos dos materiais.

Os experimentos foram realizados em tampão BR com pH 4,00, em uma janela de potencial de -0,30 V a +1,40 V, utilizando um eletrodo de referência de Ag/AgCl. As análises evidenciaram correntes capacitivas em todos os materiais, indicando acúmulo de carga na interface eletrodo-eletrólito. A incorporação das nanoestruturas de AgAu aprimora a condutividade iônica e o transporte eletrônico, criando caminhos dentro da matriz de Nafion, o que facilita o transporte de prótons até a superfície do eletrodo durante as reações redox. A inclusão das AgAu NSs também modulou o comportamento da evolução de oxigênio e reduziu levemente as correntes capacitivas no GCE, apontando para uma interface eletroquímica otimizada. Essa investigação detalhada destaca o papel

significativo que cada composição de material e modificação de superfície desempenha na personalização do desempenho eletroquímico dos eletrodos.

Figura 22 - Estudo de velocidade de varreduras (A) CVs em GCE; Nafion 5,00% (NF/GCE); AgAu NSs/SiO₂/GCE; e AgAu NSs/SiO₂/NF/GCE (BR 0,1 mol L⁻¹, pH 4,00, na presença de 1,0 mg L⁻¹ de ISO). (B) DPV realizada em GCE; Nafion 5,00% (NF/GCE); AgAu NSs/SiO₂/GCE; e AgAu



Fonte: Autor.

Legenda:

GCE: Eletrodo de carbono vítreo;

NF: Nafion 5,00%;

SiO₂: Sílica comercial;

AgAu NSs: Nanocascas de prata e ouro;

Ag: Prata;

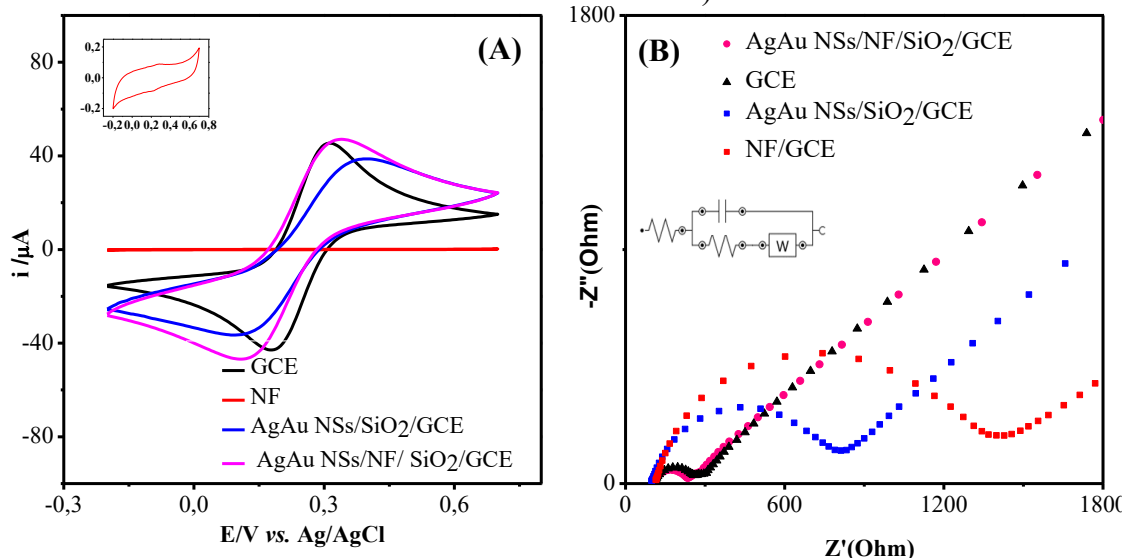
Au: Ouro;

CV: Voltametria cíclica;

DPV: Voltametria de pulso diferencial.

Adicionando à análise da resposta do sensor representada pela Figura 23 A, EIS foi empregada para elucidar a dinâmica de transferência de elétrons interfacial e as propriedades elétricas da interface eletrodo/solução. A interpretação dos dados de impedância foi conduzida com base em um modelo de circuito, ilustrado na Figura 23 B, permitindo a quantificação da Rct associada ao sistema redox [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻.

Figura 23 - Estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica (A) Perfil CV em GCE; Nafion 5,00% (NF/GCE); AgAu NSs/SiO₂GCE; AgAu NSs/NF/SiO₂GCE; (B) Diagramas de Nyquist para GCE; Nafion 5,00% (NF/GCE); AgAu NSs/SiO₂GCE; AgAu NSs/NF/SiO₂GCE (Medidas realizadas em 0,5 mol L⁻¹ KCl contendo 5,0 mmol L⁻¹ ferri-/ferro-cianeto)



Fonte: Autor.

Legenda:

GCE: Eletrodo de carbono vítreo;

NF: Nafion 5,00%;

SiO₂: Sílica comercial;

AgAu NSs: Nanocascas de prata e ouro;

Ag: Prata;

Au: Ouro;

KCl: Cloreto de potássio;

CV: Voltametria cíclica;

DPV: Voltametria de pulso diferencial.

Os valores de R_{ct} foram extraídos da análise da região semicircular do diagrama de Nyquist, permitindo a avaliação comparativa entre diferentes configurações de eletrodos: GCE não modificado (155,05 Ω), Nafion/GCE (1,26 k Ω), AgAu NSs/SiO₂/GCE (722,68 Ω) e AgAu NSs/NF/SiO₂/GCE (129,96 Ω). Os resultados evidenciaram uma redução significativa na resistência à transferência de carga no eletrodo final AgAu NSs/NF/SiO₂/GCE. Embora a queda não seja extrema, a diminuição de R_{ct} confirma a melhoria da cinética de transferência eletrônica conferida pelas nanocascas de AgAu.

A incorporação de nanomateriais metálicos, particularmente as estruturas nanométricas de prata, apresenta um impacto substancial sobre a eficiência eletrocatalítica do eletrodo. A alta razão superfície-volume e a excepcional condutividade metálica da prata permitem a facilitação de interações eletroquímicas na interface

eletrodo/solução. Além disso, a presença de nanopartículas de ouro complementa essas propriedades, contribuindo para a estabilização da matriz metálica e aprimorando a eficiência global do processo catalítico. A sinergia entre Ag e Au é crucial para a ampliação da condutividade geral observada para a sonda redox. A inclusão de sílica (SiO_2) como matriz de ancoragem dos nanomateriais demonstrou efeitos positivos na dispersão homogênea das partículas, reduzindo sua tendência à aglomeração e proporcionando estabilidade estrutural ao sistema.

Embora o SiO_2 tradicionalmente não seja empregado como um material condutor, sua funcionalização estratégica pode conferir seletividade adicional ao eletrodo, modulando suas propriedades eletroquímicas de maneira a melhorar a detecção de espécies analíticas específicas.

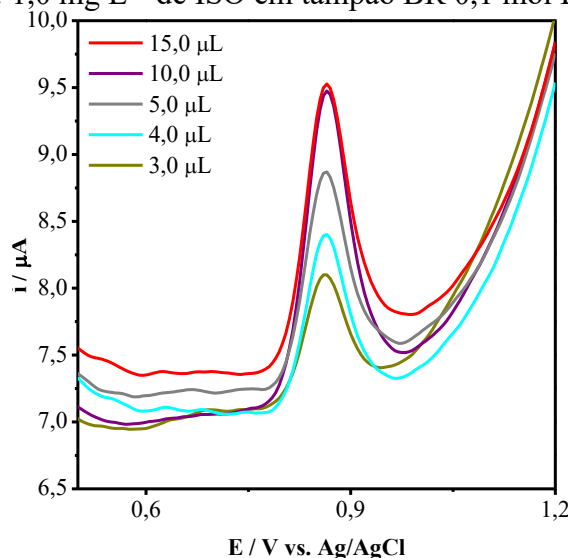
11.3.3 Oxidação seletiva ISO em AgAu NSs / SiO_2 /NF/GCE

Em nossa investigação, a aplicação da técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV) forneceu informações valiosas sobre o comportamento eletroquímico do ISO nos eletrodos estudados, destacando os efeitos significativos das modificações de superfície (Figura 22 B). A análise revelou que a incorporação de nanocascas de prata-ouro (AgAu NSs) ao Nafion resultou em respostas voltamétricas distintas frente ao ISO. Notavelmente, o eletrodo AgAu NSs/ SiO_2 /NF/GCE apresentou um aumento de 220% na corrente de pico em relação ao GCE não modificado (GCE: 0,40 μA ; NF/GCE: 0,17 μA ; AgAu NSs/ SiO_2 /GCE: 0,73 μA ; AgAu NSs/ SiO_2 /NF/GCE: 1,20 μA), indicando um aprimoramento substancial na eficiência de transferência eletrônica. Esse aumento traduz-se em maior sensibilidade e especificidade na detecção de ISO.

Ao examinar o impacto de diferentes volumes do material de modificação no comportamento eletroquímico dos eletrodos, o estudo avaliou sistematicamente a aplicação de 3, 4, 5, 10 e 15 μL da suspensão de AgAu NSs/ SiO_2 /NF (Figura 24). Observou-se que o volume de 10 μL foi o mais eficiente, resultando no maior pico de corrente para a detecção de ISO. Esse volume otimizado aumenta a sensibilidade e especificidade do eletrodo, provavelmente devido ao equilíbrio ideal entre cobertura da superfície, eficiência de transferência eletrônica e atividade sinérgica. Nesse volume, os nanomateriais alcançam uma cobertura suficiente para maximizar a área superficial ativa sem causar aglomeração ou formação de camadas excessivamente espessas que poderiam dificultar a transferência eletrônica.

Além disso, o volume de 10 μL explora de forma ideal as propriedades eletrocatalíticas das nanoestruturas AgAu NSs/SiO₂ e dos filmes de Nafion, facilitando a oxidação eficiente do ISO. A definição de 10 μL como o volume ideal para aplicação do material de modificação foi estabelecida para estudos futuros.

Figura 24 - Aliquotas de modificante, variando de 3,0; 4,0; 5,0; 10,0 a 15,0 μL (condições: 1,0 mg L^{-1} de ISO em tampão BR 0,1 mol L^{-1} , pH 3,00)



Fonte: Autor.

Legenda:

ISO: Isoproturon;

BR: Solução tampão Britton-Robinson.

11.3.4 Efeito da velocidade de varredura e pH

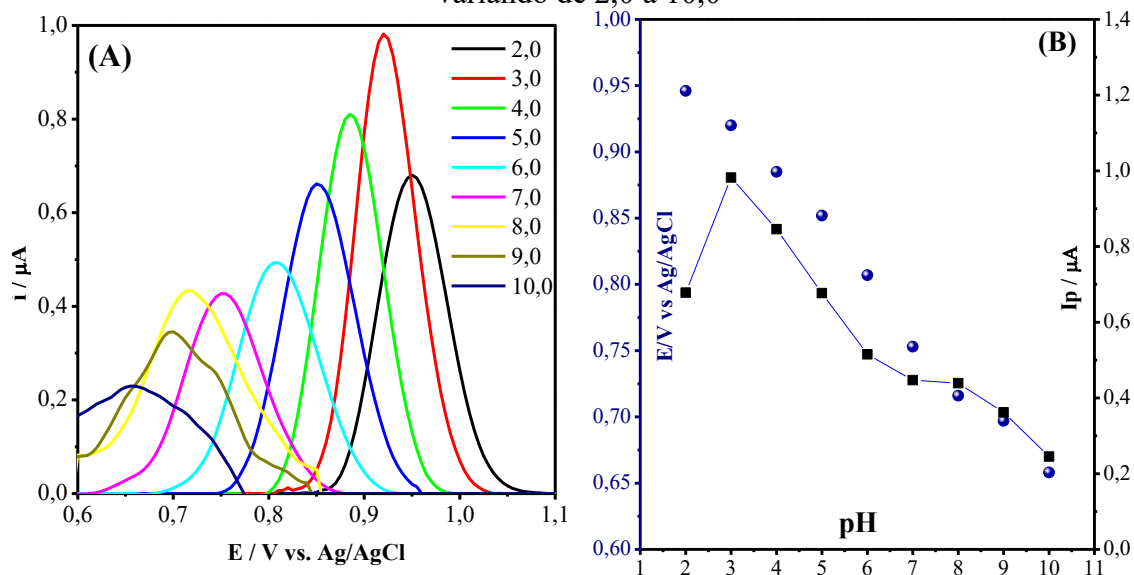
Uma investigação abrangente foi realizada ao longo de uma faixa de pH variando de 2,0 a 10,0 para avaliar o comportamento de oxidação do ISO em diferentes concentrações de H^+ , conforme detalhado na Figura 25 A. As medidas de pH foram obtidas utilizando o eletrodo AgAu NSs/SiO₂/NF/GCE em um eletrólito suporte BR a 0,10 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A Figura 25 A revelou um pico máximo de corrente em um pH de 3,0, seguido por uma diminuição na intensidade do sinal e pelo alargamento da base do pico. Esses resultados indicam que pH 3,0 é a condição ideal para a detecção de ISO.

Os dados apresentados na Figura 25 B elucidam uma correlação pronunciada entre o E_p , I_p e o valor do pH. Esse efeito do pH é atribuído à disponibilidade de íons H^+ no meio, que influencia diretamente a cinética do processo de oxidação do ISO. Em pH 3,0, a concentração de prótons parece ser ideal para facilitar a transferência eletrônica associada à oxidação de ISO. À medida que o pH aumenta, a disponibilidade de H^+

diminui, resultando em uma intensidade de sinal reduzida e em formas de pico menos definidas. Em valores mais altos de pH, a concentração limitada de prótons prejudica a eficiência do processo de oxidação, levando a sinais menos nítidos e correntes de pico mais baixas.

Além disso, o deslocamento dos potenciais de pico com diferentes valores de pH indica a dependência do processo de oxidação na concentração de H^+ . No entanto, como o processo redox não é reversível, o comportamento observado não segue a relação linear esperada descrita pela equação de Nernst. Isso sugere que o mecanismo exato é mais complexo do que uma simples transferência próton-eletrônica em equilíbrio.

Figura 25 - Estudo de pH (A) DPV na presença de $0,20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de ISO em diferentes valores de pH; (B) Corrente de pico anódica e potencial de pico de ISO em pHs variando de 2,0 a 10,0



Fonte: Autor.

Legenda:

ISO: Isoproturon;

I_p : Corrente de pico;

E_p : Potencial de pico;

pH: Potencial hidrogeniônico;

DPV: Voltametria de pulso diferencial.

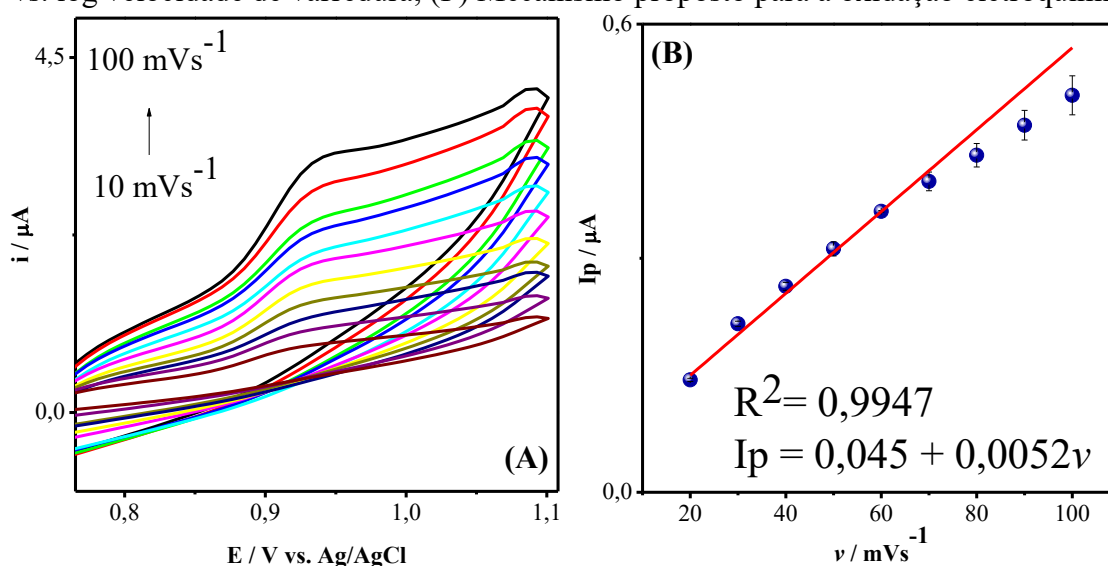
Posteriormente, o efeito da velocidade de varredura sobre a resposta da CV foi examinado utilizando BR a $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e ISO a uma concentração final de $0,20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, conforme mostrado na Figura 26 A. Os voltamogramas cíclicos foram registrados em v variando de 10 a $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Os valores da corrente de pico foram plotados em função de v Figura 26- B. A Figura 26 C demonstra uma relação linear entre a corrente de pico

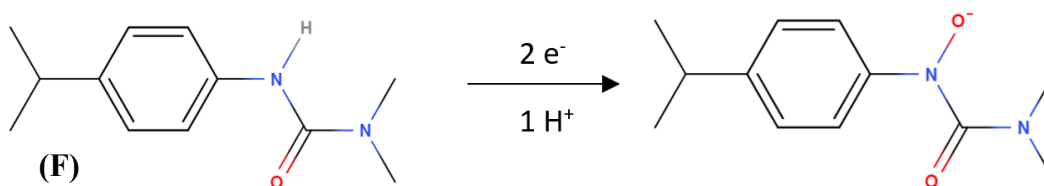
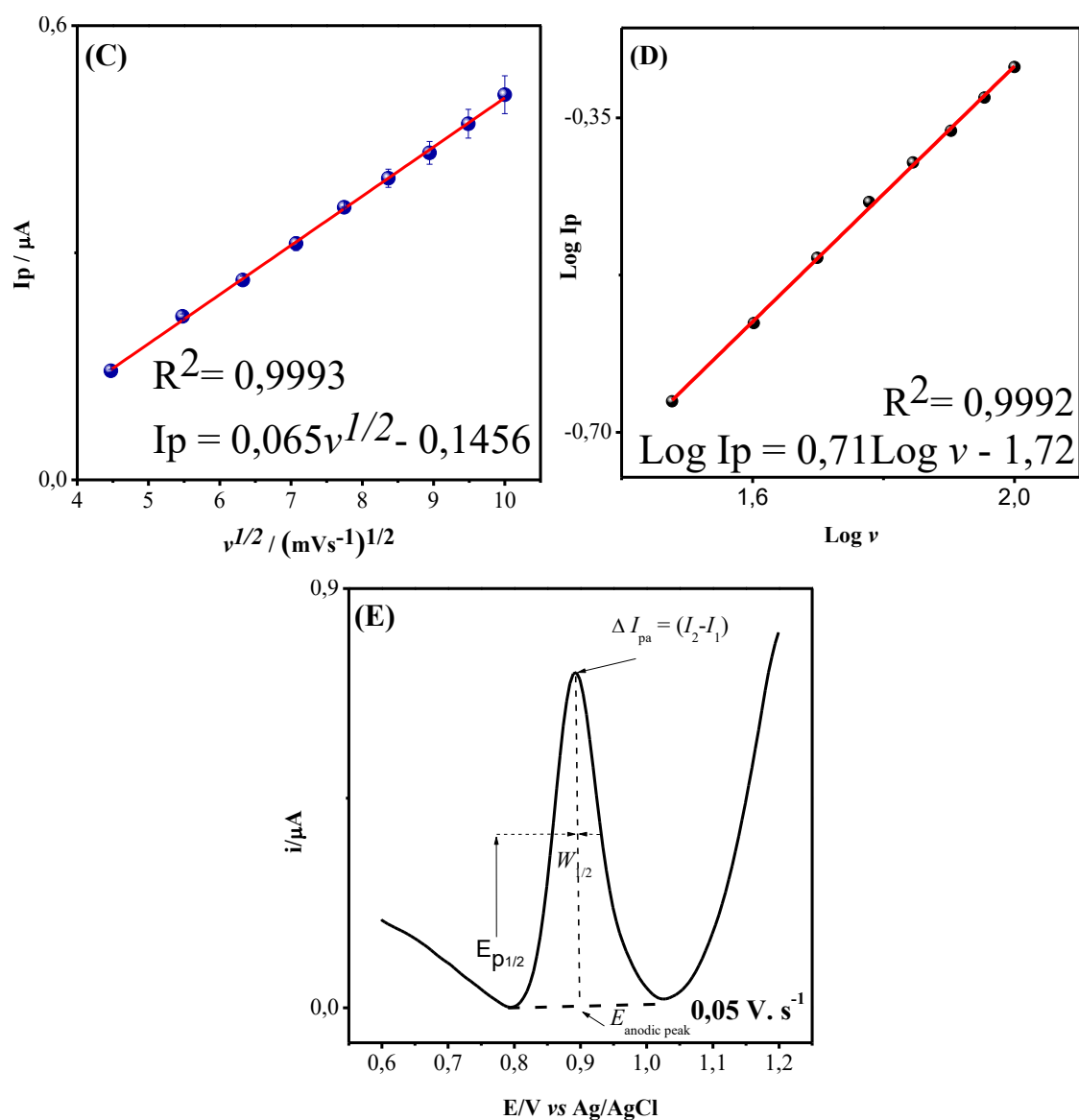
(I_p) e $v^{1/2}$, indicando que o comportamento do sistema é predominantemente governado por difusão, como evidenciado pelo coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9993$).

