

**INSTITUTO FEDERAL DE ALAGOAS**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS**  
**MESTRADO PROFISSIONAL EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS**

**THIAGO DE OLIVEIRA SANTOS**

**Marechal Deodoro - AL**

**2022**

**THIAGO DE OLIVEIRA SANTOS**

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES QUÍMICOS PARA DETECÇÃO DE  
ESPÉCIES DE INTERESSE AMBIENTAL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais.

**Orientador:** Prof. Dr. Phabyanno Rodrigues Lima

**Marechal Deodoro - AL**

**2022**



**Dados Internacionais de Catalogação na  
Publicação  
Instituto Federal de Alagoas  
Campus Marechal Deodoro  
Biblioteca Dorival Apratto**

---

S237d

Santos, Thiago de Oliveira.

Desenvolvimento de sensores químicos para detecção de espécies de interesse ambiental / Thiago de Oliveira Santos. – 2022.

91 f. : il., color.

1.98 megabytes (PDF)

Inclui bibliografia e figuras.

Anexo: p. 91

Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologias Ambientais) – Instituto Federal de Alagoas, *Campus* Marechal Deodoro, Marechal Deodoro, 2022.

Orientador: Prof. Dr. Phabyanno Rodrigues Lima.

1. Pesticida. 2. Ferro (II). 3. Sensor Papel. 4. Eletrodo Impresso. 5. *Carbendazim*. I. Título. II. Lima, Phabyanno Rodrigues.

CDD: 632.95

---

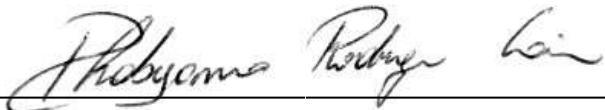
**Maria Jôse Nascimento Leite Machado  
Bibliotecária – CRB-4/2125**

## THIAGO DE OLIVEIRA SANTOS

Dissertação de Mestrado  
apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Tecnologias  
Ambientais como requisito para a  
obtenção do título de Mestre em  
Tecnologias Ambientais.

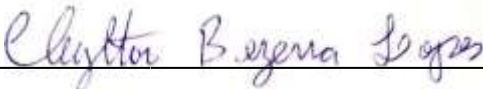
Aprovado em 30 de março de 2022.

### Orientador:

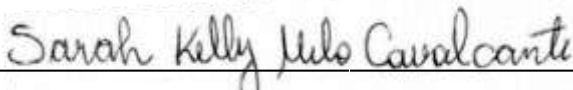


Prof. Dr. Phabyanno Rodrigues Lima - IFAL / Campus Marechal

### Banca examinadora:



Prof. Dr. Cleylton Bezerra Lopes – IFAL / Campus Maceió



Profa. Dra. Sarah Kelly Melo Cavalcante - IFAL / Campus Coruripe

**Marechal Deodoro**

**2022**

“O conhecimento traz orgulho, mas o amor edifica.” 1Co 8:1b

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por todo cuidado e amor nessa caminhada denominada vida.

A minha mãe, Quitéria, seus ensinamentos, sua entrega, seu amor, seu cuidado... caminhar ao lado da super-heroína é ter a certeza de que tudo vai ficar bem.

A minha esposa, que tem compreendido e apoiado toda essa minha louca rotina esses dias. Seu amor faz toda diferença para que dias turbulentos se transformem em calma.

Aos meus lindos, maravilhosos filhos, Benício e Davi. Vocês chegaram no meio dessa correria, e me fizeram colocar o pé no freio e contemplar o quão grande é o amor de Deus conosco. Todo meu amor, e determinação é por vocês.

A toda minha família, por todo apoio e amor dispensados ao longo desses anos. Em especial a minha irmã Manuella que tem sido minha inspiração acadêmica, e sempre acreditar que é possível.

Ao meu orientador, por acreditar em mim. Pela paciência, atenção, dedicação e todo conhecimento compartilhado ao longo desses anos. Na busca de um orientador, encontrei um amigo.

Aos professores que compõem essa banca, Professora Sarah e Professor Cleyton, pelas considerações e colaboração na execução desse trabalho.

Aos meus amigos do PPGTEC pelas muitas experiências vividas ao longo do curso. Em especial ao meu amigo de laboratório Fábio.

Ao Lucax por ter cooperado cedendo seu tempo e ensinamentos.

Aos professores do PPGTEC, pelos ensinamentos e discussões realizadas durante o curso.

SANTOS, Thiago de Oliveira. Desenvolvimento de sensores químicos para detecção de espécies de interesse ambiental – Campus Marechal Deodoro, Instituto Federal de Alagoas, Marechal Deodoro, 2022.

## RESUMO

No presente trabalho é descrito o desenvolvimento de dois sensores químicos sensíveis e seletivos baseados nas tecnologias dos eletrodos impressos (SPE) e microdispositivos analíticos baseados em papel ( $\mu$ PADs). O primeiro foi um eletrodo impresso nanoestruturado para detecção do carbendazim (N-1H-benzimidazol-2-yl-carbamic acid, methyl ester), pesticida usado na agricultura para o combate de fungos. No SPE funcionalizado MWCNT e ftalocianina de cobalto (SPE/MWCNT-COOH/Ft-Co) observou-se um pico de redução de  $\sim E_{\text{red}} = -0,14 \text{ V vs. Ag}$ , e na varredura de potencial reversa de  $-1,0$  a  $1,2 \text{ V vs. Ag}$ , sentido anódico (oxidação) observa-se a formação de um pico de oxidação em  $\sim E_{\text{ox}} = 0,10 \text{ V vs. Ag}$ ; ambos em tampão acetato (pH 3,0). O segundo sensor a partir dos  $\mu$ PADs, investigou-se a utilização dos papéis qualitativo, quantitativo e cromatográfico como plataforma para o desenvolvimento de um dispositivo cuja finalidade é a detecção e quantificação do ferro. O papel foi utilizado como dispositivo microfluídico para formação do complexo com o 4,8-diidroxiquinolina-2-ácido carboxílico (ácido xanturênico -AX). Para a caracterização analítica em papel foi utilizado íons  $\text{Fe}^{2+}$  proveniente do sulfato de ferro (II) e amônio ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e seu complexo com o AX apresentou coloração verde, favorecendo assim, a utilização do sistema em papel. Os resultados obtidos indicaram que o papel quantitativo apresentou melhor resposta com limite de detecção de  $\text{LD} = 3,46 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e quantificação  $\text{LQ} = 1,15 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  quando variou a concentração  $\text{Fe}^{2+}$ , e o papel cromatográfico com limite de detecção de  $\text{LD} = 3,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e quantificação  $\text{LQ} = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

**Palavras-chave:** Pesticida; Ferro (II); Sensor Papel; Eletrodo Impresso; Carbendazim;

SANTOS, Thiago de Oliveira. Development of printed electrochemical sensors based on nanomaterials for pesticide detection in samples of environmental interest – Campus Marechal Deodoro, Federal Institute of Alagoas, Marechal Deodoro, 2021.

## ABSTRACT

The present work describes the development of two sensitive and selective chemical sensors based on the technologies of printed electrodes (SPE) and paper-based analytical microdevices ( $\mu$ PADs). The first was a nanostructured printed electrode for the detection of carbendazim (N-1H-benzimidazole-2-yl-carbamic acid, methyl ester), a pesticide used in agriculture to combat fungi. In the functionalized SPE MWCNT and cobalt phthalocyanine (SPE/MWCNT-COOH/Ft-Co) a peak reduction of  $\sim E_{red} = -0.14$  V vs. Ag, and in the reverse potential sweep from -1.0 to 1.2 V vs. Ag, anodic direction (oxidation) an oxidation peak is observed at and  $\sim E_{ox} = 0.10$  V vs. Ag; both in acetate buffer (pH 3.0). The second sensor from the  $\mu$ PADs, investigated the use of qualitative, quantitative and chromatographic roles as a platform for the development of a device whose purpose is the detection and quantification of iron. The paper was used as a microfluidic device to form the complex with 4,8-dihydroxyquinoline-2-carboxylic acid (xanthurenic acid -AX). For the analytical characterization on paper,  $Fe^{2+}$  ions from iron (II) and ammonium sulfate ( $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ) were used and its complex with AX showed a green color, thus favoring the use of the system in paper. The results obtained indicated that the quantitative paper showed a better response with detection limit of  $LD = 3.46 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  and quantification  $LQ = 1.15 \times 10^{-4}$  mol  $L^{-1}$  when the  $Fe^{2+}$  concentration was varied, and chromatographic paper with detection limit of  $LD = 3.00 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  and quantification  $LQ = 1.00 \times 10^{-4}$  mol  $L^{-1}$ .

Keywords: Pesticide; Iron (II); Paper Sensor; Printed electrode; Carbendazim;



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<i>Figura 1 - Classificação com base na composição química .....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 2 - Fórmula estrutural do Carbendazim .....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 3 - Modelo esquemático dos principais componentes de um sensor químico. ....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 4 - Modelo esquemático do NCPS (a) e NCPM (b).....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 5 - Estrutura molecular das ftalocianinas metálica.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 6 - Estrutura molecular das protoporfirinas metálica.....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 7 - Rota biossintética do ácido xanturênico, com suas respectivas enzimas: TD (Triptofano dioxigenase), QF (Quinurenina Formidase), QAT (Quinurenina aminotransferase), Q3H (Quinurenina 3-hidroxilase) e TA (Transferaminase).....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 8 - Grupamentos com características ácido-base do AX .....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 9 - Ácido xanturênico: um quelante de metais. ....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 10 - Dispositivo de seis pistas desenvolvido para análise de amostras. ....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 11 - Uma demonstração do <math>\mu</math>PAD desenvolvido para detectar drogas apreendidas: topo – amostra em branco; fundo – um resultado positivo para a morfina.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 12 - Modelo esquemático do dispositivo.....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 13 - Eletrodo impresso (EI) .....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 14- Esquema do preparo das dispersões e modificação dos eletrodos impressos com nanomateriais carbonáceos.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 15 - Potenciostato Palmsens4 da Palmsens utilizado durante os testes de caracterização e otimização do processo de construção do eletrodo modificado .....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 16 – Fotografia333 do sistema eletroquímica em funcionamento .....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 17 - Coloração dos dispositivos de papel. A:sem modificação, B: com o ácido xanturênico, C:apenas com solução de <math>Fe^{2+}</math>, e D: com solução de <math>Fe^{3+}</math>.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 18 - Modelos para área do Dispositivo Microfluídico.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 19 - Estrutura do quelato do ácido xanturênico com ferro .....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 20 -Histogramas das diferentes cores para a mesma região do dispositivo. ....</i>	<i>53</i>