Adicionalmente, a relação entre o logaritmo da corrente de pico e o logaritmo da velocidade de varredura, ilustrada na Figura 26 D, apresentou um coeficiente angular de 0,71, valor estatisticamente próximo do coeficiente teórico de 0,5, característico de um processo controlado por difusão, em oposição a 1,0, que indicaria um mecanismo controlado por adsorção.

Com base nesses resultados, a largura à meia altura ($W_{1/2}$) em taxas de varredura mais baixas foi utilizada para estimar o número de elétrons envolvidos no processo de oxidação do ISO, como mostrado no voltamograma da Figura 26 E. Dado que o valor de $W_{1/2}$ do pico anódico é 0,067 V, o mecanismo de oxidação neste contexto implica a transferência de 2 elétrons. Evidências na literatura sugerem que 1 próton se envolve nesta reação (Buledi *et al.*, 2023c), conforme detalhado na Figura 26 F.

Figura 26 - Estudo de velocidade de varredura (A) CV em diferentes velocidades de varredura de 10 a 100 mV s^{-1} ; (B) I_p vs. Velocidade de varredura; (C) I_p vs. raiz quadrada da velocidade de varredura; (D) $\log I_p$ vs. $\log$ velocidade de varredura; (E) E_p vs. $\log$ velocidade de varredura; (F) Mecanismo proposto para a oxidação eletroquímica





Fonte: Autor.

Legenda:

I_p : Corrente de pico;

E_p : Potencial de pico;

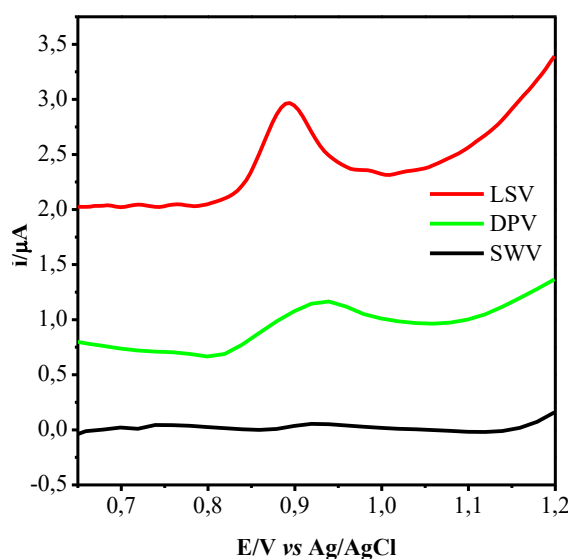
CV: Voltametria cíclica.

11.3.5 Otimizações para detecção de ISO

A escolha do método voltamétrico adequado é crucial para o desenvolvimento de um sensor eletroquímico, especialmente para aprimorar sua sensibilidade na oxidação

de ISO. Em um estudo comparativo envolvendo LSV, DPV e SWV, os parâmetros de cada técnica foram cuidadosamente ajustados para uma avaliação justa. O estudo focou na detecção de $0,15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de ISO em uma solução tampão BR a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, com pH 3,00, utilizando a plataforma AgAu NSs/SiO₂/NF/GCE. Os resultados, apresentados na Figura 27, indicaram que a DPV foi a técnica mais adequada devido aos valores mais altos de corrente de pico. Assim, a DPV foi selecionada para o desenvolvimento do sensor devido à sua maior sensibilidade nessa aplicação.

Figura 27 - Voltamogramas de $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ de ISO utilizando as técnicas LSV, SWV e DPV



Fonte: Autor.

Legenda:

ISO: Isoproturon;

LSV: Voltametria de varredura linear;

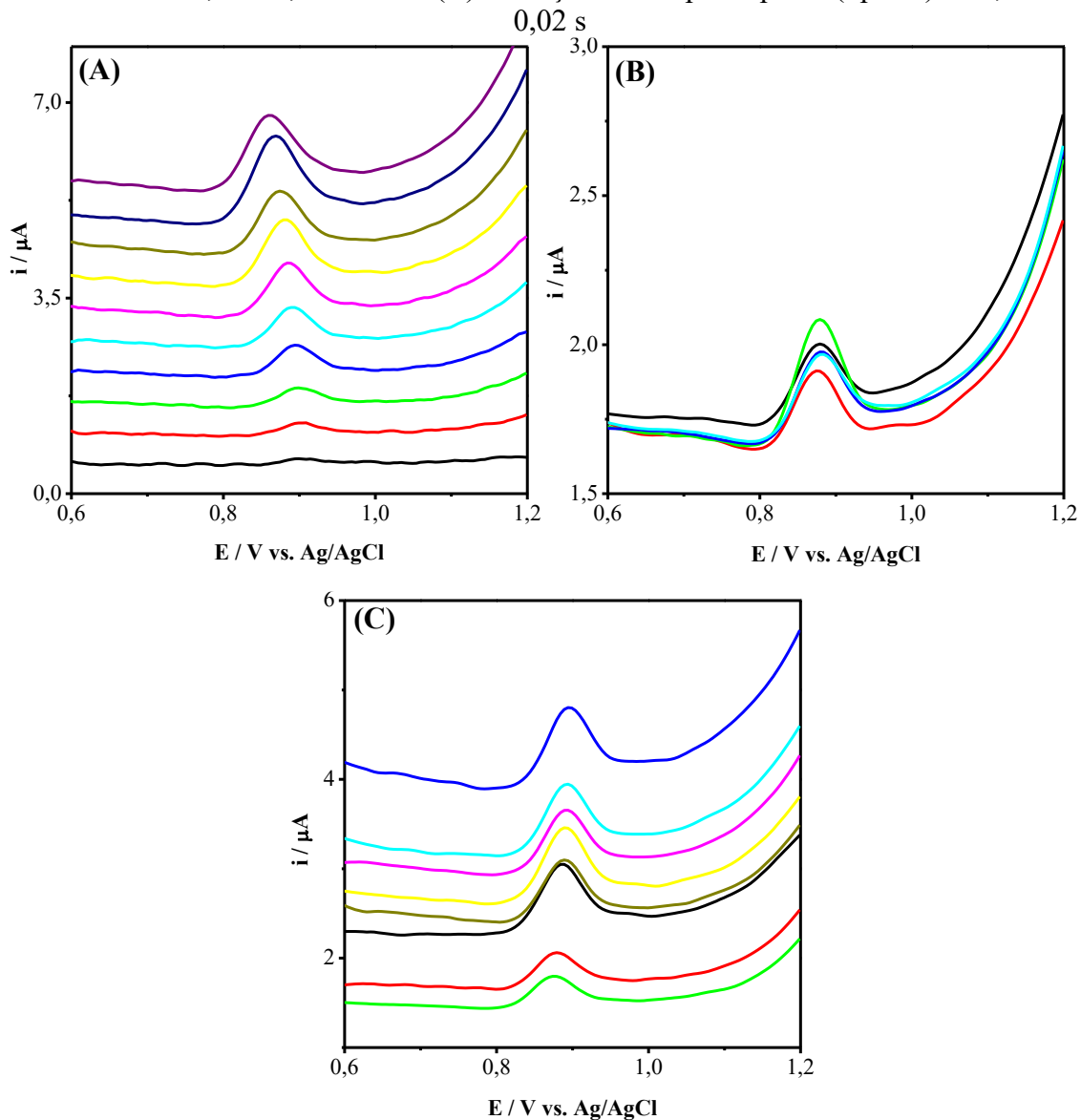
SWV: Voltametria de onda quadrada;

DPV: Voltametria de pulso diferencial.

Após a seleção da DPV, experimentos adicionais foram realizados para ajustar seus parâmetros, visando aumentar a eficiência do experimento. Parâmetros como velocidade de varredura, duração do pulso (t_{pulse}) e amplitude do pulso ($E_{\text{amplitude}}$) foram variados para avaliar seu impacto na resposta de corrente do sensor. A velocidade de varredura foi testada em um intervalo de 10 a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, t_{pulse} de 0,005 a 0,02 s e $E_{\text{amplitude}}$ de 10 a 100 mV, conforme detalhado na Figura 28 e na Tabela 7. Identificaram-se como configurações mais eficazes para as medições por DPV: uma velocidade de varredura de $30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, um t_{pulse} de 0,008 s e um $E_{\text{amplitude}}$ de 70 mV. Esses parâmetros otimizados

foram então aplicados nos experimentos subsequentes para garantir a eficácia do sensor eletroquímico na detecção de ISO.

Figura 28 - Resposta de corrente do ISO em diferentes condições de DPV. (A) Variação da amplitude do pulso (E amplitude) de 0,01 a 0,10 mV. (B) Variação da velocidade de varredura de 0,01 a 0,05 mV s⁻¹. (C) Variação do tempo de pulso (t pulse) de 0,005 a



Fonte: Autor.

Legenda:

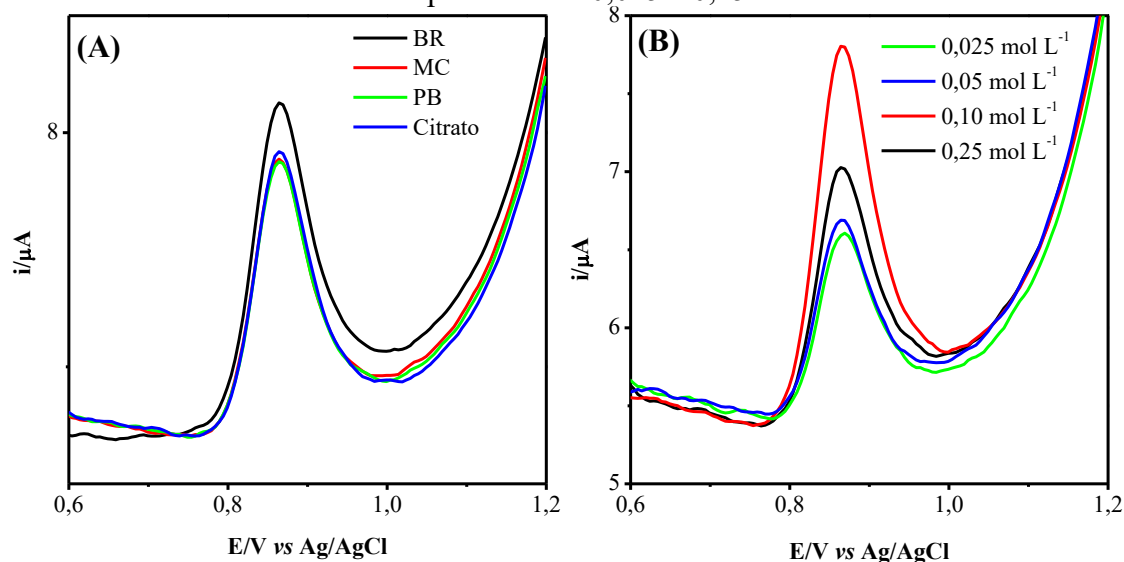
ISO: Isoproturon;

DPV: Voltametria de pulso diferencial.

Adicionalmente, a eficácia de diferentes eletrólitos de suporte foi avaliada por meio da DPV, identificando-se o tampão BR a uma concentração de 0,10 mol L⁻¹ como a escolha ideal para a detecção de ISO. Esse tampão foi selecionado entre um grupo que

incluiu tampões McIlvaine, BR, PBS e Citrato, com base em suas capacidades de tamponamento de pH (necessariamente incluindo o pH 3,00). O tampão BR apresentou desempenho superior, produzindo um pico de corrente consistente e pronunciado na faixa de 0,80 a 1,00 V, com desvios mínimos nas medições, conforme detalhado na Figura 29 A. Ensaios adicionais de otimização, avaliando concentrações de $0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a $0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, corroboram a escolha de $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ como a concentração que mais aprimorou os sinais de corrente de pico (Figura 29 B), tornando-a a mais eficaz para experimentos subsequentes.

Figura 29 - Escolha do eletrólito suporte para a resposta do ISO. (A) DPV para os eletrólitos BR, McIlvaine, PB e Citrato a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. (B) Variação da concentração do eletrólito suporte BR de $0,025$ a $0,25 \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: Autor.

Legenda:

ISO: Isoproturon;

BR: Solução tampão Britton-Robinson;

PB: Solução tampão fosfato;

DPV: Voltametria de pulso diferencial.

Tabela 7 - Estudo de otimização por DPV para ISO na plataforma AgAu NSs/SiO₂/NF/GCE

Parâmetro	Faixa Estudada	Valor Otimizado
$\nu / \text{mV s}^{-1}$	10 - 50	30
$t_{\text{pulse}} / \text{s}$	0,005 - 0,02	0,008
$E_{\text{amplitude}} / \text{mV}$	10 - 100	70

Fonte: Autor.

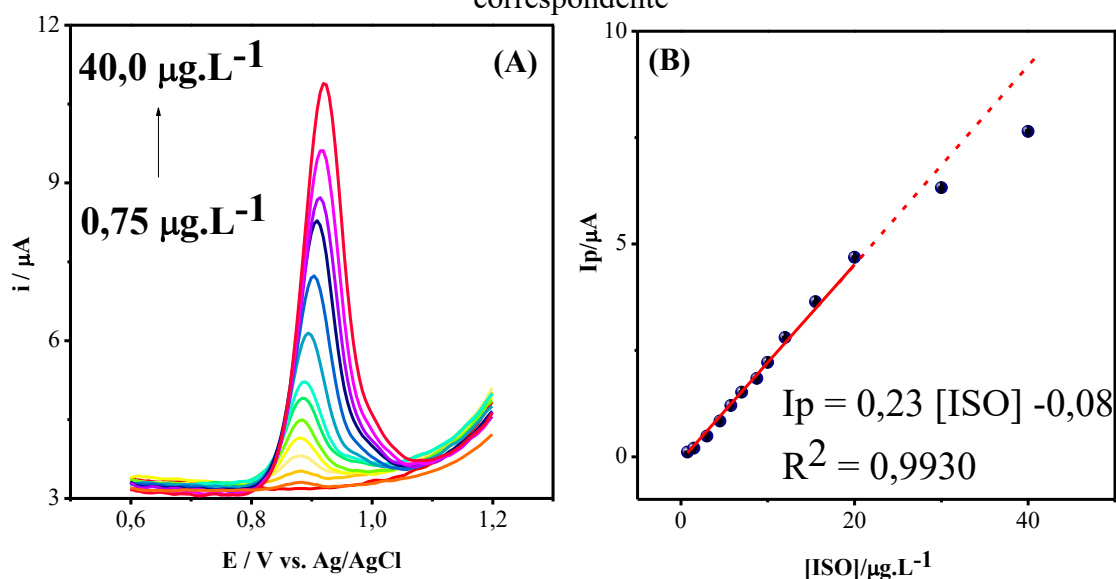
11.3.6 Determinação voltamétrica do ISO

Após a otimização, o desempenho analítico do sensor baseado em AgAu NSs/SiO₂ foi avaliado de forma abrangente. A Figura 30 apresenta uma curva de calibração plotada com valores de concentração de ISO variando de 0,75 a 40,0 µg·L⁻¹. Os experimentos foram conduzidos sob condições rigorosas, com pH 3,00 e concentração de eletrólito suporte de 0,10 mol·L⁻¹ BR, sendo cada teste realizado três vezes. Os valores de corrente de pico não faradaica foram removidos por subtração da linha de base, restando apenas as correntes diretamente associadas à oxidação do ISO.

A curva de calibração resultante (Figura 30 B) demonstrou uma resposta linear bem definida no intervalo de 0,75 a 20,0 µg·L⁻¹, descrita pela equação $I_p = 0,23[ISO] - 0,08$, com um valor de $R^2 = 0,9930$, indicando uma forte correlação entre a corrente e a concentração de ISO. É importante ressaltar que o Limite Máximo de Resíduos (MRL) para o ISO varia conforme a jurisdição (EU, 2008; Handford; Elliott; Campbell, 2015). O LOD encontrado foi de 0,011 µg·L⁻¹ e o LOQ foi definido como 0,037 µg·L⁻¹. A sensibilidade do sensor foi definida pelo coeficiente angular da curva de calibração, sendo este igual a 0,23 µA·L·µg⁻¹.

Os valores de LOD e sensibilidade permitem que o sensor realize análises de maneira eficiente, atendendo aos requisitos regulatórios da União Europeia, demonstrando que ele é adequado para a detecção de ISO em amostras reais, como plasma sanguíneo simulado e extratos alimentares, como tomate. Esses resultados indicam que o sensor pode ser aplicado em estudos práticos enquanto atende a critérios regulatórios rigorosos, o que seria inviável sem a modificação da superfície do GCE.