<i>Figura 21 - Análise termogravimétrica dos complexos AX:Fe<sup>2+</sup>, AX:Fe<sup>3+</sup> e do Ácido Xanturênico.</i>	55
<b>Figura 22</b> - Estudo da variação da concentração de Fe <sup>2+</sup> , por meio das cores CIANO, MAGENTA, AMARELO e PRETO, para o papel quantitativo	57
<i>Figura 23 - Estudo da variação da concentração de Fe<sup>2+</sup>, por meio das cores CIANO, MAGENTA e AMARELO, para o papel qualitativo</i>	59
<i>Figura 24 - Estudo da variação da concentração de Fe<sup>2+</sup>, por meio das cores CIANO, MAGENTA e AMARELO, para o papel cromatográfico</i>	61
<i>Figura 25 - Estudo da variação da concentração de Fe<sup>2+</sup>, por meio das cores CIANO, MAGENTA, AMARELO e PRETO, para os papéis quantitativo, qualitativo e cromatográfico</i>	63
<i>Figura 26 - Imagens de MEV do papel antes (A) e depois (B) de coberto com o complexo AX:Fe<sup>2+</sup></i>	65
<i>Figura 27 - Voltamogramas cíclicos obtidos na primeira varredura de potencial para um SPE/MWCNT-COOH antes e a após adição de Carbendazim, <math>\nu = 0,05</math> V s<sup>-1</sup>. <math>E_i = 1,2</math> V e <math>E_\lambda = -1,0</math> V vs. Ag, varredura de potencial no sentido catódico. Condições empregadas: solução tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 3,0</i>	68
<i>Figura 28 - Esquema do preparo das dispersões e modificação dos eletrodos impressos com nanomateriais carbonáceos.</i>	70
<i>Figura 29- Esquema de imobilização de APT na superfície de SPE/MWCNT-COOH.</i>	70
<i>Figura 30 - Voltamogramas cíclicos obtidos na primeira varredura de potencial para um SPE/MWCNT-COOH/Ft-Co antes e a após adição de Carbendazim, <math>\nu = 0,05</math> V s<sup>-1</sup>. <math>E_i = 1,2</math> V e <math>E_\lambda = -1,0</math> V vs. Ag, varredura de potencial no sentido catódico. Condições empregadas: solução tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 3,0.</i>	71
<i>Figura 31 - Interação entre o núcleo metálico da ftalocianina de cobalto e o grupo carboxílico nanotubo funcionalizado.</i>	72
<i>Figura 32 - Voltamogramas cíclicos obtidos para 4 varreduras de potencial para um EI/NCPM-COOH/Ft-Co antes e após adição de Carbendazim, <math>\nu = 0,05</math> V s<sup>-1</sup>. <math>E_i = 1,2</math> V e <math>E_\lambda = -1,0</math> V vs. Ag, varredura de potencial no sentido catódico. Condições empregadas: solução tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 3,0</i>	72

*Figura 333 - Voltamogramas cíclicos obtidos na primeira varredura de potencial antes e a após adição de Carbendazim,  $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ .  $E_i = 1,2 \text{ V}$  e  $E_\lambda = -1,0 \text{ V}$  vs. Ag, varredura de potencial no sentido catódico. Condições empregadas: solução tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 3,0 .....74*

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 - Classificação de pesticidas com base nos organismos-alvo.....</i>	<i>23</i>
<i>Tabela 2 - Culturas e limites de Carbendazim aceitáveis. ....</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 3 - Reagentes utilizados durante o processo de construção dos sensores químicos. ....</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 4 - Variação da concentração de Fe<sup>2+</sup> na formação do complexo. Papéis utilizados: quantitativo, qualitativo e cromatográfico.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 5 - Estágios de perda de massa dos complexos e do AX.....</i>	<i>55</i>
<i>Tabela 6 - Comparação dos três dispositivos vs. Concentração de Fe<sup>2+</sup>.....</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 7 - Imobilização das protoporfirinas.....</i>	<i>69</i>
<i>Tabela 8 - Imobilização das ftalocianinas.....</i>	<i>69</i>

## LISTA DE ABREVEATURAS

<b>CV</b>	Cyclic voltammetry (voltametria cíclica)
<b>DMF</b>	Dimethylformamide (Dimetilformamida)
<b>E°</b>	Potencial Padrão de Eletrodo;
<b>EA</b>	Eletrodo Auxiliar;
<b>SPE</b>	Screen-printed electrodes (Eletrodos Impressos)
<b>E<sub>p</sub></b>	Pico de potencial
<b>E<sub>pox</sub></b>	Potencial de oxidação
<b>E<sub>pred</sub></b>	Potencial de redução
<b>ER</b>	Eletrodo de Referência;
<b>ET</b>	Eletrodo de Trabalho
<b>EI</b>	Eletrodo Impresso
<b>I<sub>pox</sub></b>	Corrente de pico de oxidação
<b>I<sub>red</sub></b>	Corrente de pico de redução
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
<b>MWCNTs</b>	Mutiwalls carbon nanotube (nanotubos de carbono de camadas multivariáveis)
<b>NTCs</b>	Nanotubos de carbono
<b>NCPS</b>	Nanotubos de carbono de parede simples
<b>NCPM</b>	Nanotubos de carbono de paredes multiplas
<b>pH</b>	Potencial hidrogeniônico
<b>Zn</b>	Zinco
<b>Co</b>	Cobalto
<b>Fe</b>	Ferro
<b>Sn</b>	Estanho
<b>Cu</b>	Cobre
<b>Ft</b>	Ftalocianina
<b>cbz</b>	Carbendazim
<b>Pr</b>	Protoporfirina
<b>AX</b>	Ácido Xanturênico
<b>μPADs</b>	Microfluidic paper-based analytical devices
<b>μL</b>	Microlitro

<b>LD</b>	Limite de Detecção
<b>LQ</b>	Limite de Quantificação
<b>r</b>	Coefficiente de correlação linear
<b>cm</b>	Centímetro
<b>CMYK</b>	Abreviação para as cores ciano, magenta, amarelo e preto
<b>MAGENTA</b>	Mistura das luzes azul e vermelho
<b>CIANO</b>	Mistura das luzes azul e verde
<b>AMARELO</b>	Mistura das luzes vermelho e verde

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	20
<b>2.1. Pesticidas.....</b>	<b>20</b>
2.1.1. Pesticidas, aspectos gerais .....	20
2.1.2. Marco regulatório de agrotóxicos no Brasil .....	21
2.1.3. Classificação dos pesticidas.....	22
2.1.3.1. Classificação com base no modo de ação .....	23
2.1.3.2. Classificação com base na espécie alvo das pragas .....	23
2.1.3.3. Classificação com base na composição química do pesticida.....	24
2.1.4. Fungicidas.....	25
2.1.5. Carbendazim.....	26
<b>2.2. Ferro.....</b>	<b>28</b>
<b>2.3. Sensores químicos.....</b>	<b>29</b>
<b>2.4. Eletrodos modificados.....</b>	<b>31</b>
2.4.1. Nanotubos de carbono .....	31
2.4.2. Ftalocianinas.....	32
2.4.3. Protoporfirinas .....	33
2.4.4. Ácido xanturênico.....	34
<b>2.5. Utilização do Papel como Plataforma para Dispositivo Analítico.....</b>	<b>37</b>
<b>2.6. Seleção do método de detecção. ....</b>	<b>38</b>
3. Objetivos .....	40
3.6. Geral.....	40
4.2. Específicos .....	40
4. Material e métodos.....	41
4.6. Reagentes .....	41

5.2.	Preparo de Soluções.....	42
5.2.1.	Preparo da Solução do Ácido Xanturênico.....	42
5.2.2.	Solução de Fe <sup>2+</sup> .....	42
5.2.3.	Solução de Fe <sup>3+</sup> .....	43
5.2.4.	Análise Termogravimétrica.....	43
5.2.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
5.3.	Desenvolvimento dos dispositivos.....	43
5.3.1.	Utilização dos papéis.....	43
5.3.2.	Área do Dispositivo Microfluídico.....	44
5.3.3.	Captura da imagem.....	44
5.3.4.	Determinação do Volume do Dispositivo Microfluídico.....	44
5.3.5.	Método de análise.....	45
5.3.6.	Superfície dos eletrodos impressos.....	45
5.3.7.	Modificação da superfície do EI com as dispersões.....	46
5.3.8.	Preparo da solução de protoporfirinas e ftalocianinas.....	47
5.4.	Equipamentos.....	47
5.4.1.	Medidas eletroquímicas.....	47
5.	Resultados e discussão.....	49
5.6.	Resultados - sensor de papel (μPADs).....	49
5.6.1.	Análise termogravimétrica.....	54
5.6.2.	Determinação da Curva Analítica.....	56
5.6.2.1.	Utilização do papel quantitativo vs. Concentração de Fe <sup>2+</sup> .....	56
5.6.2.2.	Utilização do papel qualitativo vs. Concentração de Fe <sup>2+</sup> .....	57
5.6.2.3.	Utilização do papel cromatográfico vs. Concentração de Fe <sup>2+</sup> .....	60
5.6.2.4.	Comparação dos três dispositivos vs. Concentração de Fe <sup>2+</sup> .....	62
5.6.2.5.	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	65
5.7.	O sensor impresso.....	66



5.7.1. Caracterização Eletroquímica.....	67
5.7.2. Carbendazim (CBZ) .....	67
6. Conclusões .....	76
7. Referências.....	77
8. ANEXOS.....	91

## 1. INTRODUÇÃO

A relação do homem com o meio ambiente ao longo dos anos está mais áspera à medida que mudanças socioeconômicas e tecnocientíficas vêm ditando o processo de crescimento da humanidade. O meio em que vivemos é de suma importância para a subsistência da sociedade, pois os recursos, em sua maioria, primários são obtidos diretamente da natureza. Segundo as Nações Unidas (2019), com uma taxa de crescimento em torno de 1,04%, estima-se um aumento de 80 milhões de pessoas por ano, pelos próximos 20 anos; para a Nações Unidas a população mundial passará de 7,7 bilhões de pessoas em 2019 para 8,5 bilhões em 2030.

Para Roser *et al.*, (2020) o impacto desse crescimento afeta a demanda por alimentos e bens agrícolas, bem como a maneira que são produzidos; ocasionando também o aumento das culturas. A agricultura sempre tem tratado com o surgimento de pragas; responsáveis por reduzir a produção das culturas, ser potenciais transmissores de doenças ou até diminuir a qualidade dos produtos agrícolas. O enfrentamento dessas ameaças à segurança alimentar pode ser encarado com o uso de pesticidas, estrategicamente chamado de defensivos agrícolas (BURCHEL, 1983).

A poluição no campo começa com o desenvolvimento da agricultura, simultaneamente com a demanda do consumidor mundial. Não pode manter a produção de insumos agrícolas sem o uso de máquinas e compostos que reduz eficazmente as pragas, que têm um grande impacto nas culturas (TRIPATHI, 2019). Assim, a produção agrícola muda para o uso da mecanização do trabalho e uso extensivo de pesticidas e fertilizantes, resultando em grandes quantidades de poluentes, incluindo metais pesados (CONAMA, 2005).

De acordo com Noyrod *et al.*, (2014) para conter as pragas, uma ampla variedade de pesticidas, como herbicidas, inseticidas, fungicidas, rodenticidas, etc., foram desenvolvidos para combater pragas específicas na agricultura, aquicultura, horticultura e uso doméstico. A detecção de resíduos de pesticidas é uma abordagem fundamental e requer o desenvolvimento de novos métodos altamente sensíveis (LIU *et al.*, 2019)

Além da importância do desenvolvimento e aplicação de novas estratégias para detecção e quantificação de pesticidas em diferentes matrizes, há necessidade também de monitorar outras espécies inorgânicas de interesse ambiental. Portanto, levando em conta a obrigatoriedade de fornecer aos consumidores de sistemas públicos de água produtos que atendam aos padrões estabelecidos pela legislação vigente, a Portaria nº 888 do Ministério da Saúde, de 4 de maio de 2021, estipula que o valor máximo permitido (VMP) de ferro na água para consumo humano é de 0,3 mg/L. Assim, é necessário aplicar ferramentas adequadas nos sistemas de tratamento de água para evitar o excesso de metais na água fornecida à população. Por outro lado, anteriormente as ações mitigadoras corretivas para o tratamento de águas com foco no consumo humano, é imprescindível lançar mão do desenvolvimento novas tecnologias nanoestruturadas sensíveis, robustas e focada, particularmente, na detecção de espécies de interesse ambiental e biológico.

A poluição da água, causada principalmente por metais pesados, levou ao desenvolvimento de tecnologias alternativas para tratar abastecimento de água porque estes materiais são resistentes a remoção por métodos comuns como a precipitação (NASCIMENTO, 2022)

Para detectar pesticidas foram desenvolvidos alguns métodos convencionais como; cromatografia líquida de alta eficiência – HPLC ((WENG *et al.*, 2020; SHUANG *et al.*, 2020; DIUZHEVA *et al.*, 2019; YU *et al.*, 2019; RAJPUT *et al.*, 2018; TIMOFEEVA *et al.*, 2017), espectrometria de massa – MS (CHENG *et al.*, 2020; MORENO-GONZÁLES *et al.*, 2020; SAITO-SHIDA *et al.*, 2020), cromatografia em fase gasosa – GC (RUTKOWSKA *et al.*, 2020; BIPARVA *et al.*, 2020), cromatografia líquida – LC (JOST *et al.*, 2020; DANIEL *et al.*, 2019; MUEHLWALD *et al.*, 2019).

Entretanto, esses métodos para a detecção de resíduos de pesticidas são sempre limitados, porque são muito complexos, consomem tempo e mão-de-obra, precisam de pré-tratamento tedioso de amostras e equipamentos caros e precisam de trabalhadores profissionais (SONGA *et al.*, 2016). Muitas pesquisas desenvolvidas, segundo Liu *et al.*, (2019) buscam ao máximo obter métodos rápidos, sensíveis e altamente específicos para a detecção de resíduos de pesticidas para gerenciar efetivamente a contaminação e proteger os seres humanos.

Novos biossensores, ópticos e eletroquímicos foram desenvolvidos para a detecção de resíduos de pesticidas, mais convenientes e sofisticados que os métodos tradicionais e podem realizar testes de campo com detecção rápida, específica e altamente sensível (LIU *et al.*, 2019). Métodos eletroquímicos podem fornecer uma resposta eficaz com alta seletividade e sensibilidade para detectar pesticidas em amostras ambientais

Os dispositivos eletroanalíticos entraram em uma fase totalmente nova devido à utilização dos nanomateriais para a fabricação de sensores eletroquímicos. Nanomateriais com morfologias controladas e melhor funcionalização da superfície oferecem superfícies de eletrodos ultra-sensíveis e seletivas para detecção eletroquímica (BAING *et al.*, 2019; JOTHI *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2016).

Logo, inicialmente, criar alternativas utilizando-se de nanomateriais que sejam úteis na identificação e quantificação de pesticidas e que possam fornecer um resultado rápido e eficaz para a substância em questão. Assim, o presente trabalho faz uso de materiais inovadores, destacando-se os processos de utilização das nanofitas de grafenos e os nanotubos de carbonos na criação de uma interface própria e confiável.

Os métodos convencionais de detecção de ferro incluem espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), espectrofotometria ultravioleta-visível, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (BO PENG *et al.*, 2017).

Esses métodos exigem várias etapas de processamento demoradas, equipamentos volumosos e caros para melhorar a sensibilidade e a precisão da medição, enquanto em muitos casos o local ainda é preferido como ponto de atendimento. Para Chunhua (2020) programas de análise baseados em visão computacional relacionados à análise colorimétrica de imagens digitais estão surgindo como ferramentas poderosas, rápidas e de baixo custo, principalmente quando os recursos são limitados. A análise baseada em visão computacional é barata, pode ser realizada em locais remotos e avalia visualmente as mudanças de cor associadas à concentração do analito.

Nesse sentido, o trabalho a seguir, é dividido em duas partes, a primeira para detecção do pesticida carbendazim, e o segundo para detecção e

quantificação de ferro em amostras de água para o consumo humano. Ambos objetivando o desenvolvimento de sensores químicos com foco na detecção e quantificação de interesse ambiental.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1. Pesticidas

#### 2.1.1. Pesticidas, aspectos gerais.

Nos últimos 60 anos, os pesticidas, sem dúvida, desempenharam um papel fundamental na proteção das plantações dos agricultores, e continuarão a fazê-lo, embora cada vez mais como último recurso em programas integrados de gerenciamento de pragas, enquanto entramos em uma nova era na qual novas tecnologias terão um papel decisivo (MATTHEWS, 2018).

De acordo com a definição da Organização Alimentar e Agrícola das Nações Unidas (*Food and Organization of the United Nations - FAO*) pesticidas se referem a inseticidas, fungicidas, herbicidas, desinfetantes e qualquer substância ou mistura de substâncias destinadas a prevenir, destruir ou controlar qualquer praga, incluindo vetores de doenças humanas ou animais indesejadas espécies de plantas ou animais que causem danos durante ou interfiram na produção, processamento, armazenamento, transporte ou comercialização de alimentos, produtos agrícolas (FAOSTAT, 2018).

Segundo Khan (2020) a agricultura é uma das maiores atividades econômicas do mundo. A poluição devido a práticas agrícolas surge na primeira década do século 21, à medida que a demanda por alimentos aumenta com o aumento da população global.

Rosic (2020) tem que os pesticidas usados na agricultura são amplamente considerados a maneira mais econômica de reduzir pragas animais e plantas indesejáveis e aumentar o rendimento das culturas. No entanto, esses benefícios econômicos devem ser avaliados contra quaisquer impactos deletérios no ambiente natural e na saúde humana.

Os pesticidas também desempenham um papel central no controle de pragas e infestações por doenças, não apenas na agricultura urbana, mas também em ambientes não agrícolas. Vários pesticidas como herbicidas,

inseticidas, fungicidas, rodenticidas etc. são aplicados sem intenção em concentrações mais altas, mesmo em pequenas áreas urbanas (CHEN, 2017).

Dependendo da classe de pesticidas, as substâncias específicas podem ter um conjunto específico de efeitos adversos nos seres humanos, especialmente em casos de intoxicação aguda (LI, 2020). De acordo com a organização mundial da saúde (2020) os usuários de pesticidas nos países de alta renda (*high-income countries* – HIC) e nos países de baixa renda (*low- and middle-income countries* – LMIC) diferem significativamente, com tipicamente mais de 40% da população no LMIC trabalhando na agricultura.

Pobreza, educação e alfabetização limitadas, distâncias, acesso precário a assistência médica e sistemas de extensão ineficazes estão entre os fatores que afetam a viabilidade de alcançar todos os agricultores com treinamento e aconselhamento sobre uso de pesticidas e proteção pessoal associada. Além disso, os LMIC tendem a ter menos capacidade institucional para aplicar a legislação sobre pesticidas, incluindo o cumprimento de instruções de segurança nos rótulos como uso de equipamento de proteção individual – EPI (WHO, 2020)

### 2.1.2. Marco regulatório de agrotóxicos no Brasil

O termo agrotóxico surgiu pela primeira vez na criação da lei 7.802, de 11 de julho de 1989 que classifica o agrotóxico como produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos (BRASIL, 2020).

Em sua leitura do texto legal, (DE SOUZA, 2016) percebe que se trata de conceituação ampla, que inclui os diferentes grupos de atuação biológica - inseticidas, fungicidas e herbicidas dentre outros compostos, além de substâncias reguladoras, podendo ser essencialmente químicas ou não.

A legislação brasileira, até a Constituição de 1988 (publicada em 1989), tratava esse grupo de produtos químicos por defensivos agrícolas, denominação

que, pelo seu próprio significado, excluía todos os agentes utilizados nas campanhas sanitárias urbanas (PERES, 2003).

A mudança do termo “defensivos agrícolas” para “agrotóxicos” foi alcançada após muita negociação política, em que se destacou o papel da sociedade civil organizada em sindicatos rurais, cooperativas de produtores rurais e de outros grupos que representaram o interesse do usuário/consumidor contra esse *lobby*. Na literatura internacional em língua inglesa, o grupo de substâncias/produtos químicos aqui definido como agrotóxico recebe a denominação de pesticida (*pesticide*). Peres (2003) traz a denominação pesticida, mantida pelo forte *lobby* da indústria química internacional, também reforça o caráter positivo do termo (pesticida, produto que mata – somente – as pestes).

No Brasil, o decreto 4.074 de 4 de janeiro de 2002 regulamenta a lei de número 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre entre outros temas o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos (BRASIL, 2002)

Porém em 30 de julho de 2019 foram publicadas as resoluções da Diretoria Colegiada da Anvisa (RDCs) nº 294, 295 e 296 de 2019 e Instrução Normativa (IN) nº 34 de 2019. Essas quatro normas modernizaram o marco regulatório brasileiro de agrotóxicos com relação aos aspectos relacionados à saúde, alinhando os requisitos brasileiros às melhores práticas internacionais observadas nessa área (ANVISA, 2020).