Figura 30 - Estudo de adição de padrão (A) Voltamogramas de pulso diferencial para ISO em concentrações variando de $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$ a $40,00 \mu\text{g L}^{-1}$. (B) Curva de calibração correspondente



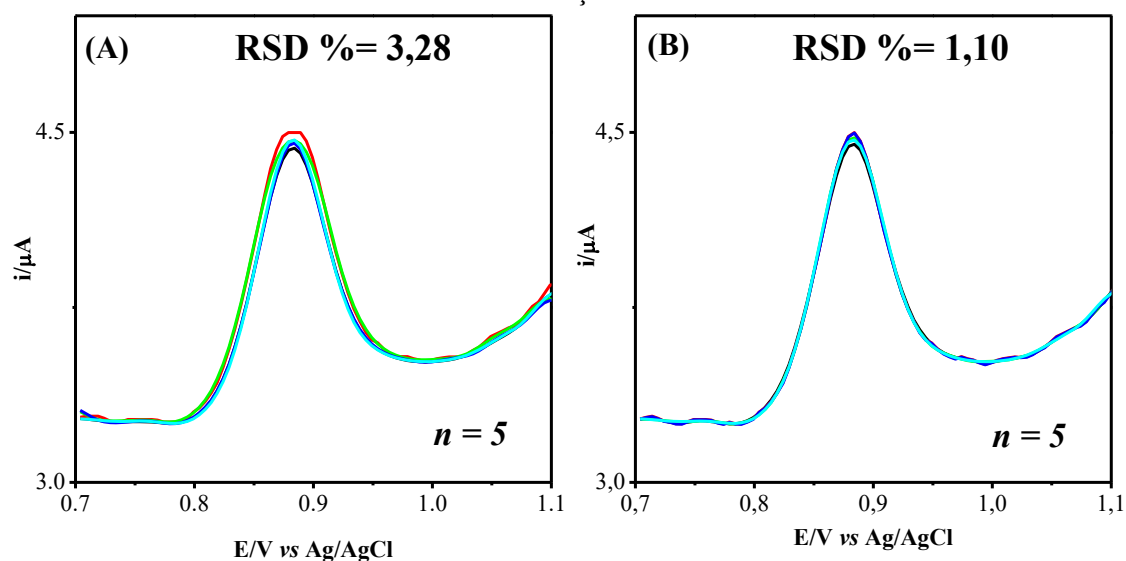
Fonte: Autor.

Legenda:
ISO: Isoproturon.

11.3.7 Reprodutibilidade, repetibilidade, seletividade e estabilidade da sonda AgAu NSs/NF/GCE

A avaliação da eficácia do sensor AgAu NSs/NF/GCE revelou confiabilidade e precisão excepcionais, com uma repetibilidade de 3,28%, baseada em cinco testes consecutivos utilizando um único eletrodo pré-modificado cinco vezes e uma concentração de ISO de $5,35 \mu\text{g.L}^{-1}$, Figura 31 A. O sensor também demonstrou notável reprodutibilidade, com um desvio padrão relativo (RSD) de 1,10% em cinco medições repetidas com a mesma configuração, conforme mostrado na Figura 31 B. Esses resultados indicam a robustez do sensor e sua capacidade de produzir resultados consistentes e uniformes, um aspecto crucial para aplicações que demandam alta precisão, como diagnósticos médicos ou monitoramento ambiental (Ghosh *et al.*, 2019).

Figura 31 - Figuras de mérito (A) Resposta de DPV para ISO em AgAu NSs/SiO₂/GCE de cinco eletrodos diferentes. (B) Resposta de DPV para ISO em AgAu NSs/SiO₂/NF/GCE com cinco medições realizadas no mesmo eletrodo



Fonte: Autor.

Legenda:

ISO: Isoproturon;

DPV: Voltametria de pulso diferencial;

GCE: Eletrodo de carbono vítreo;

NF: Nafion 5,00%;

SiO₂: Sílica comercial;

AgAu NSs: Nanocascas de prata e ouro;

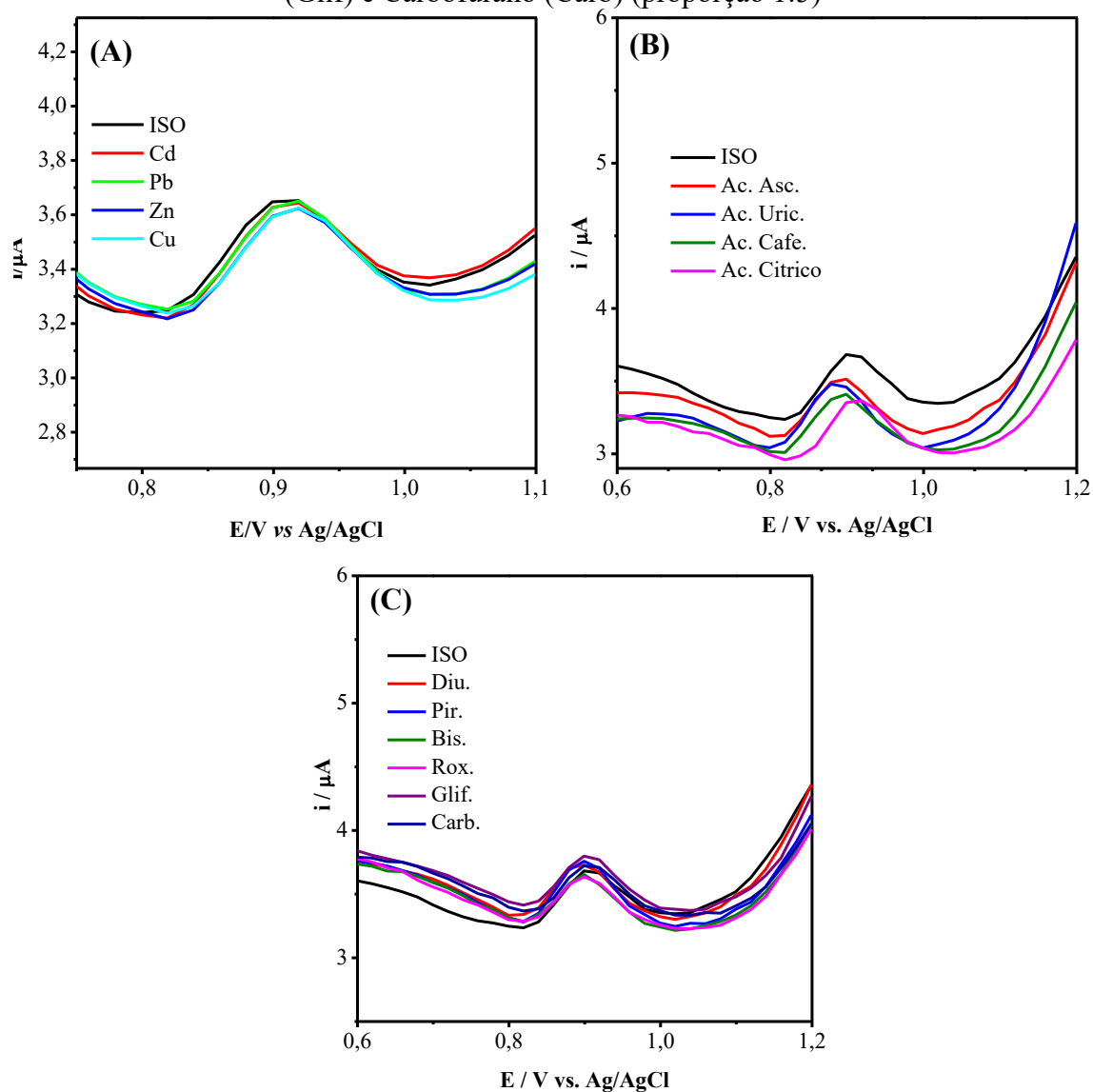
RSD %: Desvio padrão relativo.

A sensibilidade do método foi investigada pelo teste de compostos rotineiramente encontrados em águas subterrâneas e superficiais. Além disso, incluiu-se ácidos e metais pesados frequentemente encontrados no sangue humano e em alimentos. Medições por DPV foram realizadas com $1,50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de ISO para avaliar o sensor na presença de vários interferentes. Os voltamogramas obtidos estão apresentados na Figura 32 - A, B e C. Na célula eletroquímica, foi utilizada uma proporção de 1:5. Os resultados na Tabela 8 demonstraram que o efeito dos poluentes orgânicos avaliados foi inferior a 5,00% sobre a corrente de pico. Contudo, ácido úrico (+14,02%) e pirimicarbe (+11,21%) apresentaram interferência significativa. Ainda assim, o desvio observado na corrente na presença desses compostos permaneceu abaixo de 15%, indicando boa sensibilidade do sensor (Kellner *et al.*, 2004).

A estabilidade do sensor foi avaliada ao longo de sete semanas. Durante esse período, a dispersão foi mantida refrigerada a 7°C, mas utilizada à temperatura ambiente para fabricar o filme sobre o GCE. As respostas de corrente geradas pelo AgAu NSs/SiO₂/NF/GCE, utilizando a mesma dispersão e aplicando DPV nas condições

otimizadas para ISO, diminuíram aproximadamente 5,67% após sete semanas em comparação com a resposta inicial. Esses resultados indicam que o AgAu NSs/NF/GCE manteve estabilidade adequada para aplicações eletroquímicas durante esse período.

Figura 32 - Estudo de interferentes (A) Interferentes de metais pesados Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Zinco (Zn) e Cobre (Cu) (proporção 1:5). (B) Interferentes de ácido ascórbico, ácido úrico, ácido caféico e ácido cítrico (proporção 1:5). (C) Interferentes de pesticidas: Diuron (Diu), Pirimicarb (Pir), Bisfenol (Bis), Roxarsone (Rox), Glifosato (Glif) e Carbofurano (Carb) (proporção 1:5)



Fonte: Autor.

Legenda:
ISO: Isoproturon.

Tabela 8 - Resposta comparativa de interferência ($n = 3$) testada na presença de uma concentração 5 vezes maior de diferentes espécies potencialmente interferentes

Potenciais interferentes	Erro relativo (%)
Cd^{2+}	-3.39
Pb^{2+}	+1.75
Zn^{2+}	-1.91
Cu^{2+}	+0.38
Ácido Ascórbico	+1.36
Ácido Úrico	+14.02
Ácido Caféico	+1.12
Ácido Cítrico	-0.56
Diuron	-3.82
Pirimicarb	-11.21
Bisfenol	-3.00
Roxarsone	-4.40
Glyphosato	+4.94
Carbofurano	-3.25

Fonte: Autor.

Legenda:

Cd^{2+} : Cádmio;

Pb^{2+} : Chumbo;

Zn^{2+} : Zinco;

Cu^{2+} : Cobre.

11.3.8 Aplicação em amostras reais

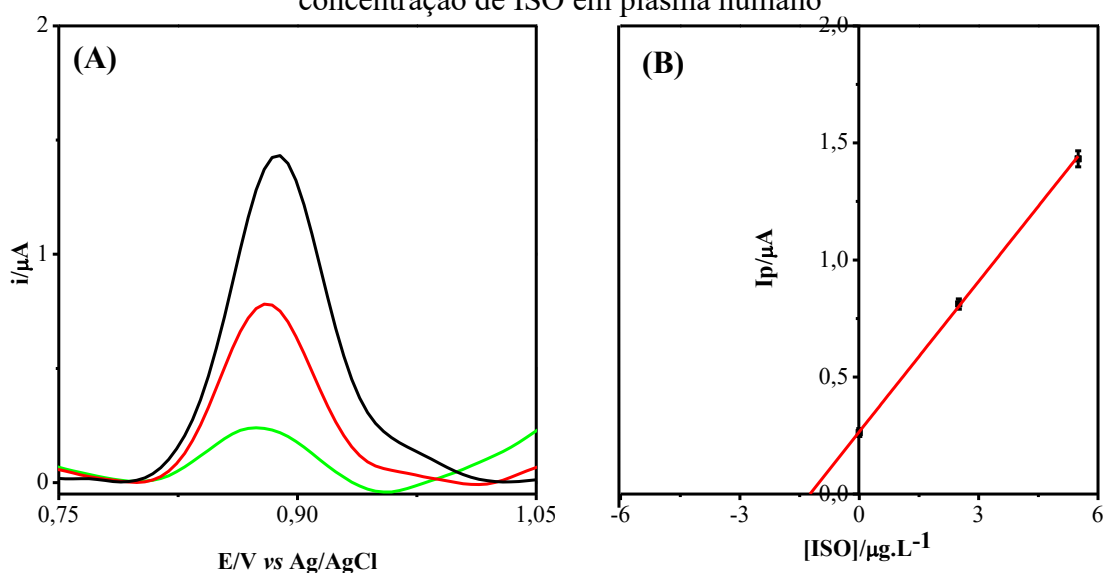
Utilizando a técnica de adição padrão, foi realizada uma pesquisa para avaliar a precisão da determinação de ISO em amostras de água de piscicultura, plasma simulado e extrato de tomate (Figura 33). O uso de amostras de plasma simulado em pesquisas e aplicações clínicas pode ser uma alternativa eficaz e prática ao plasma real (Cavalheiro *et al.*, 2012). O plasma simulado é econômico, eticamente viável e consistentemente reprodutível, proporcionando uma base confiável para experimentos (Cavalheiro *et al.*, 2012; Labib; Sargent; Kelley, 2016). Diferentemente do plasma real, que apresenta variações entre doadores, o plasma simulado garante uniformidade, reduzindo a variabilidade e aumentando a precisão dos resultados. Além disso, apresenta menores riscos biológicos, tornando seu manuseio mais seguro.

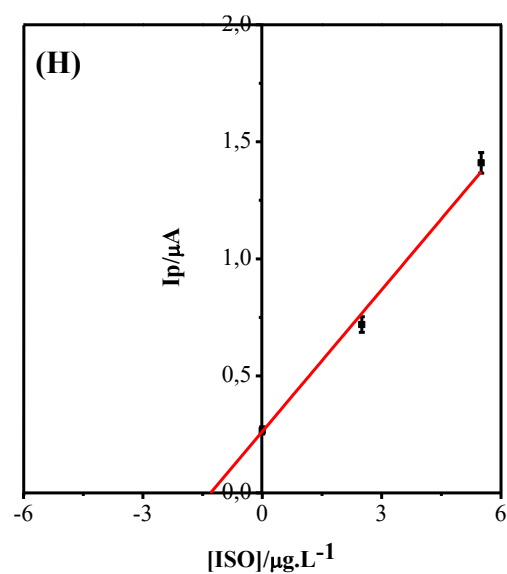
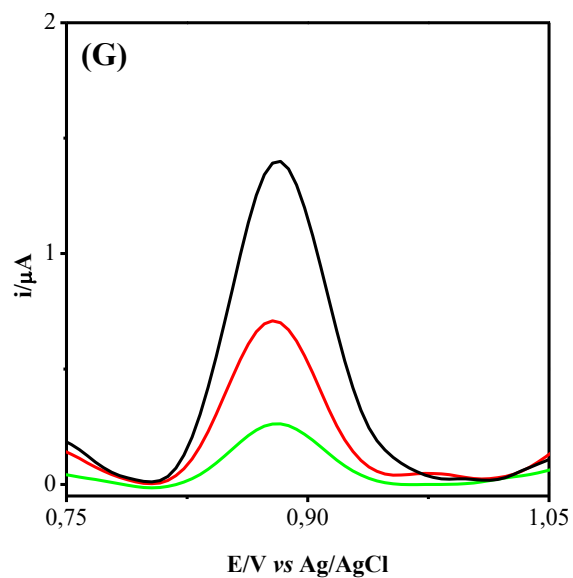
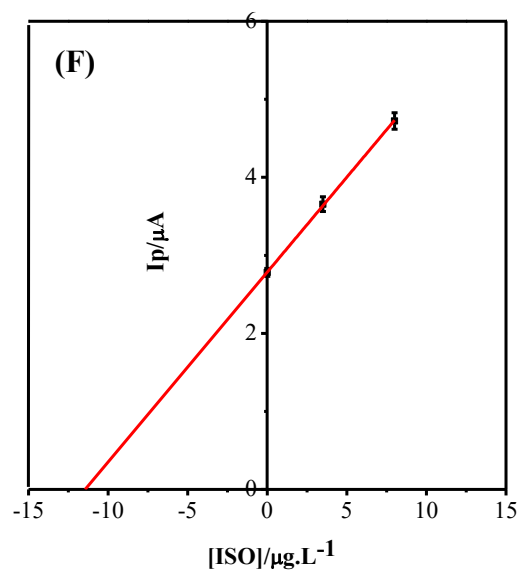
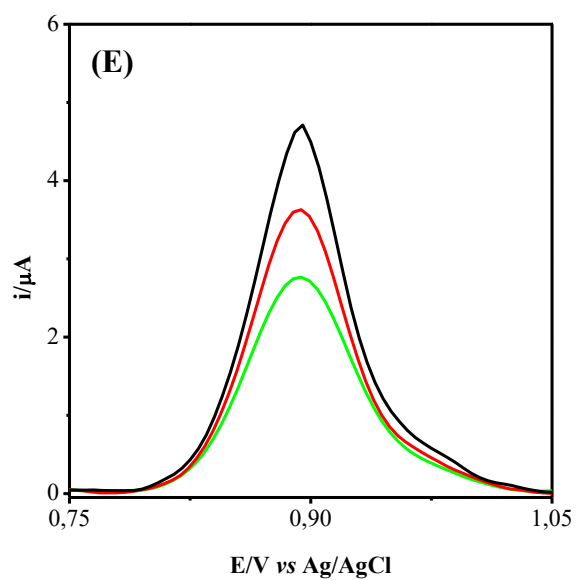
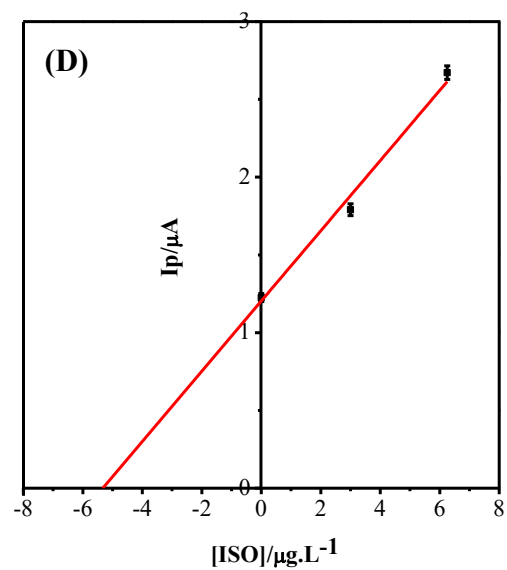
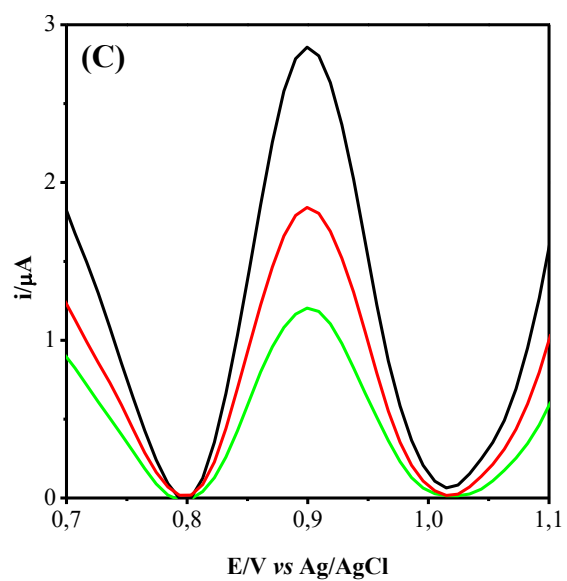
Para garantir reprodutibilidade, cada amostra enriquecida foi analisada três vezes para cada nível de concentração ($n = 3$). A análise demonstrou interferência insignificante da matriz, conforme evidenciado pela consistência na inclinação entre a técnica de adição