Regular o uso dos pesticidas é de notória importância, pois seu consumo tem majorado ao longo do desenvolvimento populacional.

### 2.1.3. Classificação dos pesticidas

Muitos dos pesticidas que usamos em nossas colheitas, jardins ou animais domésticos, geralmente são uma mistura de vários produtos químicos combinados nas proporções desejadas, suspensos em materiais apropriados para transporte ou diluentes. Esses produtos químicos são chamados de ingredientes ativos responsáveis por matar ou afetar as pragas. Além dos ingredientes ativos, existem outros produtos químicos que são formulados juntamente com os ingredientes ativos que geralmente não matam pragas (ZACHARIA, 2011).

O método mais comum e útil de classificação de pesticidas é baseado em sua composição química e natureza dos ingredientes ativos. Para Yadav (2017) é esse tipo de classificação que fornece uma pista sobre a eficácia, propriedades físicas e químicas dos respectivos pesticidas. Zacharia (2011) apresenta três maneiras de classificar pesticidas que são baseadas no modo de ação, com base na espécie alvo das pragas e com base na composição química do pesticida.

#### 2.1.3.1. Classificação com base no modo de ação

A classificação tendo como base o modo de ação, está ligado na maneira como os pesticidas agem para obter o efeito desejado. Dessa forma, eles podem ser de dois tipos: de contato (não sistêmicos) e sistêmicos (ZACHARIA, 2011).

Os pesticidas não sistêmicos são aqueles que não penetram apreciavelmente nos tecidos das plantas e conseqüentemente não são transportados dentro do sistema vascular da planta. Os pesticidas não sistêmicos somente produzirão o efeito desejado quando entrarem em contato com a praga visada, daí o nome entrar em contato com pesticidas, os pesticidas sistêmicos são pesticidas que são absorvidos por plantas ou animais e transferidos para tecidos não tratados. O pesticida sistêmico se move pela planta e pode chegar a áreas não tratadas de folhas, caules ou raízes (YADAV, 2017).

#### 2.1.3.2. Classificação com base na espécie alvo das pragas

Com base na espécie alvo das pragas, os pesticidas são classificados de acordo com os organismos da praga-alvo (Tabela 1) e recebem nomes específicos para refletir suas atividades.

*Tabela 1 - Classificação de pesticidas com base nos organismos-alvo.*

<b>Tipo de pesticida</b>	<b>Organismo alvo(praga)</b>
Inseticidas	Insetos
Herbicidas	Ervas daninhas
Rodenticidas	Roedores
Fungicidas	Fungos



Acaricidas	Aracnídeos como carrapatos e ácaros
Moluscicidas	Moluscos
Batericidas	Bactérias
Avivicidas	Pragas de passáros
Víruscidas	Vírus
Algicidas	Algas

Fonte: ZACHARIA, 2011 (adaptado).

### 2.1.3.3. Classificação com base na composição química do pesticida

O método mais comum e útil de classificar pesticidas é baseado em sua composição química e propriedades dos ingredientes ativos. Sua classificação é muito branda e fornece pistas sobre a eficácia, propriedades físicas e químicas dos respectivos agrotóxicos. As informações sobre as propriedades químicas e físicas dos pesticidas são muito úteis para determinar o modo de aplicação, as precauções a serem tomadas durante a aplicação e a taxa de aplicação. Com base na composição química, os pesticidas são divididos em quatro categorias principais, a saber: organoclorados, organofosforados, carbamatos e piretróides e piretróides (YADAV et al., 2017).

Em geral, os pesticidas modernos são produtos químicos orgânicos. O esquema abaixo (Figura 1) mostra uma distribuição das classificações com base na composição química dos pesticidas, ressaltando que existem outros grupos e subgrupos de pesticidas, porém para efeito didático só foram descritos no esquema abaixo os mais relevantes para a comparação de pesquisa proposta.

Figura 1- Classificação com base na composição química.



Fonte: Autor, 2022.

Das classes apresentadas destaca-se o fungicida pertencente ao grupo químico Benzimidazol de fórmula bruta  $C_9H_9N_3O_2$ , com ingrediente ativo sendo o Carbendazim. Este será alicerce para nossos estudos na construção do sensor proposto a base de nanomateriais.

#### 2.1.4. Fungicidas

Em Gupta (2019) os fungicidas são agentes utilizados para prevenir ou erradicar infecções fúngicas de plantas ou sementes. Na agricultura, eles são usados para proteger tubérculos, frutas e vegetais durante o armazenamento ou são aplicados diretamente plantas ornamentais, árvores, lavouras, cereais e grama gramíneas. Numerosas substâncias com diversas variações químicas são usadas como fungicidas.

Os principais fungicidas benzimidazol incluem benomil, carbendazim e fuberidazol. Benomil e carbendazim apresentam baixa toxicidade, enquanto o fuberidazol apresenta toxicidade moderada (GUPTA, 2017). Pode surgir diretamente do benomil por oxidação e hidrólise ou por hidrólise de benomil a carbendazim seguida de oxidação. O carbendazim é o principal metabólito do benomil nas plantas. Acredita-se que um metabólito menor do benomil seja o 2-amino benzimidazol. Carbamato de metilbenzimidazol, considerado o

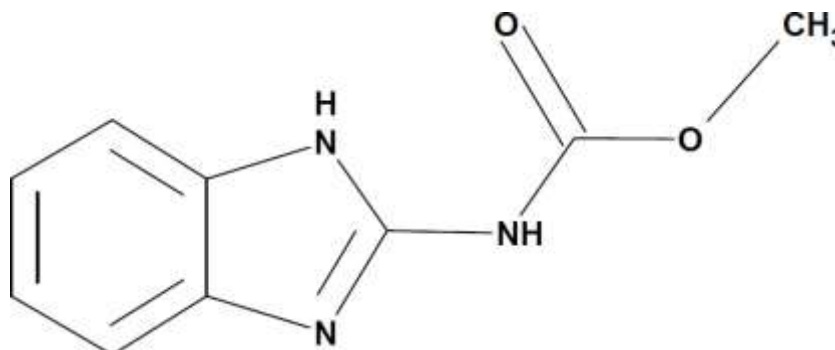
ingrediente ativo e vendido separadamente sob o nome carbendazim (MATTHEWS, 2018), o carbendazim, tem sido amplamente utilizado na agricultura para controlar vários tipos de doenças em frutas e legumes (LIAO et al., 2019).

#### 2.1.5. Carbendazim

O carbendazim (CBZ), metil-2-benzimidazol-carbamato (MBC), (Figura 2) é um tipo de fungicida sistêmico amplamente utilizado na agricultura para a proteção de culturas contra patógenos (ZHU et al., 2019).

O fungicida benzimidazol carbendazim é amplamente utilizado no controle de fungos em culturas agrícolas, como arroz, cevada, feijão, maçã, milho, soja, trigo (SHUANG et al., 2020) também é um inibidor do crescimento de fungos por interferir na formação da mitose (divisão celular) (BRYCHT et al., 2018).

Figura 2 - Fórmula estrutural do Carbendazim..



Fonte: Autor, 2022.

No Brasil são utilizados com alta frequência nos pomares citricos. Esses apresentam eficiência no controle dos fungos causadores de doenças em citros, como *Colletotrichum spp.*, *Elsione spp.*, *Phyllosticta citricarpa*, dentre outros (RODRIGUES, 2006).

Dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas (IBGE) mostram Alagoas como um dos principais produtores de laranjas a nível nacional, se destacando principalmente na produção de laranja lima. Entre os municípios que

compõem o parque citrícola, destaca-se Santana do Mundaú como maior centro produtor, responsável por cerca de 66% da produção estadual.

Uma das preocupações dos produtores é a doença conhecida como pinta preta ou mancha preta dos citros, causada pelo fungo *Phyllosticta citricarpa* (Guignardia citricarpa). A doença não provoca alterações no sabor dos frutos, que podem ser comercializados para a indústria de suco, mas, devido à aparência, tornam-se impróprios para o mercado de fruta fresca.

O fungicida carbendazim e seus metabólitos são considerados potencialmente carcinogênicos. Um alto risco para a saúde humana, principalmente para os trabalhadores agrícolas que estão mais expostos a este composto (SILVA et al., 2014). O Brasil estabeleceu níveis máximos de CBZ em diferentes alimentos, tabela 2.

*Tabela 2 - Culturas e limites de Carbendazim aceitáveis.*

<b>Culturas</b>	<b>Níveis máximos de carbendazim (mg/kg)</b>
<b>Citros, Maçã</b>	5
<b>Feijão</b>	2
<b>Soja</b>	0,5
<b>Cevada</b>	0,2
<b>Algodão e Trigo</b>	0,1
<b>Arroz e Milho</b>	0,05

Fonte: ANVISA, 2020

O monitoramento da concentração de CBZ é de grande importância para a proteção da saúde humana e do meio ambiente. Embora os métodos tradicionais de detecção de CBZ, cromatografia líquida/cromatografia líquida de alto desempenho combinados com espectrometria de massa e eletroforese capilar sejam altamente sensíveis e produzam resultados precisos, eles exigem equipamentos complexos, caros, e tempo de processamento demorado, o que, por sua vez, leva a limites sua ampla aplicação. Portanto, há uma necessidade

urgente de desenvolver métodos convenientes, de baixo custo e rápidos para a detecção de CBZ.

Contudo, outras espécies de interesse ambiental têm apresentado constante cuidado na saúde da população. Os metais, vez ou outra, contaminam leitos de rios e efluentes chegando nas casas e causando doenças que prejudicam o funcionamento de vários órgãos.

## 2.2. Ferro

O ferro é um elemento químico com símbolo Fe, número atômico 26 e massa molar igual a  $55,845 \text{ g mol}^{-1}$ . Pertence ao grupo 8 da classificação periódica dos elementos químicos e é sólido à temperatura ambiente devido ao seu alto ponto de fusão de  $1535 \text{ }^\circ\text{C}$  e ponto de ebulição de  $2862 \text{ }^\circ\text{C}$ . Também é um importante metal presente em nossa alimentação, pois é um componente da composição de biomoléculas como a hemoglobina, responsável pelo transporte de oxigênio em nossos corpos (MEDEIROS, 2010).

No entanto, embora o ferro seja um metal benéfico para diversos organismos, como o próprio corpo humano, se ingerido em altas concentrações, pode levar a doenças neurológicas como a doença de Parkinson (DP) e a doença de Alzheimer (DA) à medida que se acumulam nos tecidos humanos (FERNADEZ, *et al.*, 2007).

O ferro (Fe) é um oligoelemento indispensável envolvido em muitas transferências bioquímicas e metabolismos fisiológicos no corpo. Muito ferro nos alimentos pode causar odores ou quebrar certas vitaminas. A deficiência de ferro pode levar a déficits cognitivos de desenvolvimento, anemia ferropriva (IDA) e até mesmo desempenho físico reduzido. O ferro é normalmente obtido de alimentos como fígado, carne vermelha, feijão, nozes, vegetais verdes e cereais matinais fortificados. No entanto, a ingestão excessiva crônica de ferro pode levar a doenças graves, como cirrose hepática, endotoxemia e hemocromatose hereditária (ZOSKI, 2006).

Vários métodos, incluindo espectroscopia de emissão atômica de plasma indutivamente acoplada (ICP-AES), espectrofotometria de absorção atômica de chamas (FAAS), espectrometria de massa plasmática indutivamente acoplada (ICP-MS) e análise eletroquímica (CHUNHUA *et al.*, 2020) foram

validados para a detecção sensível de Fe. No entanto, essas técnicas analíticas são, em sua maioria, demoradas, bastante caras e requerem instrumentação volumosa.

Para os dois casos apresentados é necessário desenvolver novas técnicas que permitam a identificação e quantificação dessas espécies. Assim, sensores químicos modificados e biossensor nanotecnológico serão apresentados para tais determinações.

### 2.3. Sensores químicos

Sensores químicos são dispositivos que permitem a coleta de dados e aquisição de informações com manipulação mínima do sistema de pesquisa. Dessa forma, os resultados obtidos podem ser analisados e correlacionados com outros parâmetros do ambiente em que estão inseridos. Segundo Trojanowicz (2016) esses dispositivos possuem propriedades especiais que os diferenciam dos métodos instrumentais de larga escala, que por sua vez são cada vez mais precisos, sensíveis e seletivos.

Métodos inovadores são amplamente desenvolvidos na eletroanalítica, dentre eles os sensores químicos têm ocupado um lugar de destaque, por apresentar alternativa viável na detecção e quantificação, em diferentes matrizes, de vários analitos; com rapidez, seletividade e sensibilidade. O sensor químico é um dispositivo capaz de fornecer em tempo real informações analíticas de uma ou mais espécies químicas presentes na amostra. A configuração desse dispositivo é realizada na sua fase sensora, nesta ocorre a interação e reconhecimento da espécie a ser detectada (BARD *et al.*, 2001).

Os sensores químicos (Figura 3) são constituídos por um elemento de reconhecimento (receptor) que ao se ligar a um analito gera um sinal químico ou físico e um transdutor (eletrodo), que traduz esse sinal em um sinal de saída quantificável. Se essas alterações forem expressas na forma de dados eletroquímicos, como potencial, corrente, resistência ou condutividade, então temos um sensor eletroquímico (YANG *et al.*, 2018).

Figura 3 - Modelo esquemático dos principais componentes de um sensor químico.



Fonte: LOWINSOHN e BERTOTTI, 2006. Adaptado.

Antiochia (2004) explica que no transdutor se faz uso acoplado de reagente, a fim de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletro-solução, ou seja, obter a imobilização interfacial, sensores químicos para vários propósitos e aplicações, com ótimo desempenho para detecção e quantificação de inúmeras espécies nos diferentes meios.

Os sensores podem ser de diversos tipos e incluem transdução potenciométrica, amperométrica, piezoelétrica, óptica, térmica, condutométrica, entre outras.

Tecnologia eletroanalítica oferece vantagens importantes, como baixos limites de detecção, relativa simplicidade, equipamentos de baixo custo, possibilidades de automação e uso de equipamentos portáteis. Essas vantagens foram ampliadas com o advento da tecnologia de serigrafia na década de 1990. A produção em massa de sensores descartáveis SPE (SPEs do inglês “screen-printed electrodes”). Esses eletrodos comprovam que pode ser usado como um sensor eletroquímico para análise fora de um laboratório, devido ao seu baixo custo, resposta rápida e propriedades químicas consistentes, sensibilidade suficiente e facilidade de operação para uso em diversas áreas (LOWINSOHN et al., 2006).

Nos microfluidos de papel as propriedades estruturais proporcionam uma boa funcionalidade: A morfologia da rede microfibrosa aumenta a relação superfície-volume e a capacidade de carga, melhorando assim o desempenho de detecção. A estrutura porosa e as propriedades hidrofílicas levam a propriedades de umectação interessantes, resultando assim que para o fluxo lateral e capilar. Os componentes de carboidratos são as principais alavancas para a funcionalização da superfície seguindo a alcoolquímica tradicional ou

mecanismos simples de adsorção, como um polímero biocompatível natural. A celulose de papel pode ser usada como suporte de células ou microorganismos sem efeitos adversos. Com baixo custo e biodegradabilidade, e prototipagem simples do dispositivo oferecem vantagens comerciais e ambientais muito atraentes (SNOBER *et al.*, 2016).

Um material que tem sido, estrategicamente, explorado para essa finalidade diz respeito ao uso de nanomateriais carbonáceos, como por exemplo, os nanotubos de carbono (NTCs).

## 2.4. Eletrodos modificados

Os eletrodos modificados têm uma ampla gama de aplicações em dispositivos eletroquímicos, análises químicas e biossensores. A modificação do eletrodo é realizada para melhorar o desempenho do eletrodo alterando sua morfologia ou estrutura molecular. Além da alta condutividade e baixa resistência, os eletrodos modificados também apresentam maior sensibilidade, seletividade, resistência à corrosão, estabilidade eletroquímica e química. Eles também têm uma grande janela de potencial (GINI *et al.*, 2022) Essas modificações podem acontecer com uso de nanotubos, nanotubos funcionalizados, ftalocianinas, protoporfirinas, ácido xanturênico, por exemplo.

### 2.4.1. Nanotubos de carbono

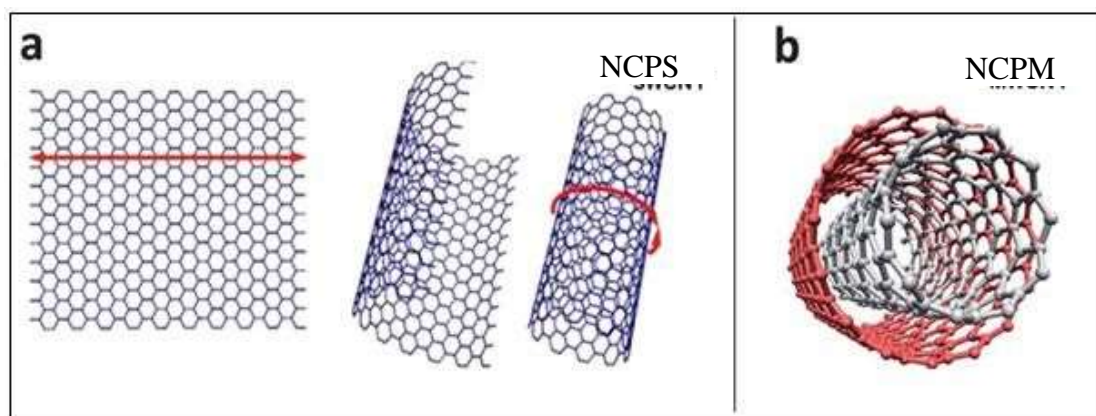
Desde sua descoberta com Lijima (1991) estes novos materiais de carbono nanoestruturados vêm despertando grande atenção pela comunidade científica, justificando às inúmeras aplicações até então.

Definidos como fios em escala molecular, os NTC podem ser divididos em nanotubos de carbono de parede simples - NCPS (SWCNT, do inglês *single-wall carbon nanotubes*) de diâmetros de 1 a 2 nm; [67] e nanotubos de carbono de paredes múltiplas - NCPM (MWCNT, do inglês *multi-wall carbon nanotubes*) de diâmetro de 2 a 25 nm dependendo do número de camadas na parede dos nanotubos (LUO *et al.*, 2001), possuem também vários micrômetros em



comprimento. Na figura 4 podemos observar que os NCPS possuem uma nanoestrutura cilíndrica, na forma de tubo caracterizado por uma única folha de grafite enrolada. Por outro lado, os NCPM são formados por várias camadas de grafite concêntricas alinhadas na forma de cilindros, assemelhando-se um tronco de árvore.

*Figura 4 - Modelo esquemático do NCPS (a) e NCPM (b).*



Fonte: ANNU et al., 2017 (Adaptado).

Os NCPMs apresentam um alto potencial de aplicação devido suas propriedades, além do baixo custo para diversas aplicações. Com alta condutividade elétrica, excelente estabilidade química são proponentes em aplicações eletromoleculares (LUO et al., 2001). Aspectos de capacitância, resistência e corrente de fundo têm apresentado progresso em sistemas empregados com NCPS (ANTIOCHIA et al., 2004).

O desenvolvimento de sensores químicos tratados com nanotubos de carbono apresenta ser uma alternativa promissora e viável para detecção e quantificação de compostos de interesse ambiental. Pois estes sensores podem ser produzidos em grande escala, e baixo custo e com fácil aplicação, permitindo a transferência desta tecnologia aos diversos setores seja público ou privado.

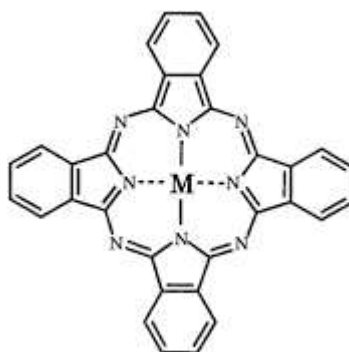
#### 2.4.2. Ftalocianinas

As ftalocianinas são compostos macrocíclicos altamente conjugados com uma intensa cor azul ou verde. Eles geralmente têm uma estrutura molecular

plana com a fórmula molecular  $C_{32}H_{16}N_8$ . Esses compostos formam complexos de coordenação com a maioria dos elementos da tabela periódica, a maioria dos quais são metais, formando ftalocianinas metálicas. Macrociclos com alta densidade eletrônica pode fornecer pares de elétrons coordenando com centros metálicos (KASUGA et al., 1980).

O responsável pelo termo ftalocianina é o professor de química Linstead. A ftalocianina leva o nome do grego, óleo de rocha (nafta) e (cianina), por causa de sua cor azul. A nafta é mencionada na literatura grega antiga. Dioscorides afirmou que a nafta era um óleo de rocha obtido do betume babilônico e usado como combustível, enquanto a cianina era citada como corante natural por vários escritores gregos antigos (Linstead et al., 1936).