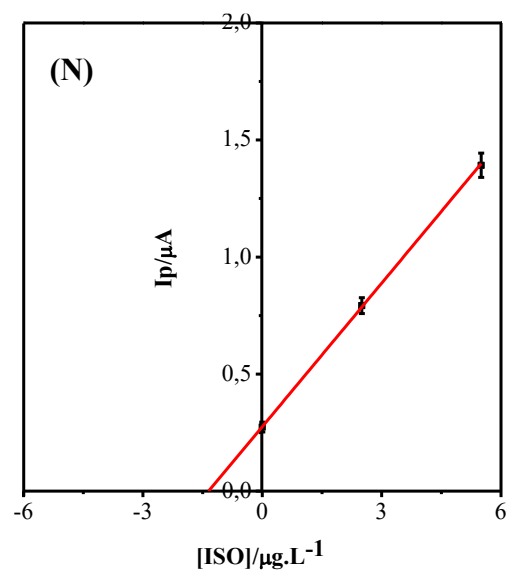
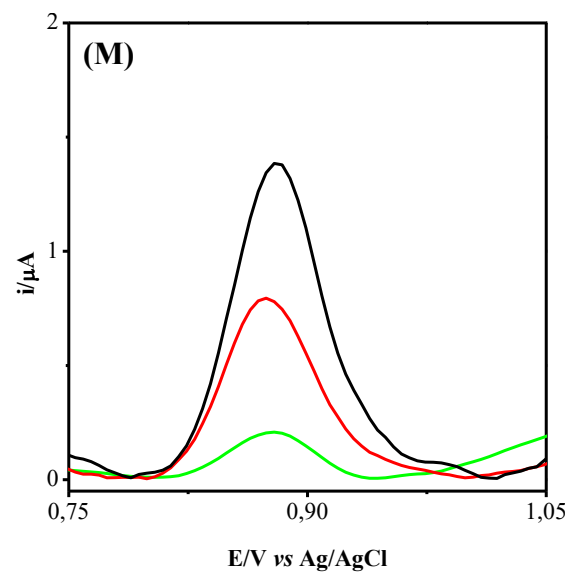
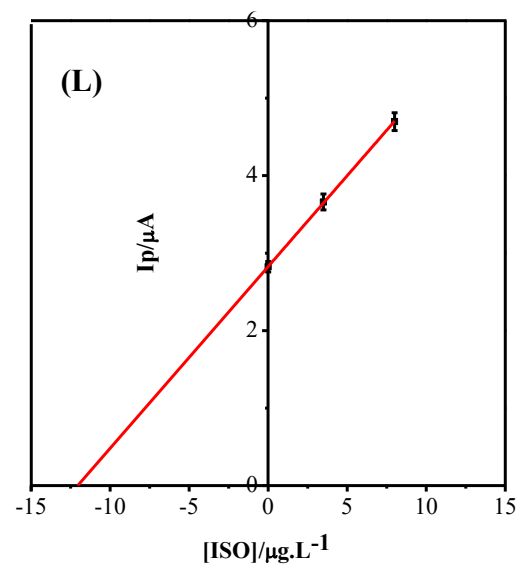
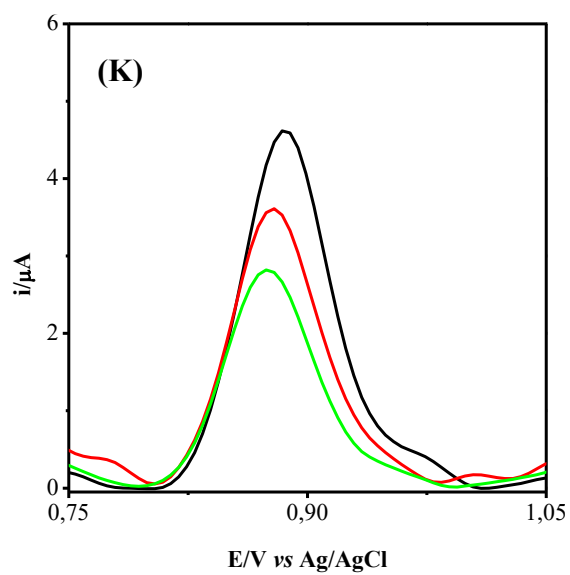
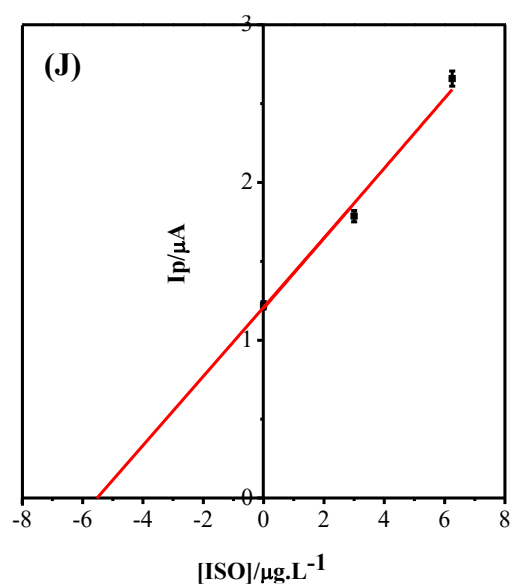
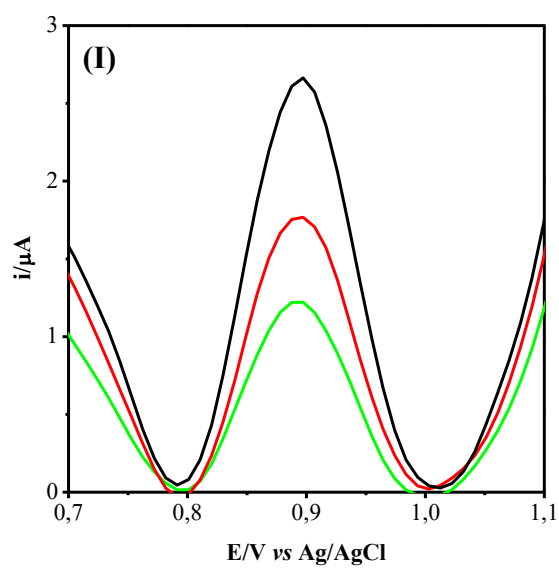
padrão dentro da matriz e a curva de calibração. Isso indica que outras substâncias presentes nas amostras não influenciam substancialmente a precisão da medição de ISO.

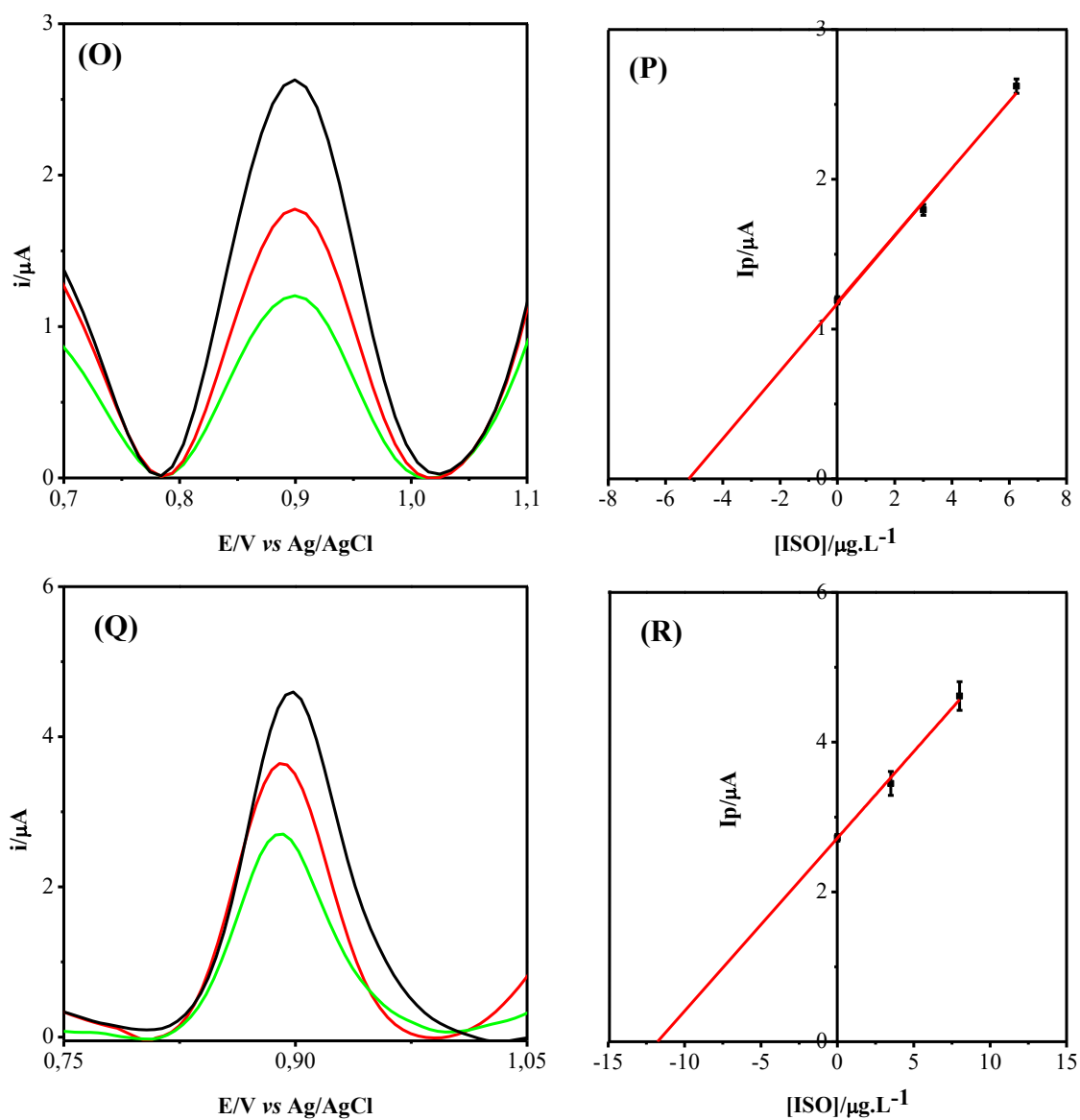
A quantificação precisa de ISO foi evidenciada pelos valores de recuperação obtidos, que variaram de 83,0% a 100,4% (Tabela 9). Notavelmente, percentuais de recuperação nessa faixa indicam que as concentrações medidas correspondem estatisticamente às quantidades previstas (Kellner *et al.*, 2004). De modo geral, o estudo demonstra a robustez do método e sua adequação para determinar com precisão as concentrações de ISO em diferentes amostras, o que é crucial para aplicações como o monitoramento da qualidade da água de piscicultura, análise de plasma humano e avaliação da segurança alimentar.

Figura 33 - Recuperação de ISO enriquecido por DPV na presença de: (A) $1,50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em água de piscicultura; (B) I_p vs. concentração de ISO em água de piscicultura; (C) $5,75 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em água de piscicultura; (D) I_p vs. concentração de ISO em água de piscicultura; (E) $12,00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em água de piscicultura; (F) I_p vs. concentração de ISO em água de piscicultura; (G) $1,50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em extrato de tomate; (H) I_p vs. concentração de ISO em extrato de tomate; (I) $5,75 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em extrato de tomate; (J) I_p vs. concentração de ISO em extrato de tomate; (K) $12,00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em extrato de tomate; (L) I_p vs. concentração de ISO em extrato de tomate; (M) $1,50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em plasma humano; (N) I_p vs. concentração de ISO em plasma humano; (O) $5,75 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em plasma humano; (P) I_p vs. concentração de ISO em plasma humano; (Q) $12,00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em plasma humano; (R) I_p vs. concentração de ISO em plasma humano









Fonte: Autor.

Legenda:
 ISO: Isoproturon;
 DPV: Voltametria de pulso diferencial.

Tabela 9 - Valores de recuperação relativos ao método de adição padrão para a determinação de ISO

Amostras		Parâmetros		
Água de Psicultura	Adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,50	5,75	12,00
	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,24	5,33	11,44
	RSD (%)	1,63	3,80	4,66
	Recuperação (%)	83,00	92,70	95,30
Extrato de tomate	Adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,50	5,75	12,00
	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,30	5,42	12,05
	RSD (%)	1,56	3,73	4,76
	Recuperação (%)	86,50	94,30	100,40
Plasma Simulado	Adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,50	5,75	12,00
	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,35	5,28	11,77
	RSD (%)	4,83	3,83	12,69
	Recuperação (%)	89,80	91,80	98,10

Fonte: Autor.

O Método de Verificação de Sustentabilidade Analítica (AGREE) foi utilizado para avaliar a sustentabilidade ambiental do método proposto. O AGREE é uma ferramenta essencial para avaliar o desempenho analítico e o impacto ambiental de um método. A abordagem proposta mostrou ser uma excelente alternativa para a determinação de ISO em amostras de água, destacando-se por sua sustentabilidade e benefícios ambientais, conforme demonstrado pela pontuação de mérito do AGREE de 0,91 na Figura 34.

Figura 34 - Método AGREE de avaliação da sustentabilidade



Fonte: Autor.

Uma variedade de eletrodos modificados utilizados para detectar ISO é apresentada na Tabela 10. A técnica proposta demonstrou uma precisão excepcional na identificação de ISO, superando resultados reportados em publicações científicas de destaque. Esse método apresenta um limite de detecção baixo, permitindo a identificação

precisa e acurada de concentrações mínimas de ISO em diferentes matrizes de amostras, além de oferecer um intervalo linear de operação que abrange as concentrações usuais.

O sensor apresentado destaca-se pela simplicidade de sua técnica de fabricação, em contraste com abordagens que utilizam grafeno, nanotubos de carbono de paredes múltiplas e polímeros impressos molecularmente. O método é fácil de executar e direto.

Além disso, a abordagem reduz a necessidade de solventes orgânicos, melhorando tanto o impacto econômico quanto ambiental de sua utilização. O método também economiza tempo durante a preparação experimental, pois a técnica de ajuste em uma única etapa é rápida. No caso de biofluidos, como o plasma humano, onde é preferível utilizar o menor volume de amostra possível, essa característica é especialmente benéfica. Essas qualidades distintivas tornam o sensor desenvolvido neste trabalho particularmente vantajoso para a detecção de ISO, em comparação com abordagens anteriores.

Tabela 10 - Desempenho analítico de diferentes métodos eletroquímicos para a determinação de ISO

Modificação/ Eletrodo de Trabalho	Método	Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	pH	Sensibilidade ($\text{nA L } \mu\text{g}^{-1}$)	Ref.
^a PtNPS/CS/GCE	^{ads} DPV	40 – 1000	7,0	2,0	2,0	0,81	(Morawski <i>et al.</i> , 2020e)
^b Graphene/SPE	SWV	2,0 – 100	20,0	2,0	2,0	0,43	(Noyrod <i>et al.</i> , 2014b)
^c GO-MWCNTsCOOH/GCE	SWV	62 – 3094	21,0	6,5	6,5	1,48	(Zhou <i>et al.</i> , 2020b)
^d NiAl-LDH/CPE	SWV	4,12 – 37,13	0,21	4,5	4,5	0,68	(Tcheumi <i>et al.</i> , 2020b)
^e Nafion/GCE	SWV	18,5 – 4126,0	6,20	1,0	1,0	2,88	(Long, 2020)
^f NiO/V ₂ O ₅ /rGO/GCE	DPV	1,85 – 6188,6	1,03	4,0	4,0	$0,48 \cdot 10^{-6}$	(Buledi <i>et al.</i> , 2023b)
AB/GCE ^g	DPV	103,15 - 4126	19,8	-	3,0	0,28	(Liu, R. <i>et al.</i> , 2022c)
MIP-GCE ^h	SWV	0,51 – 206,3	0,5	1,9	-	2,40	(Sadriu <i>et al.</i> , 2020c)
(CG-NTC-CuO)-CPE ⁱ	CV	0,3 - 200	0,1	0,3	-	-	(Amra <i>et al.</i> , 2020b)
AgAu NSs/SiO₂/NF/GCE^j	DPV	0,75 – 20,0	0,011	0,037	3,0	230	Este Trabalho

Fonte: Autor.

Legenda:

^a Nanopartículas de platina/quitosana suportadas em eletrodo de carbono vítreo;^b Eletrodo de grafeno impresso;^c Nanotubos de carbono de paredes múltiplas modificados com óxido de grafeno em eletrodo de carbono vítreo;^d Hidróxido duplo lamelar de NiAl em eletrodo de pasta de carbono;^e Nafion suportado em eletrodo de carbono vítreo;^f Óxido de níquel/óxido de vanádio/óxido de grafeno reduzido suportado em eletrodo de carbono vítreo;^g Nanopartículas de negro de acetileno modificadas em eletrodo de carbono vítreo;^h Eletrodo de carbono vítreo modificado com polímero impresso molecularmente;ⁱ Eletrodo de pasta de carbono incorporado com nanotubos de carbono e nanopartículas de óxido de cobre sintetizadas;^j Nanotubos de prata com nanopartículas de ouro suportados em SiO₂ em eletrodo de carbono vítreo;^{ads}DPV: Voltametria de pulso diferencial adsorptiva;

DPV: Voltametria de pulso diferencial;

SWV: voltametria de onda quadrada;
CV: Voltametria cíclica.

11.4 CONCLUSÃO

A plataforma AgAu NSs/SiO₂/NF/GCE demonstrou uma abordagem inovadora notável para a detecção eletroquímica de ISO, destacando-se por sua sensibilidade e precisão incomparáveis. A técnica de voltametria de pulso diferencial revelou um aumento expressivo de 220,0% na corrente de pico de ISO em comparação a um GCE não modificado, além de um efeito eletrocatalítico significativo na oxidação de ISO, evidenciando uma interação sinérgica entre a prata e o ouro. A análise por voltametria cíclica indicou que o processo de oxidação de ISO na plataforma AgAu NSs/SiO₂/NF/GCE é controlado por difusão.

Após otimização, o método desenvolvido alcançou um limite de detecção notável de 0,011 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e um limite de quantificação de 0,037 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, demonstrando sua adequação para aplicações sensoriais em diversas matrizes, como amostras de água, plasma humano e extrato de tomate. Além disso, o método proposto apresentou precisão excepcional, com baixos valores de desvio padrão para repetibilidade intra-dia (1,10%) e inter-dia (3,28%). Interferências mínimas provenientes de efeitos da matriz foram observadas durante a quantificação de ISO, reforçando ainda mais a confiabilidade do sensor eletroquímico.

Esses resultados destacam o potencial significativo da plataforma AgAu NSs/SiO₂/NF/GCE para quantificação de ISO, justificando a exploração adicional de seu monitoramento ultrasensível em diferentes tipos de amostras. Pelos motivos citados, este trabalho atendeu aos objetivos propostos.

REFERÊNCIAS

- DE ABREU, W. C.; GARCIA, M. A. S.; NICOLODI, S.; DE MOURA, C. V. R.; DE MOURA, E. M. Magnesium surface enrichment of CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles immobilized with gold: reusable catalysts for green oxidation of benzyl alcohol. **RSC Advances**, v. 8, n. 7, p. 3903–3909, 2018.
- ADENIJI, T. M.; STINE, K. J. Nanostructure Modified Electrodes for Electrochemical Detection of Contaminants of Emerging Concern. **Coatings**, v. 13, n. 2, p. 381, 2023.
- AFSHARARA, H.; ASADIAN, E.; MOSTAFIZ, B.; et al. Molecularly imprinted polymer-modified carbon paste electrodes (MIP-CPE): A review on sensitive electrochemical sensors for pharmaceutical determinations. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 160, p. 116949, 2023a.
- AFSHARARA, H.; ASADIAN, E.; MOSTAFIZ, B.; et al. Molecularly imprinted polymer-modified carbon paste electrodes (MIP-CPE): A review on sensitive electrochemical sensors for pharmaceutical determinations. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 160, p. 116949, 2023b.
- AGBAOGUN, B. K.; FISCHER, K. Adsorption of phenylurea herbicides by tropical soils. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 192, n. 4, p. 212, 2020a.
- AGBAOGUN, B. K.; FISCHER, K. Adsorption of phenylurea herbicides by tropical soils. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 192, n. 4, p. 212, 2020b.
- AGNIHOTRI, A. S.; VARGHESE, A.; M, N. Transition metal oxides in electrochemical and bio sensing: A state-of-art review. **Applied Surface Science Advances**, v. 4, p. 100072, 2021.
- ALANAZI, N.; ALMUTAIRI, M.; ALODHAYB, A. N. A Review of Quartz Crystal Microbalance for Chemical and Biological Sensing Applications. **Sensing and Imaging**, v. 24, n. 1, p. 10, 2023.
- ALBA LARA-MORENO, J. V. M. R.-B. F. M. E. M. **Abiotic and Biological Technologies for the Remediation of Phenylurea Herbicides in Soils**. Springer, 2022.
- ALBA, L.-M.; ESMERALDA, M.; JAIME, V. Enhanced Biodegradation of Phenylurea Herbicides by *Ochrobactrum anthropi* CD3 Assessment of Its Feasibility in Diuron-Contaminated Soils. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 3, p. 1365, 2022a.
- ALBA, L.-M.; ESMERALDA, M.; JAIME, V. Enhanced Biodegradation of Phenylurea Herbicides by *Ochrobactrum anthropi* CD3 Assessment of Its Feasibility in Diuron-Contaminated Soils. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 3, p. 1365, 2022b.
- AMRA, S.; BATAILLE, T.; BOUROUINA BACHA, S.; BOUROUINA, M.; HAUCHARD, D. Nanostructured Modified Carbon Paste Electrode as Voltammetric

Sensor for Isoproturon Trace Analysis in Water. **Electroanalysis**, v. 32, n. 6, p. 1346–1353, 2020a.