*Figura 5 - Estrutura molecular das ftalocianinas metálica.*



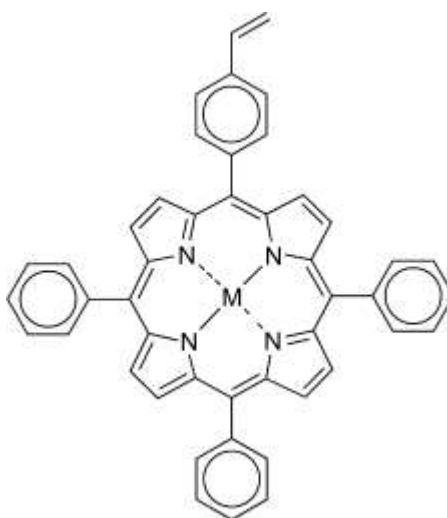
Fonte: Autor, 2022

Os anéis aromáticos permitem que os compostos tenham arranjo planar de 18 elétrons conjugados com alta densidade eletrônica. Essa deslocalização de elétrons confere a esses compostos diversas propriedades como: fotocondutividade, atividade fotoquímica, eletrocromismo, luminescência, armazenamento ótico etc (LIAO & SHEINER, 2001). Por isso, são consideradas espécies Interessado em inúmeras aplicações na indústria. A Figura 5 mostra a estrutura molecular para ftalocianinas metálicas (SHEIDT, 2018)

#### 2.4.3. Protoporfirinas

As porfirinas são pigmentos orgânicos, de origem natural e sintética, todos contendo o anel de porfirina (Figura 6) como parte de sua estrutura. Além disso, a química das porfirinas lida com vários análogos e derivados de porfirinas e, particularmente, com seus complexos metálicos. A molécula de porfirina é geralmente descrita como uma união de quatro anéis pirrólicos ligados por quatro pontes de metina para formar um macrociclo. (O termo macrociclo refere-se a moléculas cíclicas grandes o suficiente para acomodar um íon metálico no interior) (STEPIEN, 2011).

*Figura 6 - Estrutura molecular das protoporfirinas metálica.*

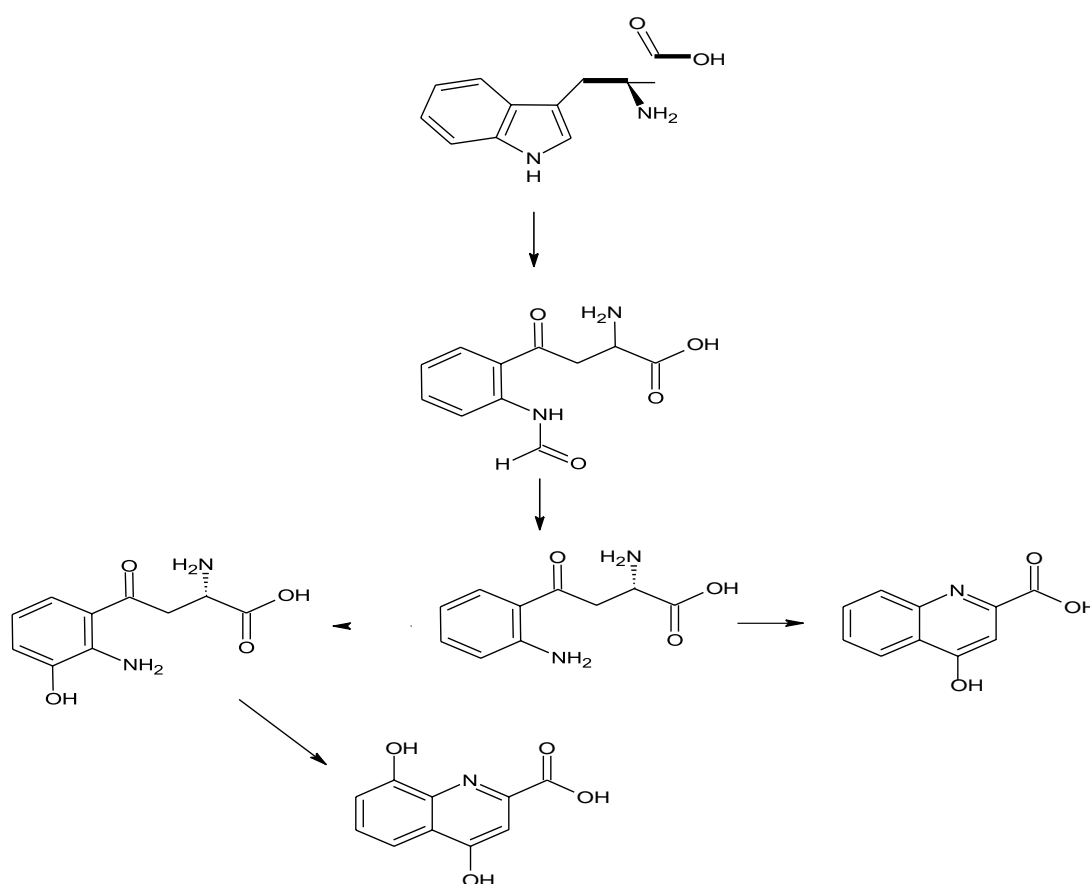


Fonte: Autor, 2022

#### 2.4.4. Ácido xanturênico

O ácido xanturênico (AX) 4,8-dihidroxiquinolina-2-carboxílico é um antioxidante que está presente em certos organismos. Sua formação ocorre através da via de degradação do triptofano, um processo complexo que envolve múltiplas enzimas em sua via bioquímica. Tipicamente, a formação de AX (Figura 7) começa com a oxidação do triptofano em formilquinurenina, a hidrólise de formilquinurenina em quinurenina, a hidroxilação de quinurenina em 3-hidroxiquinurenina, a 3-hidroxiquinurenina A quinurenina é transaminada em um cetoácido intermediário na cadeia lateral, que então cicliza o intermediário, resultando na formação de AX.

Figura 7 - Rota biossintética do ácido xanturênico, com suas respectivas enzimas: TD (Triptofano dioxigenase), QF (Quinurenina Formidase), QAT (Quinurenina aminotransferase), Q3H (Quinurenina 3-hidroxilase) e TA (Transferaminase).



Com fórmula química  $C_{10}H_7NO_4$ , tem aparência de cristais amarelos, e é insolúvel em água. A Figura 8 mostra os quatro grupos reativos ácido-base que AX possui. Um nitrogênio com um par solitário de elétrons (1), um ácido carboxílico (2), um grupo hidroxila quinolina (3) e um grupo hidroxila (4) ligado a um anel aromático com propriedades fenólicas. Tanto o nitrogênio (1) quanto a hidroxila (4) são necessários para a ligação do ferro. Íons ferrosos na presença de peróxido de hidrogênio geram espécies reativas de oxigênio através da reação de Fenton (Reação 1).

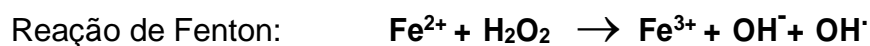
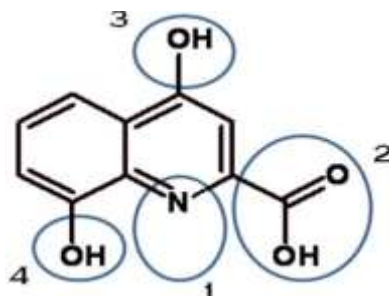


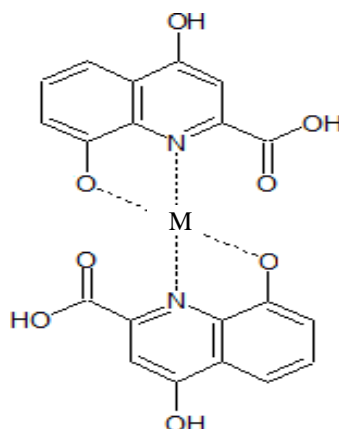
Figura 8 - Grupamentos com características ácido-base do AX.



Fonte: SILVA, 2010.

Ácido xanturênico: um quelante de metais (Figura 9) já é conhecido a algum tempo como um potente quelante de íon ferroso. De fato, este complexo é facilmente identificado devido à forte absorção de luz visível que lhe confere uma intensa coloração verde (MERCK INDEX). Portanto, seu uso é favorável para determinação do ferro mediante Colorimetria.

Figura 9 - Ácido xanturênico: um quelante de metais.



Fonte: Autor, 2022.

Para tais experimentos, foram utilizados papel como plataforma para o desenvolvimento de dispositivos analíticos, capazes de determinar ferro em amostras de interesse ambiental.

## 2.5. Utilização do Papel como Plataforma para Dispositivo Analítico

As análises dos percentuais de ferro nos fluidos ambiental são necessárias para monitorar a saúde da população, no entanto, os instrumentos convencionais de laboratório que fornecem resultados quantitativos, são caros e exigem capacitação para manusear os equipamentos. Por consequência, métodos de análise portáteis, simples e precisos são necessários para realizar esse tipo de monitoramento in loco.

Se apresentando como uma das plataformas mais baratas, o papel desponta para o desenvolvimento de ensaios, por ser portátil e tecnicamente simples para detectar uma série de espécies importantes (MOJTABA *et al.*, 2019).

Dos dispositivos já lançados, os mais baratos são baseados em papel. Eles são fáceis de usar, requerem pequenas quantidades de reagentes e amostras, fornecem análises rápidas, são de uso único, podem ser feitos de materiais de matriz renovável e são portáteis (UMAY *et al.*, 2021).

Usado para teste de gravidez, diabetes, medicamentos e muito mais. A maioria desses ensaios usa mudanças de cor visíveis para detecção qualitativa do analito. Um bom exemplo é o papel de teste de pH, que é barato, não requer nenhum tipo de equipamento ou sistema de amplificação de sinal, tem alta sensibilidade e longa vida útil. No entanto, para Umay (2021) a análise qualitativa não é suficiente quando os níveis de analitos são importantes para o diagnóstico ou tratamento.

Recentemente Kaewchuay *et al.*, (2021), publicaram a construção de um novo dispositivo microfluídico em papel para detecção de vitamina C. A análise foi baseada na combinação da titulação tradicional de redox e uma titulação microfluida à base de papel. Esse método mostrou a faixa de trabalho entre 2,5 e 1.000 mg/L. O limite de detecção foi de 2,5 mg/L. O tempo para um ensaio foi de apenas 3 segundos. O ensaio desenvolvido mostrou-se menos consumo de reagentes em comparação com o tradicional apresentado por Netnapit (2021).

Amplamente usado em cenas de crime na parte investigativa, sensores de papel vem apresentando-se como um excelente recurso, na revisão proposta por Musile (2015) vários autores propuseram os dispositivos microfluidos à base de papel ( $\mu$ PADs) como abordagens alternativas aos testes existentes. Estes

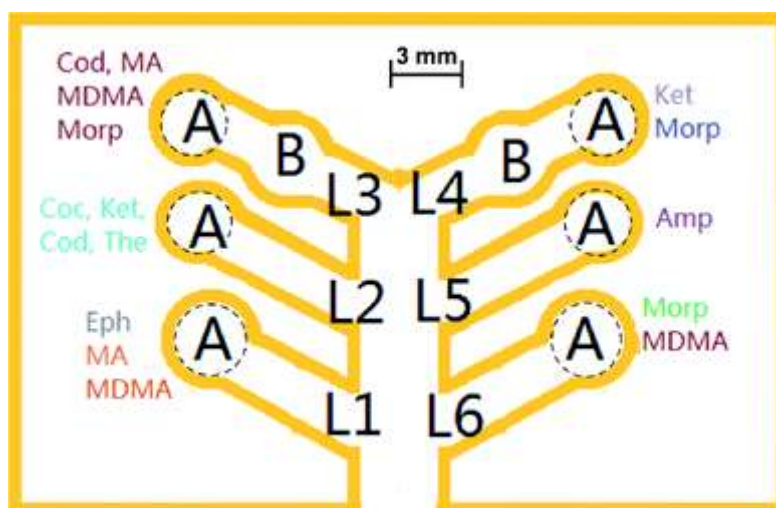
dispositivos são projetados para serem usados no local sem, ou mínimo, fontes de energia. Além disso, a tecnologia fornece leituras rápidas usando um pequeno volume amostral, preservando evidências importantes para análise instrumental.

## 2.6. Seleção do método de detecção.

Os  $\mu$ PADs (Microfluidic paper-based analytical devices) para bioensaios colorimétrico apresentam áreas de detecção criadas por modificação química da superfície do papel por deposição de reagentes, tais como, indicadores ácido-base, enzimas, nanopartículas de ouro, etc. Quando a solução da amostra atinge a zona de detecção, ocorre uma reação química com mudança de coloração entre o composto alvo e os reagentes imobilizados.

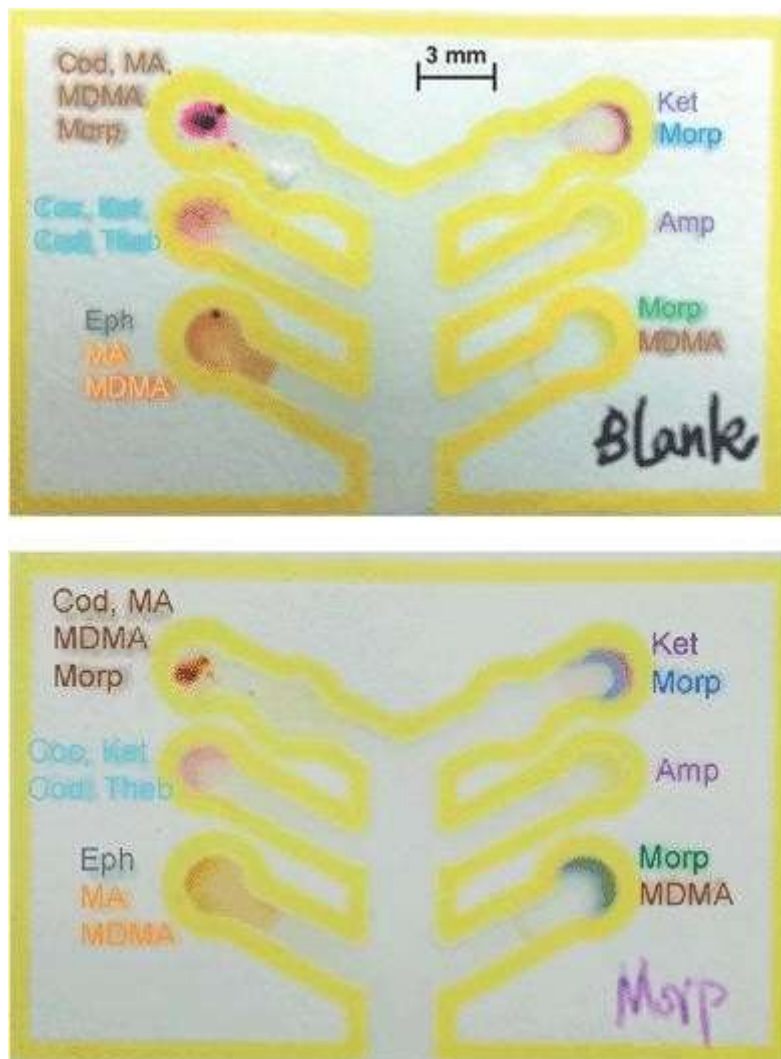
Na Figura 7, Musile (2015), cada pista foi projetada para detectar um conjunto diferente de compostos, com certos canais produzindo uma variedade de respostas coloridas dependendo do analito presente. O design do dispositivo com números identificando cada canal e letras mostrando os locais potenciais para a colocação de cada reagente. Amostras e reagentes foram colocados em diferentes zonas para otimizar a estabilidade do sistema e a geração de cores para cada resultado positivo, figura 8.

Figura 10 - Dispositivo de seis pistas desenvolvido para análise de amostras.



Fonte: Musile, 2015. (adaptado)

Figura 11 - Uma demonstração do  $\mu$ PAD desenvolvido para detectar drogas apreendidas: topo – amostra em branco; fundo – um resultado positivo para a morfina.



Fonte: Musile, 2015. (adaptado)

A intensidade da cor pode ser quantificada usando dispositivos digitais, como câmeras, telefones com câmera ou scanners, e a especificidade da reação garante boa seletividade e detecção. Este tipo de instrumento pode ser considerado uma nova tendência neste campo de análise.

Portanto, fica claro que a construção de dispositivos com capacidade de detecção química na plataforma de papel surge de forma inovadora e pode combinar as propriedades intrínsecas do papel com as propriedades específicas de antioxidantes direcionados deste estudo.



### 3. Objetivos

#### 3.6. Geral

Desenvolver e aplicar novos sensores químicos fundamentados tanto na tecnologia dos nanomateriais carbonáceos como também nos dispositivos microfluídicos de papel funcionalizados com ácido xanturênico para detecção e quantificação de carbendazim e ferro (II), respectivamente em matrizes de interesse ambiental.

#### 4.2. Específicos

- Construir as plataformas impressas a partir do uso de materiais nanoestruturados funcionalizados (MWCNT-COOH).
- Caracterizar as plataformas impressas funcionalizadas via microscopia de força atômica e técnicas voltamétricas e amperométricas.
- Estudar as respostas dos papéis qualitativo, quantitativo e cromatográfico na fabricação do dispositivo.
- Realizar estudo da variação da concentração do AX e ferro (II) na formação do complexo utilizando sensor de papel.
- Aplicar os dispositivos para o *screening* de pesticidas e ferro em água de consumo humano.

## 4. Material e métodos

### 4.6. Reagentes

Os reagentes utilizados nos ensaios foram de grau analítico (Tabela 3). As soluções foram preparadas com água ultrapura com resistividade específica de 18,2 MΩ cm, a partir de um sistema de purificação Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, USA). Os valores de pH das soluções tampão foram ajustados com soluções de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> e determinado com um pHmetro (Tecnocon mPA 210).

*Tabela 3 - Reagentes utilizados durante o processo de construção dos sensores químicos.*

<b>Reagentes</b>	<b>Fórmula molecular</b>	<b>*CAS</b>	<b>Pureza (%)</b>	<b>Forn.</b>
<b>Carbendazim</b>	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	10605-21-7	97%	Sigma-Aldrich
<b>Nanotubos de carbono de paredes múltiplas</b>	C	308068-56-6	> 95%	Sigma-Aldrich
<b>Ftalocianina de Cobalto (II)</b>	C <sub>32</sub> H <sub>16</sub> CoN <sub>8</sub>	3317-67-7	97%	Sigma-Aldrich
<b>Dicloreto de ftalocianina de estanho (IV)</b>	C <sub>32</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>8</sub> Sn	18253-54-8	97%	Sigma-Aldrich
<b>Protoporfirina IX de Zinco (II)</b>	C <sub>34</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Zn	15442-64-5	97%	
<b>Cobre (II) ftalocianina</b>	C <sub>32</sub> H <sub>16</sub> CuN <sub>8</sub>	147-14-8	99%	Aldrich
<b>Ferro (II) ftalocianina</b>	C <sub>32</sub> H <sub>16</sub> FeN <sub>8</sub>	132-16-1	90%	Aldrich
<b>Cloreto de cobalto protoporfirina IX</b>	C <sub>34</sub> H <sub>32</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl	102601-60-5	97%	Aldrich
<b>Cloreto de ferro protoporfirina IX (III)</b>	C <sub>34</sub> H <sub>32</sub> ClFeN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	16009-13-5	≥98%	Aldrich
<b>Acetato de sódio</b>	CH <sub>3</sub> COONa	127-09-3	≥99%	Sigma-Aldrich

<b>Ácido clorídrico</b>	HCl	7647-01-0	36.5-38.0%	Sigma-Aldrich
<b>Ferrocianeto de potássio (Ferro)</b>	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	13746-66-2	99%	Sigma-Aldrich
<b>Ferricianeto de potássio (Ferri)</b>	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	13746-66-2	99%	Sigma-Aldrich
<b>Hidrogeno fosfato de sódio</b>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	7558-79-4	≥99%	Synth
<b>Diidrogenofosfato de potássio</b>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	7778-77-0	> 99%	Synth
<b>Hidróxido de sódio</b>	NaOH	1310-73-2	≥97%	Sigma-Aldrich
<b>4,8-diidroxiquinolina-2-ácido carboxílico</b>	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N O <sub>4</sub>	59-00-7	~96%	Sigma-Aldrich

\*CAS (*Chemical Abstracts Service*)

## 5.2. Preparo de Soluções

### 5.2.1. Preparo da Solução do Ácido Xanturênico

Uma solução estoque de  $3,0 \times 10^{-2}$  M do ácido foi preparado adicionando 6,1 mg de AX em 440  $\mu$ L de NaOH (0,1 M) e 560  $\mu$ L de H<sub>2</sub>O deionizada, obtendo-se um pH 7,5 (BHATTCHARYYA, 2001).

Para a realização das análises em diferentes dias foram utilizadas novas soluções do ácido xanturênico, a fim de evitar perda de concentração do analito por degradação.

### 5.2.2. Solução de Fe<sup>2+</sup>

Para o preparo da solução de Fe<sup>2+</sup> foi necessário a utilização de HCl 0,1 M. Pesou-se 16,7 mg de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O em 2,0 mL de HCl.