AMRA, S.; BATAILLE, T.; BOUROUINA BACHA, S.; BOUROUINA, M.; HAUCHARD, D. Nanostructured Modified Carbon Paste Electrode as Voltammetric Sensor for Isoproturon Trace Analysis in Water. **Electroanalysis**, v. 32, n. 6, p. 1346–1353, 2020b.

DE ANDRADE, D. C.; MONTEIRO, S. A.; MERIB, J. A review on recent applications of deep eutectic solvents in microextraction techniques for the analysis of biological matrices. **Advances in Sample Preparation**, v. 1, p. 100007, 2022.

ANNU; RAJA, A. N.; SINGH, K.; HALVE, A. K.; JAIN, R. Fabrication of bismuth oxide-modified pencil graphite sensors for monitoring the hazardous herbicide diuron. **Nanoscale Advances**, v. 2, n. 8, p. 3404–3410, 2020.

DE ARAÚJO, G. M.; SIMÕES, F. R. Self-assembled films based on polypyrrole and carbon nanotubes composites for the determination of Diuron pesticide. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 22, n. 5, p. 1439–1448, 2018.

ATTA, N. F.; GALAL, A.; EL-GOHARY, A. R. M. An innovative design of hydrazine hydrate electrochemical sensor based on decoration of crown ether/Nafion/carbon nanotubes composite with gold nanoparticles. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 888, p. 115165, 2021.

AYERDURAI, V.; CIEPLAK, M.; KUTNER, W. Molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensors for food contaminants determination. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 158, p. 116830, 2023.

AZAB, E.; KEBEISH, R.; HEGAZY, A. K. Expression of the human gene CYP1A2 enhances tolerance and detoxification of the phenylurea herbicide linuron in *Arabidopsis thaliana* plants and *Escherichia coli*. **Environmental Pollution**, v. 238, p. 281–290, 2018.

BADAWI, H. M. Structural stability, C–N internal rotations and vibrational spectral analysis of non-planar phenylurea and phenylthiourea. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 72, n. 3, p. 523–527, 2009.

BAGOTSKY, V. S. **Fundamentals of Electrochemistry**. Wiley, 2005.

BAKHOUM, J. P.; MBAYE, O. M. A.; DIAW, P. A.; et al. Development of a new automatic on-site detector of pesticides in natural waters by photo induced fluorescence, application to three phenylurea and benzoylurea herbicide. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 214, p. 285–293, 2019.

BAKHOUM, J.-P.; MBAYE, O. M. A.; DIAW, P. A.; et al. Ultraviolet Photo-Induced Fluorescence Followed by Laser Excitation (UV-PIF-LE) for the Determination of Pesticides in Natural Waters. **Analytical Letters**, v. 52, n. 17, p. 2782–2793, 2019.

BARANWAL, J.; BARSE, B.; GATTO, G.; BRONCOVA, G.; KUMAR, A. Electrochemical Sensors and Their Applications: A Review. **Chemosensors**, v. 10, n. 9, p. 363, 2022.

BARBIERI, M. V.; PERIS, A.; POSTIGO, C.; et al. Evaluation of the occurrence and fate of pesticides in a typical Mediterranean delta ecosystem (Ebro River Delta) and risk assessment for aquatic organisms. **Environmental Pollution**, v. 274, p. 115813, 2021.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2022.

BARD, A. J.; ZOSKI, C. **Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances: Volume 24 (1st ed.)**. CRC Press, 2016.

BARRETT, K.; JAWARD, F. M. A review of endosulfan, dichlorvos, diazinon, and diuron – pesticides used in Jamaica. **International Journal of Environmental Health Research**, v. 22, n. 6, p. 481–499, 2012.

BASITH, S. A.; CHANDRASEKHAR, A. Synergistic Effect of Dual Surface Modified Ecoflex Polymer for Dynamic Triboelectric Nanogenerator Towards Sustainable Battery-Free Tally Counter. **Advanced Materials Technologies**, v. 8, n. 18, 2023.

BENITEZ, F. J.; ACERO, J. L.; REAL, F. J.; GARCIA, C. Removal of phenyl-urea herbicides in ultrapure water by ultrafiltration and nanofiltration processes. **Water Research**, v. 43, n. 2, p. 267–276, 2009.

BENNETT, M. D.; LEO, D. J.; WILKES, G. L.; BEYER, F. L.; PECHAR, T. W. A model of charge transport and electromechanical transduction in ionic liquid-swollen Nafion membranes. **Polymer**, v. 47, n. 19, p. 6782–6796, 2006.

BIJLSMA, L.; PITARCH, E.; HERNÁNDEZ, F.; et al. Ecological risk assessment of pesticides in the Mijares River (eastern Spain) impacted by citrus production using wide-scope screening and target quantitative analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 412, p. 125277, 2021.

BÖTTCHER, T.; SCHROLL, R. The fate of isoproturon in a freshwater microcosm with *Lemna minor* as a model organism. **Chemosphere**, v. 66, n. 4, p. 684–689, 2007.

BOUHIDEL, K.-E.; ABDOL, I.; BOUHIDEL, K. E. Electrochemical behavior and analysis of monuron herbicide in water using voltammetric methods and pre-activated carbon paste electrode. **J Fundam Appl Sci**, v. 2019, n. 1, p. 11–24.

BRANQUART, E. , D. R. , C. A. , & G. C. Bioaccumulation and metabolisation of isoproturon, linuron and lindane by *Lumbricus terrestris* L. **Meded Fac Landbouwkd Toegep Biol Wet Univ Gent**, v. 609, p. 511–519, 1995.

BRAUN, A. **Electrochemical Energy Systems**. De Gruyter, 2018.

BRETT, A. & B. C. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações** . Coimbra: Almedina, 1996.

- BRITO, N. M.; DE AMARANTE JUNIOR, O. P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129–146, 2003.
- BUCUR, B.; MUNTEANU, F.-D.; MARTY, J.-L.; VASILESCU, A. Advances in Enzyme-Based Biosensors for Pesticide Detection. **Biosensors**, v. 8, n. 2, p. 27, 2018.
- BUES, R.; BUSSIÈRES, P.; DADOMO, M.; et al. Assessing the environmental impacts of pesticides used on processing tomato crops. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 102, n. 2, p. 155–162, 2004.
- BULEANDRA, M.; POPA, D. E.; DAVID, I. G.; et al. 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.
- BULEDI, J. A.; SOLANGI, A. R.; MALLAH, A.; et al. Electrochemical monitoring of isoproturon herbicide using NiO/V₂O₅/rGO/GCE. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 17, n. 2, p. 1628–1639, 2023a.
- BULEDI, J. A.; SOLANGI, A. R.; MALLAH, A.; et al. Electrochemical monitoring of isoproturon herbicide using NiO/V₂O₅/rGO/GCE. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 17, n. 2, p. 1628–1639, 2023b.
- BULEDI, J. A.; SOLANGI, A. R.; MALLAH, A.; et al. Electrochemical monitoring of isoproturon herbicide using NiO/V₂O₅/rGO/GCE. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 17, n. 2, p. 1628–1639, 2023c.
- BULUT, U.; OYKU SAYIN, V.; ALTIN, Y.; et al. A flexible carbon nanofiber and conjugated polymer-based electrode for glucose sensing. **Microchemical Journal**, v. 184, p. 108148, 2023.
- BUSI, R.; GOGGIN, D. E.; HEAP, I. M.; et al. Weed resistance to synthetic auxin herbicides. **Pest Management Science**, v. 74, n. 10, p. 2265–2276, 2018.
- CAI, J.; NIU, B.; XIE, Q.; et al. Accurate Removal of Toxic Organic Pollutants from Complex Water Matrices. **Environmental Science & Technology**, v. 56, n. 5, p. 2917–2935, 2022.
- CÂMARA, J. S.; PERESTRELO, R.; BERENGUER, C. V.; et al. Green Extraction Techniques as Advanced Sample Preparation Approaches in Biological, Food, and Environmental Matrices: A Review. **Molecules**, v. 27, n. 9, p. 2953, 2022.
- CANO-MARQUEZ, A. G.; SCHMIDT, W. G.; RIBEIRO-SOARES, J.; et al. Enhanced Mechanical Stability of Gold Nanotips through Carbon Nanocone Encapsulation. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 10408, 2015.
- CAO, C.; LONG, Y.-T. Biological Nanopores: Confined Spaces for Electrochemical Single-Molecule Analysis. **Accounts of Chemical Research**, v. 51, n. 2, p. 331–341, 2018.

CARABIAS-MARTÍNEZ, R. Determination of herbicides, including thermally labile phenylureas, by solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1002, n. 1–2, p. 1–12, 2003.

CAVALHEIRO, É. T. G.; BRETT, C. M. A.; OLIVEIRA-BRETT, A. M.; FATIBELLO-FILHO, O. Bioelectroanalysis of pharmaceutical compounds. **Bioanalytical Reviews**, v. 4, n. 1, p. 31–53, 2012.

CHAPLIN, B. P. Advantages, Disadvantages, and Future Challenges of the Use of Electrochemical Technologies for Water and Wastewater Treatment. **Electrochemical Water and Wastewater Treatment**. p.451–494, 2018. Elsevier.

CHAPLIN, B. P. The Prospect of Electrochemical Technologies Advancing Worldwide Water Treatment. **Accounts of Chemical Research**, v. 52, n. 3, p. 596–604, 2019.

CHENG, H.; WANG, C.; QIN, D.; XIA, Y. Galvanic Replacement Synthesis of Metal Nanostructures: Bridging the Gap between Chemical and Electrochemical Approaches. **Accounts of Chemical Research**, v. 56, n. 7, p. 900–909, 2023.

CHHOKAR; MALIK. Isoproturon-Resistant Littleseed Canarygrass (*Phalaris minor*) and its Response to Alternate Herbicides 1. **Weed Science Society of America**, 2002.

CHO, I.-H.; KIM, D. H.; PARK, S. Electrochemical biosensors: perspective on functional nanomaterials for on-site analysis. **Biomaterials Research**, v. 24, n. 1, p. 6, 2020.

CHORMARE, R.; KUMAR, M. A. Environmental health and risk assessment metrics with special mention to biotransfer, bioaccumulation and biomagnification of environmental pollutants. **Chemosphere**, v. 302, p. 134836, 2022a.

CHORMARE, R.; KUMAR, M. A. Environmental health and risk assessment metrics with special mention to biotransfer, bioaccumulation and biomagnification of environmental pollutants. **Chemosphere**, v. 302, p. 134836, 2022b.

CHOUDHARI, U.; JAGTAP, S.; RAMGIR, N.; DEBNATH, A. K.; MUTHE, K. P. Screen-printed electrochemical sensors for environmental monitoring of heavy metal ion detection. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 39, n. 7, p. 1227–1268, 2023.

CIROCKA, A.; ZARZECZAŃSKA, D.; WCISŁO, A. Good Choice of Electrode Material as the Key to Creating Electrochemical Sensors—Characteristics of Carbon Materials and Transparent Conductive Oxides (TCO). **Materials**, v. 14, n. 16, p. 4743, 2021.

COMPTON, R. G.; KÄTELHÖN, E.; WARD, K. R.; LABORDA, E. **Understanding Voltammetry**. WORLD SCIENTIFIC (EUROPE), 2020.

COMS, F. D.; LALONDE, A. B. Determination of Ce^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} and Fe^{2+} diffusion coefficients in Nafion® membrane. **Journal of Power Sources**, v. 580, p. 233359, 2023.

CRAPNELL, R. D.; BANKS, C. E. Electroanalysis overview: Addressing the green credentials in the use of electroanalytical sensors. **Green Carbon**, v. 1, n. 1, p. 85–93, 2023.

DEFFO, G.; TEMGOUA, R. C. T.; TAJEU, K. Y.; et al. Signal amplification by electropolymerization of alizarin red S for improved diuron detection at organosmectite modified glassy carbon electrode. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 69, n. 2, p. 349–358, 2022.

DEHGHANIAN, Z.; HABIBI, K.; DEHGHANIAN, M.; et al. Reinforcing the bulwark: unravelling the efficient applications of plant phenolics and tannins against environmental stresses. **Heliyon**, v. 8, n. 3, p. e09094, 2022.

DHANJAI; SINHA, A.; LU, X.; et al. Voltammetric sensing of biomolecules at carbon based electrode interfaces: A review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 98, p. 174–189, 2018.

DIMCHEVA, N. Nanostructures of noble metals as functional materials in biosensors. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 19, p. 35–41, 2020.

DING, Q.; WU, H. L.; XU, Y.; et al. Impact of low molecular weight organic acids and dissolved organic matter on sorption and mobility of isoproturon in two soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1–3, p. 823–832, 2011.

D.R. CROW. **Principles and Applications of Electrochemistry, 4th Edition**. Routledge, 2017.

DULSAT-MASVIDAL, M.; CIUDAD, C.; INFANTE, O.; MATEO, R.; LACORTE, S. Water pollution threats in important bird and biodiversity areas from Spain. **Journal of Hazardous Materials**, v. 448, p. 130938, 2023.

DUO, H.; YUE, J.; YIN, Y.; et al. Magnetic carbon nanoparticles derived from Co-based metal–organic frameworks for magnetic solid-phase extraction and determination of phenylurea herbicides. **Microchemical Journal**, v. 185, p. 108190, 2023.

ECHA. Substance infocard Methabenzthiazuron. Disponível em: <<https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.038.625>>. Acesso em: 21/12/2023a.

ECHA. Substance Infocard Monolinuron. Disponível em: <<https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.015.572>>. Acesso em: 21/12/2023b.

ECHA. Substance Infocard Monuron. Disponível em: <<https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.005.243>>. Acesso em: 21/12/2023c.

EINAGA, Y. Boron-Doped Diamond Electrodes: Fundamentals for Electrochemical Applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 55, n. 24, p. 3605–3615, 2022.

ELGOUZI, S.; DRAOUI, K.; CHTOUN, E. H.; DOLORES MINGORANCE, M.; PEÑA, A. Changes in the persistence of two phenylurea herbicides in two Mediterranean soils under irrigation with low- and high-quality water: A laboratory approach. **Science of The Total Environment**, v. 538, p. 16–22, 2015.

EPA, U.; OF PESTICIDE PROGRAMS, O. **Fact Sheet for Linuron**. 1995.

EPA, U.; RISK INFORMATION SYSTEM DIVISION, I. **Tebuthiuron (CASRN 34014-18-1) | IRIS | US EPA**. .

EU. **Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of December 16, 2008 on Environmental Quality Standards in the Field of Water Policy**. 2008.

FENG, Y.; HUANG, B.; YANG, C.; SHAO, Q.; HUANG, X. Platinum Porous Nanosheets with High Surface Distortion and Pt Utilization for Enhanced Oxygen Reduction Catalysis. **Advanced Functional Materials**, v. 29, n. 45, p. 1904429, 2019.

FENOLL, J.; HELLÍN, P.; MARTÍNEZ, C. M.; FLORES, P.; NAVARRO, S. High performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry method for quantifying phenylurea herbicides and their main metabolites in amended and unamended soils. **Journal of Chromatography A**, v. 1257, p. 81–88, 2012.

FERNÁNDEZ-CORI, R.; MORALES GOMERO, J. C.; HUAYHUAS-CHIPANA, B. C.; TABOADA SOTOMAYOR, M. DEL P.; RUIZ MONTTOYA, J. G. Nanostructured Sensors for Determination of 3-(3,4-Dichlorophenyl)-1,1-Dimethylurea Based in Molecularly Imprinted Polymers (MIPs) Deposited in Screen Printed Carbon Nanotubes. **ECS Transactions**, v. 66, n. 37, p. 33–41, 2015.

FERREIRA, R. M.; MORAWSKI, F. M.; PESSANHA, E. C.; et al. Facile Gram-Scale Synthesis of NiO Nanoflowers for Highly Selective and Sensitive Electrocatalytic Detection of Hydrazine. **ACS Omega**, v. 8, n. 13, p. 11978–11986, 2023.

FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S.; SARTORI, E. R.; FATIBELLO-FILHO, O. Electroanalytical determination of the linuron herbicide using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode: comparison with a boron-doped diamond electrode modified with platinum nanoparticles. **Analytical Methods**, v. 7, n. 2, p. 643–649, 2015.

FRANÇA, M. C.; FERREIRA, R. M.; DOS SANTOS PEREIRA, F.; et al. Galvanic replacement managing direct methanol fuel cells: AgPt nanotubes as a strategy for methanol crossover effect tolerance. **Journal of Materials Science**, v. 57, n. 17, p. 8225–8240, 2022. Springer.

FREITAS, A. D.; REGINO, J. E. B. A legislação para a quantidade permitida de agrotóxicos na água: os casos do Brasil e da União Europeia. **Informe Econômico (UFPI)**, [S. l.], v. 41, n. 2, 2021. DOI: 10.26694/1517-6258.725.

GALLO, A. Toxicity of marine pollutants on the ascidian oocyte physiology: an electrophysiological approach. **Zygote**, v. 26, n. 1, p. 14–23, 2018.

GARCÉS-ORDÓÑEZ, O.; SILDARRIAGA-VÉLEZ, J. F.; ESPINOSA-DÍAZ, L. F.; et al. Microplastic pollution in water, sediments and commercial fish species from Ciénaga Grande de Santa Marta lagoon complex, Colombian Caribbean. **Science of The Total Environment**, v. 829, p. 154643, 2022.

GENÇDAĞ ŞENSOY, K.; MUTI, M.; KARAGÖZLER, A. E. Highly selective molecularly imprinting polymer-based sensor for the electrochemical determination of metoxuron. **Microchemical Journal**, v. 158, p. 105178, 2020.

GENNARO, M. C.; MARENGO, E.; GIANOTTI, V.; MAURINO, V. New strategies for the determination of phenylurea pesticides by gas chromatography with hot splitless inlet systems. **Journal of Chromatography A**, v. 910, n. 1, p. 79–86, 2001.

GHOSH, A.; ZHANG, C.; SHI, S. Q.; ZHANG, H. High-Temperature Gas Sensors for Harsh Environment Applications: A Review. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 47, n. 8, 2019.

GIACOMAZZI, S.; COCHET, N. Environmental impact of diuron transformation: a review. **Chemosphere**, v. 56, n. 11, p. 1021–1032, 2004a.

GIACOMAZZI, S.; COCHET, N. Environmental impact of diuron transformation: a review. **Chemosphere**, v. 56, n. 11, p. 1021–1032, 2004b.

GÓMEZ-MONEDERO, B.; GONZÁLEZ-SÁNCHEZ, M.-I.; INIESTA, J.; AGRISUELAS, J.; VALERO, E. Design and Characterization of Effective Ag, Pt and AgPt Nanoparticles to H₂O₂ Electroensing from Scrapped Printed Electrodes. **Sensors**, v. 19, n. 7, p. 1685, 2019.

GRALL, S.; ALICÍ, I.; PAVONI, E.; et al. Attoampere Nanoelectrochemistry. **Small**, v. 17, n. 29, 2021.

GRODTKE, M.; PASCHKE, A.; HARZDORF, J.; KRAUSS, M.; SCHÜÜRMAN, G. Calibration and field application of the Atlantic HLB Disk containing Chemcatcher® passive sampler – Quantitative monitoring of herbicides, other pesticides, and transformation products in German streams. **Journal of Hazardous Materials**, v. 410, p. 124538, 2021.

GROLLIER, T.; FEURTET-MAZEL, A.; BOUDOU, A.; RIBEYRE, F. Role of Temperature on Isoproturon Bioaccumulation and Effects on Two Freshwater Rooted Macrophytes: *Elodea densa* and *Ludwigia natans*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 36, n. 3, p. 205–212, 1997a.

GROLLIER, T.; FEURTET-MAZEL, A.; BOUDOU, A.; RIBEYRE, F. Role of Temperature on Isoproturon Bioaccumulation and Effects on Two Freshwater Rooted Macrophytes: *Elodea densa* and *Ludwigia natans*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 36, n. 3, p. 205–212, 1997b.

GUO, L.; LIU, J.; LI, J.; et al. A core-shell structured magnetic covalent organic framework as a magnetic solid-phase extraction adsorbent for phenylurea herbicides. **Journal of Chromatography A**, v. 1651, p. 462301, 2021.

GUO, M.; HAN, J.; RAN, Q.; et al. Multifunctional integrated electrochemical sensing platform based on mesoporous silica nanoparticles decorated single-wall carbon nanotubes network for sensitive determination of gallic acid. **Ceramics International**, v. 49, n. 23, p. 37549–37560, 2023.

GUPTA, P. K. Herbicides and fungicides. **Biomarkers in Toxicology**. p.409–431, 2014. Elsevier.

GUPTA, P. K. Herbicides and Fungicides. **Reproductive and Developmental Toxicology**. p.657–679, 2017. Elsevier.

HABIBULLAH, G.; VIKTOROVA, J.; RUMML, T. Current Strategies for Noble Metal Nanoparticle Synthesis. **Nanoscale Research Letters**, v. 16, n. 1, p. 47, 2021.

HAJEB, P.; ZHU, L.; BOSSI, R.; VORKAMP, K. Sample preparation techniques for suspect and non-target screening of emerging contaminants. **Chemosphere**, v. 287, p. 132306, 2022.

HAN, A.; FU, C.; YAN, X.; et al. Effect of cobalt ion contamination on proton conduction of ultrathin Nafion film. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 46, p. 25276–25285, 2020.

HAN, J.; LI, F.; ZHAO, M.; et al. Ultrasensitive electrochemical sensing platform based on Zr-based MOF embellished single-wall carbon nanotube networks for trace analysis of methyl parathion. **Microchemical Journal**, v. 200, p. 110323, 2024a.

HAN, J.; STINE, J. M.; CHAPIN, A. A.; GHODSSI, R. A portable electrochemical sensing platform for serotonin detection based on surface-modified carbon fiber microelectrodes. **Analytical Methods**, v. 15, n. 9, p. 1096–1104, 2023.

HAN, J.; ZHAO, M.; LI, F.; et al. Multifunctional integration of biomass-derived porous carbon and zirconium dioxide for electrochemical sensing analysis of methyl parathion. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 128, p. 106067, 2024b.

HANDFORD, C. E.; ELLIOTT, C. T.; CAMPBELL, K. A review of the global pesticide legislation and the scale of challenge in reaching the global harmonization of food safety standards. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 11, n. 4, p. 525–536, 2015.

HARISH, V.; ANSARI, M. M.; TEWARI, D.; et al. Cutting-edge advances in tailoring size, shape, and functionality of nanoparticles and nanostructures: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 149, p. 105010, 2023.

HE, Y.; BI, X.; LIU, X.; et al. A molecularly imprinted electrochemical sensor based on amino-functionalized reduced graphene oxide nanosheets decorated with gold nanocages for detecting diuron of cotton defoliant. 2023.

HEARD, D. M.; LENNOX, A. J. J. Electrode Materials in Modern Organic Electrochemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 59, n. 43, p. 18866–18884, 2020.

HEINZE, J. Cyclic Voltammetry—"Electrochemical Spectroscopy". *New Analytical Methods* (25). **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 23, n. 11, p. 831–847, 1984.

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.

HUANG, H.; CHEN, Y.; CHEN, Z.; et al. 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.

HUNG, T.-C.; LIU, Y.-R.; CHOU, P.-C.; LIN, C.-W.; HSIEH, Y.-T. Electrochemical sensing of hydrazine using hollow Pd/Ag dendrites prepared by galvanic replacement from choline Chloride-based deep eutectic solvents. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 922, p. 116791, 2022.

IARC MONOGRAPHS. **Monuron**. 1976.

ILAGER, D.; SHETTI, N. P.; REDDY, K. R.; TUWAR, S. M.; AMINABHAVI, T. M. Nanostructured graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-CTAB modified electrode for the highly sensitive detection of amino-triazole and linuron herbicides. **Environmental Research**, v. 204, p. 111856, 2022.

IRFAN AZIZAN, M. A.; TAUFIK, S.; NORIZAN, M. N.; ABDUL RASHID, J. I. A review on surface modification in the development of electrochemical biosensor for malathion. **Biosensors and Bioelectronics: X**, v. 13, p. 100291, 2023.

IVANOV, I. I.; BARANOV, A. M.; TALIPOV, V. A.; et al. Investigation of catalytic hydrogen sensors with platinum group catalysts. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 346, p. 130515, 2021.

BEN JADI, S.; EL GUERRAF, A.; KISS, A.; et al. Analyses of scanning electrochemical microscopy and electrochemical impedance spectroscopy in direct methanol fuel cells: permeability resistance and proton conductivity of polyaniline modified membrane. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 24, n. 7, p. 1551–1565, 2020. *Journal of Solid State Electrochemistry*.

JANJANI, P.; BHARDWAJ, U.; GUPTA, R.; KUSHWAHA, H. S. A Non-Enzymatic Electrochemical Sensor for Glyphosate Adopting Surface Modified Screen-Printed Electrodes. **ACS Applied Engineering Materials**, v. 1, n. 1, p. 359–368, 2023.

JEYARAMAN, A.; KARUPPAIAH, B.; CHEN, S. M.; HUANG, Y.-C. Development of mixed spinel metal oxide (Co-Mn-O) integrated functionalized boron nitride: Nanomolar electrochemical detection of herbicide diuron. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 666, p. 131278, 2023.

JIANG, R.; WANG, M.; CHEN, W.; LI, X. Ecological risk evaluation of combined pollution of herbicide siduron and heavy metals in soils. **Science of The Total Environment**, v. 626, p. 1047–1056, 2018.

KAISER, S. K.; CHEN, Z.; AKL, D. F.; MITCHELL, S.; PE, J. Single-Atom Catalysts across the Periodic Table. 2020.

KAJAL, N.; SINGH, V.; GUPTA, R.; GAUTAM, S. Metal organic frameworks for electrochemical sensor applications: A review. **Environmental Research**, v. 204, p. 112320, 2022.

KAMAU, G. N. Surface preparation of glassy carbon electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 207, p. 1–16, 1988.

KANG, S.; LI, L.; REN, X.; et al. Occurrence and fate characteristics of isoproturon from garlic cultivation to household processing: Implication for human exposure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 448, p. 130936, 2023.

KARASALI, H.; MARAGOU, N. Pesticides and Herbicides: Types of Pesticide. **Encyclopedia of Food and Health**. p.319–325, 2016. Elsevier.

KARUPPUSAMY, N.; SAKTHIVEL, R.; CHEN, S.-M.; PRASANNA, S. B.; CHUNG, R.-J. Template-assisted synthesis of Co₁Zn_{0.5}-P/CoO/ZnO core-shell heterostructure for the electrochemical detection of carbofuran and diuron. **Chemical Engineering Journal**, v. 473, p. 145305, 2023.

KAZIMIERZ ADAMCZEWSKI, K. M. R. K. S. K. Significant increase of weed resistance to herbicides in Poland. **Journal of Plant Protection Research**, 2023.

KELÍŠKOVÁ, P.; MATVIEIEV, O.; JANÍKOVÁ, L.; ŠELEŠOVSKÁ, R. Recent advances in the use of screen-printed electrodes in drug analysis: A review. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 42, p. 101408, 2023.

KELLNER, R.; MERMET, J. M.; OTTO, M.; VALCARCEL, M.; WIDMER, H. M. Analytical chemistry: a modern approach to analytical science. , 2004. Germany: Wiley-VCH.

KHAN, MD. A. R.; MAMUN, M. S. AL; ARA, M. H. Review on platinum nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications. **Microchemical Journal**, v. 171, p. 106840, 2021.

KIENINGER, J. **Electrochemical Methods for the Micro- and Nanoscale**. De Gruyter, 2022.

KISSEL, D. E.; CABRERA, M. L.; FERGUSON, R. B. Reactions of Ammonia and Urea Hydrolysis Products with Soil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 52, n. 6, p. 1793–1796, 1988.

KLOKE, A.; VON STETTEN, F.; ZENGERLE, R.; KERZENMACHER, S. Strategies for the Fabrication of Porous Platinum Electrodes. **Advanced Materials**, v. 23, n. 43, p. 4976–5008, 2011.

DE KOK, A.; ROORDA, I. M.; FREI, R. W.; TH BRINKMAN, U. A. **Gas Chromatographic Analysis of Phenylurea Herbicides Following Catalytic Hydrolysis on Silica Gel.** .

KRAMPLOVÁ, Z.; FERANCOVÁ, A.; MALIAR, T.; PURDEŠOVÁ, A. Tuneable properties of boron-doped diamond working electrodes and their advantages for the detection of pesticides. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 949, p. 117846, 2023.

KUMAR, K.; DEBNATH, P.; SINGH, S.; KUMAR, N. An Overview of Plant Phenolics and Their Involvement in Abiotic Stress Tolerance. **Stresses**, v. 3, n. 3, p. 570–585, 2023.

KUMUNDA, C.; ADEKUNLE, A. S.; MAMBA, B. B.; HLONGWA, N. W.; NKAMBULE, T. T. I. Electrochemical Detection of Environmental Pollutants Based on Graphene Derivatives: A Review. **Frontiers in Materials**, v. 7, 2021.

LABIB, M.; SARGENT, E. H.; KELLEY, S. O. Electrochemical Methods for the Analysis of Clinically Relevant Biomolecules. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 16, p. 9001–9090, 2016.

LAI, F.; TIAN, F. X.; XU, B.; et al. A comparative study on the degradation of phenylurea herbicides by UV/persulfate process: Kinetics, mechanisms, energy demand and toxicity evaluation associated with DBPs. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, 2022. Elsevier B.V.

LANG, R.; DU, X.; HUANG, Y.; et al. **Single-Atom Catalysts Based on the Metal – Oxide Interaction.** 2020.

LATIMER, G. W. (ORG.). **Official Methods of Analysis of AOAC INTERNATIONAL.** New York: Oxford University Press, 2023.

LATTANZIO, V. Phenolic Compounds: Introduction. **Natural Products**. p.1543–1580, 2013. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

LAVIRON, E. Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 52, n. 3, p. 355–393, 1974.

LAY, B.; COYLE, V. E.; KANDJANI, A. E.; et al. Nickel–gold bimetallic monolayer colloidal crystals fabricated via galvanic replacement as a highly sensitive electrochemical sensor. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 5, n. 27, p. 5441–5449, 2017.

LEWIS, K. A.; TZILIVAKIS, J.; WARNER, D. J.; GREEN, A. An international database for pesticide risk assessments and management. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, v. 22, n. 4, p. 1050–1064, 2016a.

LEWIS, K. A.; TZILIVAKIS, J.; WARNER, D. J.; GREEN, A. An international database for pesticide risk assessments and management. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, v. 22, n. 4, p. 1050–1064, 2016b.

LI, DONGHAO; FENG, Y.; LI, F.; TANG, J.; HUA, T. Carbon Fibers for Bioelectrochemical: Precursors, Bioelectrochemical System, and Biosensors. **Advanced Fiber Materials**, v. 5, n. 3, p. 699–730, 2023.

LI, D.; HU, X.; ZHAO, H.; et al. 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, n. 3, p. 629–640, 2022.

LI, D.; QIU, X.; GUO, H.; et al. A simple strategy for the detection of Pb(II) and Cu(II) by an electrochemical sensor based on Zn/Ni-ZIF-8/XC-72/Nafion hybrid materials. **Environmental Research**, v. 202, p. 111605, 2021.

LI, DONGDONG; ZHAO, H.; WANG, G.; LIU, R.; BAI, L. Room-temperature ultrasonic-assisted self-assembled synthesis of silkworm cocoon-like COFs@GCNTs composite for sensitive detection of diuron in food samples. **Food Chemistry**, v. 418, p. 135999, 2023.

LI, H.; QI, H.; CHANG, J.; GAI, P.; LI, F. Recent progress in homogeneous electrochemical sensors and their designs and applications. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 156, p. 116712, 2022.

LI, J.; XU, X.; ZHANG, FENG; et al. Urea-based magnetic porous organic frameworks as novel adsorbent for the enrichment of phenylurea herbicides in foods. **Food Chemistry**, v. 425, p. 136436, 2023.

LI, J.; ZHANG, W.; LIN, Z.; et al. Emerging Strategies for the Bioremediation of the Phenylurea Herbicide Diuron. **Frontiers in Microbiology**, v. 12, 2021a.

LI, J.; ZHANG, W.; LIN, Z.; et al. Emerging Strategies for the Bioremediation of the Phenylurea Herbicide Diuron. **Frontiers in Microbiology**, v. 12, 2021b.

LI, J.; ZHANG, W.; LIN, Z.; et al. Emerging Strategies for the Bioremediation of the Phenylurea Herbicide Diuron. **Frontiers in Microbiology**, v. 12, 2021c.

LI, S.; SHEN, Y.; LIU, D.; et al. One-step fabrication of oriented Mg/Al-layered double hydroxide film on magnesium substrate with urea hydrolysis and its corrosion resistance. **Composite Interfaces**, v. 19, n. 8, p. 489–498, 2012.

LIANG, L.; LU, Y. L.; YANG, H. Toxicology of isoproturon to the food crop wheat as affected by salicylic acid. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 6, p. 2044–2054, 2012.

LIN, J.; KILANI, M.; MAO, G. Recent Advances in Integrating 1D Nanomaterials into Chemiresistive Gas Sensor Devices. **Advanced Materials Technologies**, v. 8, n. 12, 2023.

VAN DER LINDEN, W. E.; DIEKER, J. W. Glassy carbon as electrode material in electro- analytical chemistry. **Analytica Chimica Acta**, v. 119, n. 1, p. 1–24, 1980.

LIU, J. Phenylurea Herbicides. **Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology**. p.1725–1731, 2010. Elsevier.

LIU, J. Diuron. **Encyclopedia of Toxicology**. p.215–216, 2014. Elsevier.

LIU, R.; HU, X.; CAO, Y.; et al. Highly Sensitive Electrochemical Determination of Isoproturon Based on Acetylene Black Nanoparticles Modified Glassy Carbon Electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 17, n. 6, p. 220676, 2022a.

LIU, R.; HU, X.; CAO, Y.; et al. Highly Sensitive Electrochemical Determination of Isoproturon Based on Acetylene Black Nanoparticles Modified Glassy Carbon Electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 17, n. 6, p. 220676, 2022b.

LIU, R.; HU, X.; CAO, Y.; et al. Highly Sensitive Electrochemical Determination of Isoproturon Based on Acetylene Black Nanoparticles Modified Glassy Carbon Electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 17, n. 6, p. 220676, 2022c.

LIU, X.; CHEN, L.; GAO, Y.; et al. Molecularly imprinted polymer capped Au@HKUST-1 nanocapsules-based electrochemical sensing platform for monitoring isoproturon herbicide in water at sub-nanomole level. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107661, 2022a.

LIU, X.; CHEN, L.; GAO, Y.; et al. Molecularly imprinted polymer capped Au@HKUST-1 nanocapsules-based electrochemical sensing platform for monitoring isoproturon herbicide in water at sub-nanomole level. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107661, 2022b.

LIU, Y.; WANG, Q.; ZHU, G.; et al. Novel electrochemical sensing platform based on palygorskite nanorods/Super P Li carbon nanoparticles-graphitized carbon nanotubes nanocomposite for sensitive detection of niclosamide. **Ceramics International**, v. 49, n. 13, p. 21234–21245, 2023.

LIU, Y.; WU, T.; ZHAO, H.; et al. An electrochemical sensor modified with novel nanohybrid of Super-P carbon black@zeolitic-imidazolate-framework-8 for sensitive detection of carbendazim. **Ceramics International**, v. 49, n. 14, p. 23775–23787, 2023.

LONG, X. Electrochemical Sensors with Antifouling Properties for Sensitive Detection of Isoproturon Based on Glassy Carbon Electrode Modified with Nafion Membrane. **International Journal of Electrochemical Science**, p. 4964–4977, 2020.

LONG, X.; DENG, C.; XIAO, G.; et al. Electrochemical Sensors with Antifouling Properties for Sensitive Detection of Isoproturon Based on Glassy Carbon Electrode Modified with Nafion Membrane. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 15, n. 6, p. 4964–4977, 2020a.

LONG, X.; DENG, C.; XIAO, G.; et al. Electrochemical Sensors with Antifouling Properties for Sensitive Detection of Isoproturon Based on Glassy Carbon Electrode Modified with Nafion Membrane. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 15, n. 6, p. 4964–4977, 2020b.

LU, L. Nanoporous noble metal-based alloys: a review on synthesis and applications to electrocatalysis and electrochemical sensing. **Microchimica Acta**, v. 186, n. 9, p. 664, 2019.

LU, Y. C.; ZHANG, S.; YANG, H. Acceleration of the herbicide isoproturon degradation in wheat by glycosyltransferases and salicylic acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 806–814, 2015.

LUO, R.; SHEN, B.; XIANG, P.; LIU, W. Determination of twenty herbicides in blood by ultrapressure liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Forensic Science International**, v. 327, p. 110910, 2021a.

LUO, R.; SHEN, B.; XIANG, P.; LIU, W. Determination of twenty herbicides in blood by ultrapressure liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Forensic Science International**, v. 327, p. 110910, 2021b.

MAGAR, H. S.; HASSAN, R. Y. A.; MULCHANDANI, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications. **Sensors**, v. 21, n. 19, p. 6578, 2021.

MAHARAJ, S.; EL AHMADIE, N.; RHEINGOLD, S.; et al. Sub-lethal toxicity assessment of the phenylurea herbicide linuron in developing zebrafish (*Danio rerio*) embryo/larvae. **Neurotoxicology and Teratology**, v. 81, p. 106917, 2020.

MAJIDIAN, M.; OZCELIKAY, G.; CETINKAYA, A.; et al. Nanomaterial-based electrochemical sensing platform for the determination of Olaparib. **Electrochimica Acta**, v. 449, p. 142198, 2023a.

MAJIDIAN, M.; OZCELIKAY, G.; CETINKAYA, A.; et al. Nanomaterial-based electrochemical sensing platform for the determination of Olaparib. **Electrochimica Acta**, v. 449, p. 142198, 2023b.

MANIKANDAN, R.; YOON, J.-H.; CHANG, S.-C. Emerging Trends in nanostructured materials-coated screen printed electrodes for the electrochemical detection of hazardous heavy metals in environmental matrices. **Chemosphere**, v. 344, p. 140231, 2023.

MANOJ, D.; SARAVANAN, R.; RAJI, A.; THANGAMANI, A. Carbon-based microelectrodes for environmental remediation: progress, challenges and opportunities. **Carbon Letters**, v. 33, n. 6, p. 1485–1493, 2023.

MARALDI, V. A.; DO CARMO, D. R. Prussian Blue nanoparticles supported on a hybrid platform of graphene oxide and cubic silsesquioxane applied to Diuron detection. **Materials Research Bulletin**, v. 167, p. 112426, 2023.

MARES-BRIONES, F.; HIGAREDA, A.; LOPEZ-MIRANDA, J. L.; MENDOZA-CRUZ, R.; ESPARZA, R. Bimetallic AgPt Nanoalloys as an Electrocatalyst for Ethanol Oxidation Reaction: Synthesis, Structural Analysis, and Electro-Catalytic Activity. **Nanomaterials**, v. 13, n. 8, 2023.

MARLATT, V. L.; MARTYNIUK, C. J. Biological responses to phenylurea herbicides in fish and amphibians: New directions for characterizing mechanisms of toxicity. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, v. 194, p. 9–21, 2017.

MARRETO, P. D.; TRENCH, A. B.; VICENTINI, F. C.; et al. 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, n. 5, p. 800, 2015.

MARSON, B. M.; CONCENTINO, V.; JUNKERT, A. M.; et al. VALIDATION of ANALYTICAL METHODS in A PHARMACEUTICAL QUALITY SYSTEM: AN OVERVIEW FOCUSED on HPLC METHODS. **Quimica Nova**, v. 43, n. 8, p. 1190–1203, 2020.

MATSUDA, H.; AYABE, Y.; REINMUTH, W. H. **Separation of Components of Marijuana by Gas-Liquid Chromatography**. 1959.

MBOKOU FOUKMENIOK, S.; BAKO, R. F. Y.; ILBOUDO, O.; et al. Sensitive Carbon Fiber Microelectrode for the Quantification of Diuron in Quality Control of a Commercialized Formulation. **International Journal of Analytical Chemistry**, v. 2022, p. 1–9, 2022.

MEHTAB, S.; ZAIDI, M. G. H.; BHATT, P.; JOSHI, P.; AGARWAL, T. Isoproturon (IPU) Electrochemical Sensing Based on a Polymethylmethacrylate Ferrite (PMMA/M(FexOy)) Nanocomposite Modified Electrode. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 40, n. 3, p. 209–222, 2022a.

MEHTAB, S.; ZAIDI, M. G. H.; BHATT, P.; JOSHI, P.; AGARWAL, T. Isoproturon (IPU) Electrochemical Sensing Based on a Polymethylmethacrylate Ferrite (PMMA/M(FexOy)) Nanocomposite Modified Electrode. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 40, n. 3, p. 209–222, 2022b.

MICHALKIEWICZ, S.; SKORUPA, A.; JAKUBCZYK, M.; BĘBACZ, K. Application of a Carbon Fiber Microelectrode as a Sensor for Apocynin Electroanalysis. **Materials**, v. 17, n. 7, p. 1593, 2024.

MILLER, M. E.; HAMANN, M.; KROON, F. J. Bioaccumulation and biomagnification of microplastics in marine organisms: A review and meta-analysis of current data. **PLOS ONE**, v. 15, n. 10, p. e0240792, 2020.

- MOHAMAD NOR, N.; RAMLI, N. H.; POOBALAN, H.; QI TAN, K.; ABDUL RAZAK, K. Recent Advancement in Disposable Electrode Modified with Nanomaterials for Electrochemical Heavy Metal Sensors. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 53, n. 2, p. 253–288, 2023.
- MORAWSKI, F. DE M.; WINIARSKI, J. P.; DE CAMPOS, C. E. M.; 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, 2020a.
- MORAWSKI, F. DE M.; WINIARSKI, J. P.; DE CAMPOS, C. E. M.; 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, 2020b.
- MORAWSKI, F. DE M.; WINIARSKI, J. P.; DE CAMPOS, C. E. M.; 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, 2020c.
- MORAWSKI, F. DE M.; WINIARSKI, J. P.; DE CAMPOS, C. E. M.; 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, 2020d.
- MORAWSKI, F. DE M.; WINIARSKI, J. P.; DE CAMPOS, C. E. M.; 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, 2020e.
- MORITA, I. M.; ARAÚJO, G. M.; CODOGNOTO, L.; SIMÕES, F. R. Functionalised multi-walled carbon nanotubes-modified electrode for sensitive determination of Diuron in seawater samples. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 99, n. 15, p. 1565–1574, 2019.
- MOSTAFIZ, B.; BIGDELI, S. A.; BANAN, K.; et al. Molecularly imprinted polymer-carbon paste electrode (MIP-CPE)-based sensors for the sensitive detection of organic and inorganic environmental pollutants: A review. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 32, p. e00144, 2021.
- MOYNIHAN, H. J.; WANG, N. -H. L. Analysis of Urea Hydrolysis by Immobilized Urease in Urea-Sensing Electrodes. **Biotechnology Progress**, v. 3, n. 2, p. 90–100, 1987.
- MUHAMMAD, M.; RASUL JAN, M.; SHAH, J.; ARA, B. Determination of Isoproturon in Environmental Samples using the QuEChERS Extraction-Spectrofluorimetric Method. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 38, n. 12, p. 2614–2620, 2019a.

- MUHAMMAD, M.; RASUL JAN, M.; SHAH, J.; ARA, B. Determination of Isoproturon in Environmental Samples using the QuEChERS Extraction-Spectrofluorimetric Method. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 38, n. 12, p. 2614–2620, 2019b.
- MUÑOZ DE LA PEÑA, A.; MAHEDERO, M. C.; BAUTISTA-SÁNCHEZ, A. High-performance liquid chromatographic determination of phenylureas by photochemically-induced fluorescence detection. **Journal of Chromatography A**, v. 950, n. 1–2, p. 287–291, 2002.
- NAGY, K.; ZHENG, C.; BOLOGNESI, C.; ÁDÁM, B. Interlaboratory evaluation of the genotoxic properties of pencycuron, a commonly used phenylurea fungicide. **Science of The Total Environment**, v. 647, p. 1052–1057, 2019.
- NAIK, S. S.; LEE, S. J.; THEERTHAGIRI, J.; YU, Y.; CHOI, M. Y. Rapid and highly selective electrochemical sensor based on ZnS/Au-decorated f-multi-walled carbon nanotube nanocomposites produced via pulsed laser technique for detection of toxic nitro compounds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 418, p. 126269, 2021.
- NASIR, T.; GAMERO-QUIJANO, A.; DESPAS, C.; et al. Signal amplification by electro-oligomerisation for improved isoproturon detection. **Talanta**, v. 220, p. 121347, 2020.
- NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem Compound Summary for CID 19587, Buturon. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Buturon>>. Acesso em: 21/12/2023a.
- NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem Compound Summary for CID 25912, Chlorbromuron. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Chlorbromuron>>. Acesso em: 21/12/2023b.
- NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem Compound Summary for CID 38090, Diethatyl-ethyl. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Diethatyl-ethyl>>. Acesso em: 21/12/2023c.
- NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem Compound Summary for CID 3120, Diuron. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Diuron>>. Acesso em: 21/12/2023d.
- NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem Compound Summary for CID 7560, Fenuron. .
- NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem Compound Summary for CID 16562, Fluometuron. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Fluometuron>>. Acesso em: 21/12/2023f.
- NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem Compound Summary for CID 185831, Isoproturon-didemethyl. Disponível em:

<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Isoproturon-didemethyl>>. Acesso em: 21/12/2023g.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem Compound Summary for CID 9502, Linuron. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Linuron>>. Acesso em: 21/12/2023h.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem Compound Summary for CID 29216, Methabenzthiazuron. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methabenzthiazuron>>. Acesso em: 21/12/2023i.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem Compound Summary for CID 18290, Metobromuron. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Metobromuron>>. Acesso em: 21/12/2023j.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem Compound Summary for CID 15629, Monolinuron. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Monolinuron>>. Acesso em: 21/12/2023k.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem Compound Summary for CID 16116, Siduron. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Siduron>>. Acesso em: 21/12/2023l.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem Compound Summary for CID 5383, Tebuthiuron. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tebuthiuron>>. Acesso em: 21/12/2023m.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem Compound Summary for CID 11145, Neburon. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Neburon>>. Acesso em: 21/12/2023.

NAVARRO, S.; HERNÁNDEZ-BASTIDA, J.; CAZAÑA, G.; PÉREZ-LUCAS, G.; FENOLL, J. Assessment of the Leaching Potential of 12 Substituted Phenylurea Herbicides in Two Agricultural Soils under Laboratory Conditions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 21, p. 5279–5286, 2012.

NEGAHDARY, M.; AKIRA AMEKU, W.; GOMES SANTOS, B.; et al. Recent electrochemical sensors and biosensors for toxic agents based on screen-printed electrodes equipped with nanomaterials. **Microchemical Journal**, v. 185, p. 108281, 2023a.

NEGAHDARY, M.; AKIRA AMEKU, W.; GOMES SANTOS, B.; et al. Recent electrochemical sensors and biosensors for toxic agents based on screen-printed electrodes equipped with nanomaterials. **Microchemical Journal**, v. 185, p. 108281, 2023b.

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, 2014a.

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, 2014b.

NUDURUPATI, U.; NARLA, T.; PUNIHAOLE, D.; OU, Y. A facile approach to create sensitive and selective Cu(Cu^{2+}) sensors on carbon fiber microelectrodes. **RSC Advances**, v. 13, n. 48, p. 33688–33695, 2023.

OLIVEIRA, G. C. M. DE; CARVALHO, J. H. DE S.; BRAZACA, L. C.; VIEIRA, N. C. S.; JANEGITZ, B. C. Flexible platinum electrodes as electrochemical sensor and immunosensor for Parkinson's disease biomarkers. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 152, p. 112016, 2020.

ÖNDEŞ, B.; SOYSAL, M. Determination of Diuron by Using Electrochemical Sensor Based on Molecularly Imprinted Polymer Film. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 166, n. 6, p. B395–B401, 2019.

OSTERYOUNG, J. G.; OSTERYOUNG, R. A. Square wave voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 57, n. 1, p. 101–110, 1985.

PAIJENS, C.; BRESSY, A.; FRÈRE, B.; et al. Urban pathways of biocides towards surface waters during dry and wet weathers: Assessment at the Paris conurbation scale. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, p. 123765, 2021.

PAIMARD, G.; GHASALI, E.; BAEZA, M. Screen-Printed Electrodes: Fabrication, Modification, and Biosensing Applications. **Chemosensors**, v. 11, n. 2, p. 113, 2023.

PAUL, G. U.; MARCELLIN, Y. K.; SOUMAHORO, S. N.; ALBERT, T. Health Risks of Triazine and Phenylurea Herbicides in Sediments of M'Badon Bay, Abidjan (Cote d'Ivoire). **Chemistry Africa**, v. 5, n. 4, p. 1139–1151, 2022a.

PAUL, G. U.; MARCELLIN, Y. K.; SOUMAHORO, S. N.; ALBERT, T. Health Risks of Triazine and Phenylurea Herbicides in Sediments of M'Badon Bay, Abidjan (Cote d'Ivoire). **Chemistry Africa**, v. 5, n. 4, p. 1139–1151, 2022b.

PAUL, G. U.; MARCELLIN, Y. K.; SOUMAHORO, S. N.; ALBERT, T. Health Risks of Triazine and Phenylurea Herbicides in Sediments of M'Badon Bay, Abidjan (Cote d'Ivoire). **Chemistry Africa**, v. 5, n. 4, p. 1139–1151, 2022c.

PENA-PEREIRA, F.; WOJNOWSKI, W.; TOBISZEWSKI, M. AGREE - Analytical GREEnness Metric Approach and Software. **Analytical Chemistry**, v. 92, n. 14, p. 10076–10082, 2020. American Chemical Society.

PEPICH, B. V.; PRAKASH, B.; DOMINO, M. M.; et al. Development of U.S. EPA Method 527 for the Analysis of Selected Pesticides and Flame Retardants in the UCMR Survey. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 13, p. 4996–5004, 2005.

- PETRUCCI, R.; BORTOLAMI, M.; DI MATTEO, P.; CURULLI, A. Gold Nanomaterials-Based Electrochemical Sensors and Biosensors for Phenolic Antioxidants Detection: Recent Advances. **Nanomaterials**, v. 12, n. 6, p. 959, 2022.
- PINAR, P. T.; YARDIM, Y.; GÜLCAN, M.; ŞENTÜRK, Z. The first approach for the simultaneous quantification of isoproturon, carbendazim, and carbofuran at the surface of a MIL-101(Cr) metal–organic framework-based electrode. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 156, p. 111327, 2023.
- PRABHU, K.; MALODE, S. J.; SHETTI, N. P. Highly sensitive electrochemical sensor for the detection and quantification of Linuron based on silica gel modified carbon paste electrode. **Environmental Technology & Innovation**, v. 23, p. 101687, 2021.
- PRABHU, K.; MALODE, S. J.; SHETTI, N. P.; KULKARNI, R. M. Analysis of herbicide and its applications through a sensitive electrochemical technique based on MWCNTs/ZnO/CPE fabricated sensor. **Chemosphere**, v. 287, p. 132086, 2022.
- PRATYUSHA, S. Phenolic Compounds in the Plant Development and Defense: An Overview. , 2022.
- PREECHAKASEDKIT, P.; NAWAUKKARATHARNANT, N.; TEEKAYUPAK, K.; LOMAE, A.; RUECHA, N. Single-preparation rGO/Cu–Cu₂O nanocomposite-modified electrode integrating NaOH immobilized polymer blend film for one-step nonenzymatic glucose detection. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 8, n. 2, p. 100535, 2023.
- QIAN, K.; LIU, W.; ZHANG, J.; et al. Using urea to improve stability, sizing performance and hydrolysis resistance of ASA emulsion stabilized by Laponite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 421, p. 125–134, 2013.
- QIAN, Y.; MATSUMOTO, H.; LIU, X.; et al. Dissipation, occurrence and risk assessment of a phenylurea herbicide tebuthiuron in sugarcane and aquatic ecosystems in South China. **Environmental Pollution**, v. 227, p. 389–396, 2017a.
- QIAN, Y.; MATSUMOTO, H.; LIU, X.; et al. Dissipation, occurrence and risk assessment of a phenylurea herbicide tebuthiuron in sugarcane and aquatic ecosystems in South China. **Environmental Pollution**, v. 227, p. 389–396, 2017b.
- QIN, J.; QIN, Y.; JIANG, X.; et al. Electrochemical Sensor Based on Nafion/Gold Nanoparticle/Electrochemically Reduced Graphene Oxide Composite-Modified Glassy Carbon Electrode for the Detection of Diuron. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 15, n. 11, p. 11203–11214, 2020.
- R. KELLNER, J.-M. MERMET, M. OTTO, M. VALCÁRCEL, H. M.; WIDMER. **Analytical Chemistry: A modern approach to analytical science**. 2nd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.

RAMOS, N. C.; MEDLIN, J. W.; HOLEWINSKI, A. Electrochemical Stability of Thiolate Self-Assembled Monolayers on Au, Pt, and Cu. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 2023.

RANA, A.; BAIG, N.; SALEH, T. A. Electrochemically pretreated carbon electrodes and their electroanalytical applications – A review. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 833, p. 313–332, 2019.

RANGEL DE MELO RODRIGUES, M.; MACHADO FERREIRA, R.; DOS SANTOS PEREIRA, F.; et al. Front Cover: Application of AgPt Nanoshells in Direct Methanol Fuel Cells: Experimental and Theoretical Insights of Design Electrocatalysts over Methanol Crossover Effect (ChemCatChem 23/2022). **ChemCatChem**, v. 14, n. 23, 2022a.

RANGEL DE MELO RODRIGUES, M.; MACHADO FERREIRA, R.; DOS SANTOS PEREIRA, F.; et al. Application of AgPt Nanoshells in Direct Methanol Fuel Cells: Experimental and Theoretical Insights of Design Electrocatalysts over Methanol Crossover Effect. **ChemCatChem**, v. 14, n. 23, 2022b.

RAVICHANDRAN, S.; BHUVANENDRAN, N.; XU, Q.; et al. Ordered mesoporous Pt-Ru-Ir nanostructures as superior bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction/oxygen evolution reactions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 608, p. 207–218, 2022. Academic Press Inc.

READ, T. L.; MACPHERSON, J. V. Assessment of Boron Doped Diamond Electrode Quality and Application to In Situ Modification of Local pH by Water Electrolysis. **Journal of Visualized Experiments**, , n. 107, 2016.

RUBERU, S. R.; DRAPER, W. M.; PERERA, S. K. Multiresidue HPLC Methods for Phenyl Urea Herbicides in Water. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 9, p. 4109–4115, 2000.

RUBINO, A.; QUEIRÓS, R. Electrochemical determination of heavy metal ions applying screen-printed electrodes based sensors. A review on water and environmental samples analysis. **Talanta Open**, v. 7, p. 100203, 2023.

SADRIU, I.; BOUDEN, S.; NICOLLE, J.; et al. Molecularly imprinted polymer modified glassy carbon electrodes for the electrochemical analysis of isoproturon in water. **Talanta**, v. 207, p. 120222, 2020a.

SADRIU, I.; BOUDEN, S.; NICOLLE, J.; et al. Molecularly imprinted polymer modified glassy carbon electrodes for the electrochemical analysis of isoproturon in water. **Talanta**, v. 207, p. 120222, 2020b.

SADRIU, I.; BOUDEN, S.; NICOLLE, J.; et al. Molecularly imprinted polymer modified glassy carbon electrodes for the electrochemical analysis of isoproturon in water. **Talanta**, v. 207, p. 120222, 2020c.

SAIRA, F.; YAQUB, A.; RAZZAQ, H.; et al. Hollow nanocages for electrochemical glucose sensing: A comprehensive review. **Journal of Molecular Structure**, v. 1268, p. 133646, 2022.

SAJID, M.; BAIG, N.; ALHOOSHANI, K. Chemically modified electrodes for electrochemical detection of dopamine: Challenges and opportunities. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 118, p. 368–385, 2019.

SÁNCHEZ-OBREGÓN, G.; HUMANEZ, I.; MADUEÑO, R.; et al. Surface Protection of Quaternary Gold Alloys by Thiol Self-Assembled Monolayers. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 22, p. 14132, 2022.

DOS SANTOS NETO, A. G.; SANTOS, T. F.; JUNIOR, J. A. DE O.; et al. Combining novel theoretical and experimental insights into the physical electrochemistry of gold and carbon-based electrodes and baicalein flavonoid sensing. **Electrochimica Acta**, v. 475, p. 143684, 2024.

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, n. 9, p. 5391, 2023.

SCHOTTEN, C.; NICHOLLS, T. P.; BOURNE, R. A.; et al. Making electrochemistry easily accessible to the synthetic chemist. **Green Chemistry**, v. 22, n. 11, p. 3358–3375, 2020.

SEATON, B. T.; HEIEN, M. L. Biocompatible reference electrodes to enhance chronic electrochemical signal fidelity in vivo. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 413, n. 27, p. 6689–6701, 2021.

SERGE, M.; KARANGAYSSOUF; ROLAND, B.; et al. Electrochemical Determination of Diuron in Soil Using a Nanocrystalline Cellulose Modified Carbon Paste Electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 16, n. 5, p. 210552, 2021.

SHAHZAD, F.; IQBAL, A.; ZAIDI, S. A.; HWANG, S.-W.; KOO, C. M. Nafion-stabilized two-dimensional transition metal carbide (Ti₃C₂T_x MXene) as a high-performance electrochemical sensor for neurotransmitter. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 79, p. 338–344, 2019.

SHAMS, N.; LIM, H. N.; HAJIAN, R.; et al. A promising electrochemical sensor based on Au nanoparticles decorated reduced graphene oxide for selective detection of herbicide diuron in natural waters. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 46, n. 6, p. 655–666, 2016.

SHANBHAG, M. M.; MANASA, G.; MASCARENHAS, R. J.; MONDAL, K.; SHETTI, N. P. Fundamentals of bio-electrochemical sensing. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 16, p. 100516, 2023.

SHANBHAG, M. M.; PAI, A. M.; KALANUR, S. S.; POLLET, B. G.; SHETTI, N. P. Facile Tantalum Doped Tungsten Oxide Intercalated Carbon Sensor for Surfactant

Mediated Rapid Detection of Pesticides: Diuron and Dichlone. **ACS Applied Engineering Materials**, v. 1, n. 7, p. 1946–1962, 2023.

SHI, H.; FU, L.; CHEN, F.; ZHAO, S.; LAI, G. Preparation of highly sensitive electrochemical sensor for detection of nitrite in drinking water samples. **Environmental Research**, v. 209, p. 112747, 2022.

SHIDA, N.; ZHOU, Y.; INAGI, S. Bipolar Electrochemistry: A Powerful Tool for Electrifying Functional Material Synthesis. **Accounts of Chemical Research**, v. 52, n. 9, p. 2598–2608, 2019.

SHKOOR, M.; JALAB, R.; KHALED, M.; et al. Experimental and theoretical investigations of the effect of bis-phenylurea-based aliphatic amine derivative as an efficient green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution. **Heliyon**, v. 9, n. 10, p. e20254, 2023.

SHUKLA, A.; DEVINE, M. D. Basis of Crop Selectivity and Weed Resistance to Triazine Herbicides. **The Triazine Herbicides**. p.111–118, 2008. Elsevier.

SIARA, L. R.; DE LIMA, F.; CARDOSO, C. A. L.; ARRUDA, G. J. Electrochemically pretreated zeolite-modified carbon-paste electrodes for determination of linuron in an agricultural formulation and water. **Electrochimica Acta**, v. 151, p. 609–618, 2015.

SILVA, R. M.; DA SILVA, A. D.; CAMARGO, J. R.; et al. Carbon Nanomaterials-Based Screen-Printed Electrodes for Sensing Applications. **Biosensors**, v. 13, n. 4, p. 453, 2023a.

SILVA, R. M.; DA SILVA, A. D.; CAMARGO, J. R.; et al. Carbon Nanomaterials-Based Screen-Printed Electrodes for Sensing Applications. **Biosensors**, v. 13, n. 4, p. 453, 2023b.

SINGH, K.; MAURYA, K. K.; MALVIYA, M. Review of Electrochemical Sensors and Biosensors Based on First-Row Transition Metals, Their Oxides, and Noble Metals Nanoparticles. **Journal of Analysis and Testing**, v. 8, n. 2, p. 143–159, 2024.

SINGH, R.; GUPTA, R.; BANSAL, D.; BHATERIA, R.; SHARMA, M. A Review on Recent Trends and Future Developments in Electrochemical Sensing. **ACS Omega**, 2024.

SINHA, A.; DHANJAI; JAIN, R.; et al. Voltammetric sensing based on the use of advanced carbonaceous nanomaterials: a review. **Microchimica Acta**, v. 185, n. 2, p. 89, 2018.

SKOOG, D. A. ET AL. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Cengage Learning, 2006.

SONI, I.; KUMAR, P.; SHARMA, S.; KUDUR JAYAPRAKASH, G. A Short Review on Electrochemical Sensing of Commercial Dyes in Real Samples Using Carbon Paste Electrodes. **Electrochem**, v. 2, n. 2, p. 274–294, 2021.

- SOUSA, K. A. P.; MORAWSKI, F. DE M.; DE CAMPOS, C. E. M.; et al. Electrochemical, theoretical, and analytical investigation of the phenylurea herbicide fluometuron at a glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, v. 408, p. 139945, 2022.
- SRINIVAS, S.; SENTHIL KUMAR, A. Surface-Activated Pencil Graphite Electrode for Dopamine Sensor Applications: A Critical Review. **Biosensors**, v. 13, n. 3, p. 353, 2023.
- STASYUK, N.; SMUTOK, O.; DEMKIV, O.; et al. Synthesis, Catalytic Properties and Application in Biosensorics of Nanozymes and Electronanocatalysts: A Review. **Sensors**, v. 20, n. 16, p. 4509, 2020.
- STEFANO, J. S.; ORZARI, L. O.; SILVA-NETO, H. A.; et al. Different approaches for fabrication of low-cost electrochemical sensors. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 32, p. 100893, 2022.
- SU, M.; JIA, L.; WU, X.; SUN, H. Residue investigation of some phenylureas and tebuthiuron herbicides in vegetables by ultra-performance liquid chromatography coupled with integrated selective accelerated solvent extraction–clean up *in situ*. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 98, n. 13, p. 4845–4853, 2018.
- SUN, J.; GAN, T.; ZHAI, R.; FU, W.; ZHANG, M. Sensitive and selective electrochemical sensor of diuron against indole-3-acetic acid based on core-shell structured SiO₂@Au particles. **Ionics**, v. 24, n. 8, p. 2465–2472, 2018.
- SUN, X.; DONG, S.; ZHAO, W. Catalytic hairpin assembly assisted target-dependent DNAzyme nanosystem coupled with AgPt@Thi for the detection of lead ion. **Analytica Chimica Acta**, v. 1205, p. 339735, 2022.
- TAJIK, S.; BEITOLLAHI, H.; NEJAD, F. G.; et al. Developments and applications of nanomaterial-based carbon paste electrodes. **RSC Advances**, v. 10, n. 36, p. 21561–21581, 2020.
- TAN, S. M.; PUMERA, M. Two-Dimensional Materials on the Rocks: Positive and Negative Role of Dopants and Impurities in Electrochemistry. **ACS Nano**, v. 13, n. 3, p. 2681–2728, 2019.
- TANG, C.; WANG, A.-J.; FENG, J.-J.; CHEANG, T. Y. Mulberry-like porous-hollow AuPtAg nanorods for electrochemical immunosensing of biomarker myoglobin. **Microchimica Acta**, v. 190, n. 6, p. 233, 2023.
- TANG, C.; WANG, P.; ZHOU, K.; et al. Electrochemical immunosensor based on hollow porous Pt skin AgPt alloy/NGR as a dual signal amplification strategy for sensitive detection of Neuron-specific enolase. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 197, p. 113779, 2022.
- TAŞALTIN, N.; KARAKUŞ, S.; TAŞALTIN, C.; BAYTEMİR, G. Highly sensitive and selective rGO based Non-Enzymatic electrochemical sensor for propamocarb fungicide pesticide detection. **Food Chemistry**, v. 372, p. 131267, 2022.

TASIĆ, Ž. Z.; PETROVIĆ MIHAJLOVIĆ, M. B.; SIMONOVIĆ, A. T.; RADOVANOVIĆ, M. B.; ANTONIJEVIĆ, M. M. Review of applied surface modifications of pencil graphite electrodes for paracetamol sensing. **Results in Physics**, v. 22, p. 103911, 2021.

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, p. 1–10, 2020a.

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, p. 1–10, 2020b.

THEERTHAGIRI, J.; LEE, S. J.; KARUPPASAMY, K.; et al. Fabrication strategies and surface tuning of hierarchical gold nanostructures for electrochemical detection and removal of toxic pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 420, p. 126648, 2021.

THOMAS, K. The use of broad-spectrum organic biocides in marine antifouling paints. **Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies**. p.522–553, 2009. Elsevier.

UMAPATHI, R.; GHOREISHIAN, S. M.; RANI, G. M.; CHO, Y.; HUH, Y. S. Review—Emerging Trends in the Development of Electrochemical Devices for the On-Site Detection of Food Contaminants. **ECS Sensors Plus**, v. 1, n. 4, p. 044601, 2022.

UMAPATHI, R.; GHOREISHIAN, S. M.; SONWAL, S.; RANI, G. M.; HUH, Y. S. Portable electrochemical sensing methodologies for on-site detection of pesticide residues in fruits and vegetables. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 453, p. 214305, 2022a.

UMAPATHI, R.; GHOREISHIAN, S. M.; SONWAL, S.; RANI, G. M.; HUH, Y. S. Portable electrochemical sensing methodologies for on-site detection of pesticide residues in fruits and vegetables. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 453, p. 214305, 2022b.

US EPA. Diuron pesticide registartion standard. , 1983. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Fenuro>>. Acesso em: 21/12/2023.

US EPA. **Reregistration Eligibility Decision for Fluometuron**. 2005.

US EPA. **Reregistration Eligibility Decision for Siduron**. 2008.

US EPA. Analysis of Four Pesticides, Isoproturon, Phenmedipham, Pyridate and Nitenpyram Residues by High-Performance Liquid Chromatography with Diode-Array Detector. **Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition**, v. 39, n. 8, p. 1165–1170, 2010.

VANĚČKOVÁ, E.; HRDLIČKA, V.; ŠEBERA, J.; et al. Pencil graphite electrodes for in-situ spectroelectrochemical sensing of reaction intermediates and products in organic solvents. **Analytica Chimica Acta**, v. 1296, p. 342350, 2024.

VÉDRINE, J. C. Importance, features and uses of metal oxide catalysts in heterogeneous catalysis. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 40, n. 11, p. 1627–1636, 2019.

VELMURUGAN, S.; ANUPRIYA, J.; CHEN, S.-M.; HAHN, Y.-B. Efficient lock-in CuO/WON heterostructures tailored for highly sensitive electrochemical detection of hazardous herbicide diuron in fruit juices and aqua region. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 375, p. 132920, 2023.

VELOSO, W. B.; ATAIDE, V. N.; ROCHA, D. P.; et al. 3D-printed sensor decorated with nanomaterials by CO₂ laser ablation and electrochemical treatment for non-enzymatic tyrosine detection. **Microchimica Acta**, v. 190, n. 2, p. 63, 2023.

VITALI, C.; PETERS, R. J. B.; JANSSEN, H.-G.; NIELEN, M. W. F.; RUGGERI, F. S. Microplastics and nanoplastics in food, water, and beverages, part II. Methods. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 157, p. 116819, 2022.

WALKER, A.; AUSTIN, C. R. Effect of recent cropping history and herbicide use on the degradation rates of isoproturon in soils. **Weed Research**, v. 44, n. 1, p. 5–11, 2004.

WALTERS, S. M.; WESTERBY, B. C.; GILVYDIS, D. M. Determination of phenylurea pesticides by high-performance liquid chromatography with UV and photoconductivity detectors in series. **Journal of Chromatography A**, v. 317, p. 533–544, 1984.

WANG, L.; YI, J. Enhancing the Potentiometric H₂ Sensing of Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ} Using Fe₂O₃ Surface Modification. **Chemosensors**, v. 11, n. 4, p. 250, 2023.

WANG, P.; PEI, F.; MA, E.; et al. The preparation of hollow AgPt@Pt core-shell nanoparticles loaded on polypyrrole nanosheet modified electrode and its application in immunosensor. **Bioelectrochemistry**, v. 131, p. 107352, 2020.

WANG, S.; LIU, Y.; ZHU, A.; TIAN, Y. In Vivo Electrochemical Biosensors: Recent Advances in Molecular Design, Electrode Materials, and Electrochemical Devices. **Analytical Chemistry**, v. 95, n. 1, p. 388–406, 2023.

WANG, Y.; XIAO, L.; CHENG, M. Determination of phenylureas herbicides in food stuffs based on matrix solid-phase dispersion extraction and capillary electrophoresis with electrochemiluminescence detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 50, p. 9115–9119, 2011.

WEI, L.-N.; LUO, L.; WANG, B.-Z.; et al. Biosensors for detection of paralytic shellfish toxins: Recognition elements and transduction technologies. **Trends in Food Science & Technology**, v. 133, p. 205–218, 2023.

WEREMFO, A.; FONG, S. T. C.; KHAN, A.; HIBBERT, D. B.; ZHAO, C.

Electrochemically roughened nanoporous platinum electrodes for non-enzymatic glucose sensors. **Electrochimica Acta**, v. 231, p. 20–26, 2017.

WONG, A.; FOGUEL, M. V.; KHAN, S.; et al. DEVELOPMENT OF AN ELECTROCHEMICAL SENSOR MODIFIED WITH MWCNT-COOH AND MIP FOR DETECTION OF DIURON. **Electrochimica Acta**, v. 182, p. 122–130, 2015.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality**. 2010.

XIE, F.; TANG, F.; LI, X.; et al. Photo-assisted “co-movement catalysis”: CoFe₂O₄/CNS heterojunction based portable electrochemical sensor for simultaneous detection of Pb²⁺ and Cd²⁺ in natural water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 460, p. 132420, 2023.

XU, H.; ZHAO, Y.; WANG, Q.; HE, G.; CHEN, H. Supports promote single-atom catalysts toward advanced electrocatalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 451, p. 214261, 2022.

XU, W.; ZHOU, X.; GAO, J.; XUE, S.; ZHAO, J. Label-free and enzyme-free strategy for sensitive electrochemical lead aptasensor by using metal-organic frameworks loaded with AgPt nanoparticles as signal probes and electrocatalytic enhancers. **Electrochimica Acta**, v. 251, p. 25–31, 2017.

XU, X.; GAO, J.; RAN, M.; et al. Nanoconfinement of functionalized ionic liquid for enhanced adsorption and rapid sensitive detection of phenylurea herbicides in food and environmental samples. **Food Chemistry**, v. 431, p. 137149, 2024.

YAN, X.; HUANG, J.; XU, X.; et al. Enhanced and Complete Removal of Phenylurea Herbicides by Combinational Transgenic Plant-Microbe Remediation. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 84, n. 14, 2018.

YANG, G.; LIU, F.; ZHAO, J.; et al. MXenes-based nanomaterials for biosensing and biomedicine. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 479, p. 215002, 2023.

ZAMBRANO-INTRIAGO, L. A.; AMORIM, C. G.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M.; ARAÚJO, A. N.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Challenges in the design of electrochemical sensor for glyphosate-based on new materials and biological recognition. **Science of The Total Environment**, v. 793, p. 148496, 2021.

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.

ZHANG, F.; LIU, B.; LIU, G.; et al. Substructure-activity relationship studies on antibody recognition for phenylurea compounds using competitive immunoassay and computational chemistry. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 3131, 2018.

ZHANG, H.; JIEYING, W.; ZHENGJI, L.; et al. Extraction of phenylurea herbicides from rice and environmental water utilizing MIL-100(Fe)-functionalized magnetic adsorbents. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 4, p. 1548–1555, 2020.

ZHANG, J.; XU, X.; QIANG, Y. Ultrasensitive electrochemical aptasensor for ochratoxin A detection using AgPt bimetallic nanoparticles decorated iron-porphyrinic metal-organic framework for signal amplification. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 312, p. 127964, 2020.

ZHANG, J.; HUANG, Q.; WANG, JUAN; et al. Supported dual-atom catalysts: Preparation, characterization, and potential applications. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 41, n. 5, p. 783–798, 2020.

ZHANG, L.; QIN, D.; FENG, J.; TANG, T.; CHENG, H. Rapid quantitative detection of luteolin using an electrochemical sensor based on electrospinning of carbon nanofibers doped with single-walled carbon nanoangles. **Analytical Methods**, v. 15, n. 25, p. 3073–3083, 2023.

ZHANG, Z.; LIU, X.; WANG, L.; et al. Fabrication and characterization of carbon-coated $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ nanoparticles reinforced by carbon nanotubes as high performance cathode materials for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 168, p. 8–15, 2015.

ZHANG, Z.; LIU, X.; WU, Y.; ZHAO, H.; et al. Synthesis and Characterization of Spherical $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{SiO}_4/\text{C}$ Composite for High-Performance Cathode Material of Lithium-Ion Secondary Batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, n. 4, p. A737–A742, 2015.

ZHANG, Z.; LIU, X.; WU, Y.; ZHAO, H. Graphene modified $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite as a high performance cathode material for lithium-ion batteries. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 19, n. 2, p. 469–475, 2015.

ZHAO, H.; LI, F.; SHU, X.; et al. Environment-friendly synthesis of high-voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ nanorods with excellent electrochemical properties. **Ceramics International**, v. 44, n. 16, p. 20575–20580, 2018.

ZHAO, H.; LIU, S.; WANG, Z.; et al. Enhanced elevated-temperature performance of $\text{LiAl}_x\text{Si}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{1.90-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.08$) cathode materials for high-performance lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, v. 199, p. 18–26, 2016.

ZHAO, H.; LIU, Y.; LI, F.; et al. Facile synthesis of silicon dioxide nanoparticles decorated multi-walled carbon nanotubes with graphitization and carboxylation for electrochemical detection of gallic acid. **Ceramics International**, v. 49, n. 16, p. 26289–26301, 2023.

ZHAO, J.; KAN, Y.; CHEN, Z.; LI, H.; ZHANG, W. MOFs-Modified Electrochemical Sensors and the Application in the Detection of Opioids. **Biosensors**, v. 13, n. 2, p. 284, 2023.

ZHOU, Y.; CHENG, F.; HONG, Y.; et al. Rapid and Sensitive Detection of Isoproturon Via an Electrochemical Sensor Based on Highly Water-Dispersed Carbon Hybrid Material. **Food Analytical Methods**, v. 13, n. 4, p. 839–849, 2020a.

ZHOU, Y.; CHENG, F.; HONG, Y.; et al. Rapid and Sensitive Detection of Isoproturon Via an Electrochemical Sensor Based on Highly Water-Dispersed Carbon Hybrid Material. **Food Analytical Methods**, v. 13, n. 4, p. 839–849, 2020b.

ZHOU, Y.; CHENG, F.; HONG, Y.; et al. Rapid and Sensitive Detection of Isoproturon Via an Electrochemical Sensor Based on Highly Water-Dispersed Carbon Hybrid Material. **Food Analytical Methods**, v. 13, n. 4, p. 839–849, 2020c.

ZHU, D. D.; LIU, J. L.; QIAO, S. Z. Recent Advances in Inorganic Heterogeneous Electrocatalysts for Reduction of Carbon Dioxide. , p. 3423–3452, 2016.

ZHU, X.; WANG, ZEGAO; GAO, M.; et al. AgPt/MoS₂ hybrid as electrochemical sensor for detecting H₂O₂ release from living cells. **New Journal of Chemistry**, v. 46, n. 31, p. 15032–15041, 2022.

Z.W. SEH, J. KIBSGAARD, C.F. DICKENS, I.B. CHORKENDORFF, J.K. NØRSKOV, T. F. J. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. **Science**, p. eaad4998, 2017.