Também foi feito o estudo com Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>6H<sub>2</sub>O, utilizando 23,5 mg deste sal em 2,0 mL de HCl. A concentração destes sais foram  $3,0 \times 10^{-2}$  M.

### 5.2.3. Solução de Fe<sup>3+</sup>

No preparo desta solução utilizou-se 16,2 mg de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O em 2,0 mL de HCl 0,1 M ( $c = 3,0 \times 10^{-2}$  M).

A solução de Fe<sup>3+</sup> só foi utilizada para as análises de TGA. No entanto, a solução de Fe<sup>2+</sup> foi utilizada em todos os procedimentos de determinação do AX. Em cada experimento foi utilizada uma nova solução dos sais, a fim de evitar perda de concentração por degradação.

### 5.2.4. Análise Termogravimétrica

As análises de TGA foram realizadas em aparelho de termoanálise da marca Shimadzu (Kyoto, Japão), modelo DTG-60, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> onde cada amostra correu em um fluxo de gás N<sub>2(g)</sub> de 50 mL min<sup>-1</sup> de 25 a 800 °C.

A preparação experimental inicia-se na pulverização dos complexos (AX:Fe<sup>3+</sup> e AX:Fe<sup>2+</sup>). Utilizou-se aproximadamente 7,0 mg dos complexos. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min, até uma temperatura de 1000 °C. A análise foi realizada em atmosfera de nitrogênio.

### 5.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV foram obtidas pela dispersão dos materiais sobre um porta amostra com uma fita de carbono condutora com dupla face (3MTM). Os materiais foram recobertos com um filme condutor de ouro a uma corrente de 10 mA durante 8 (oito) minutos, utilizando-se a técnica de deposição em um metalizador Quorum Technologies LTD, Ashford, modelo Q15OR. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi um Shimadzu VEGA3 (LM, SE).

## 5.3. Desenvolvimento dos dispositivos

### 5.3.1. Utilização dos papéis

A fim de averiguar qual papel apresenta melhor resposta para o desenvolvimento do sensor, foram utilizados os papéis: qualitativo da Unifil (Maioria dos poros 14  $\mu\text{m}$ ), quantitativo da J.Prolab (Maioria dos poros 8  $\mu\text{m}$ ) e cromatográfico da Whatman número 1. Pois, a homogeneidade dos poros favorece ao processo de separação e conseqüentemente, a determinação do analito.

### 5.3.2. Área do Dispositivo Microfluídico

Para fabricação do dispositivo foram utilizadas as seguintes medidas, 0,5 cm de largura e 1,5 cm de comprimento, com duas regiões de detecção. Estes parâmetros foram utilizados após testes iniciais observando o comportamento da formação do complexo.

### 5.3.3. Captura da imagem

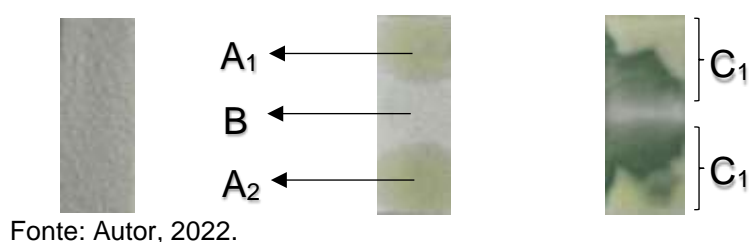
A captura da imagem do dispositivo foi realizada com a utilização de um smartphone modelo Iphone 12 (12 megapixels), com zoom óptico 4x e obtida no 3024 x 4032 sem a utilização de flash, porém com o auxílio de uma led branca frio 6000K.

O smartphone foi colocado em um suporte universal a uma distância de aproximadamente 8,0 cm do sensor. Observou-se que, para uma distância menor, houve uma perda de foco da imagem.

### 5.3.4. Determinação do Volume do Dispositivo Microfluídico

Conhecendo o tamanho do dispositivo, foram definidos os volumes do analito e do reagente, com o intuito de obter a melhor resposta para o dispositivo desenvolvido. Durante as análises, 2  $\mu\text{L}$  da solução do ácido xanturênico foram adicionados nas áreas ( $A_1$  e  $A_2$ ) e em seguida foi adicionado 2,0  $\mu\text{L}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  na área B. Após a reação do  $\text{Fe}^{2+}$  com ácido foi delimitado uma zona reacional ( $C_1$  e  $C_2$ ), onde se obteve as respostas referente a mudança de coloração (Figura 8).

*Figura 12 - Modelo esquemático do dispositivo.*



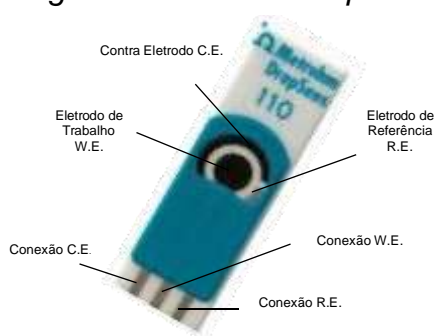
### 5.3.5. Método de análise.

Os resultados foram obtidos por meio do tratamento das imagens dos dispositivos com a ajuda do programa Adobe Photoshop 2022, obtendo-se as respostas referentes às variações das diferentes colorações na área de detecção. As cores analisadas foram: CMYK (que é a abreviação para as cores ciano, magenta, amarelo e preto), CIANO, MAGENTA e AMARELO.

### 5.3.6. Superfície dos eletrodos impressos

O eletrodo impresso (EI) apresenta um sistema de fácil modificação da superfície do eletrodo de trabalho. Sua plataforma é composta de três eletrodos (trabalho, referência e auxiliar) colocados sobre um suporte inerte, PVC ou cerâmica, como apresentado na figura 10.

*Figura 13 - Eletrodo impresso (EI)*



Fonte: Metrohm - DropSens 2019 (Adaptado).

O uso de eletrodos impressos apresenta muitas vantagens em relação aos arranjos convencionais de eletrodos, como limpeza simples, baixo efeito de

memória, baixo custo, alta sensibilidade, boa reprodutibilidade e boa portabilidade. A aplicação desses dispositivos pode ser vista na determinação de pesticidas, herbicidas, contaminantes inorgânicos, e inúmeras espécies.

Assim, para aumentar a sensibilidade e obter limite de detecção ainda menores, é possível realizar a modificação da superfície do eletrodo de trabalho.

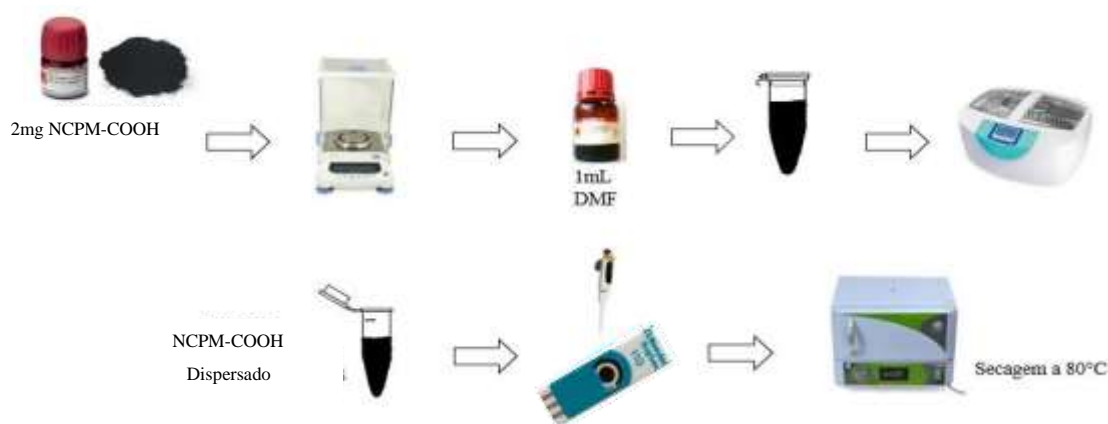
### 5.3.7. Modificação da superfície do EI com as dispersões

Em um eppendorf, foi pesado 2 mg de nanotubos de carbono funcionalizados e adicionado 1mL de DMF. Esta mistura ficou sob agitação em banho de ultrassom por aproximadamente 1h para ser dispersa.

Foram depositadas sobre a superfície dos eletrodos impressos de carbono alíquotas de 1  $\mu$ L de cada uma das dispersões anteriormente preparadas, totalizando 10  $\mu$ L. Em cada adição, o DMF foi lentamente evaporado em estufa a 80°C por cerca de 2 minutos, para só então serem adicionadas as alíquotas seguintes.

Na Figura 11 é representado um esquema com as etapas de preparação das dispersões, onde 2mg de nanotubos de carbonos carboxilados foram dispersados em 1mL de DMF, com o auxílio de um banho em ultrassom. E a modificação dos eletrodos impressos com nanomateriais carbonáceos.

*Figura 14- Esquema do preparo das dispersões e modificação dos eletrodos impressos com nanomateriais carbonáceos.*



Fonte: Autor, 2022.

### 5.3.8. Preparo da solução de protoporfirinas e ftalocianinas

Para estudo da modificação da superfície do eletrodo impresso com NCPM-COOH, no preparo das soluções de 1,0mM da protoporfirinas e ftalocianinas foram adicionados 1,0 mL de DMF P.A. a solução foi levada ao ultrassom para total dispersão por um período aproximado de 30min.

## 5.4. Equipamentos

### 5.4.1. Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas, inicialmente, com intuito de caracterizar a superfície do EI tanto na ausência quanto na presença da modificação. E, portanto, garantir que o processo de modificação, ou seja, incorporação dos mediadores (porfirina ou ftalocianinas) na matriz foram realizadas com sucesso. Além disso, as referidas medidas eletroquímicas foram também empregadas durante o processo de caracterização com foco na obtenção das figuras de mérito, como por exemplo, limite de detecção, limite de quantificação, sensibilidade.

Assim, para a obtenção dos dados, as medições eletroquímicas foram realizadas no potenciostato PalmSens4 da PalmSens. Os dados foram analisados com o software PSTrace 5.8; aquisição e tratamento de dados como pode ser observado na figura 12.

*Figura 15 - Potenciostato PalmSens4 da PalmSens utilizado durante os testes de caracterização e otimização do processo de construção do eletrodo modificado.*



Fonte: Autor, 2022.



O sistema eletroquímico utilizado foi constituído de uma célula eletroquímica com capacidade para 5,0 mL de solução tampão com entrada para o EI, um capilar com entrada de gás nitrogênio, e uma outra entrada para adição do analito por meio de pipeta automática. Como pode ser observado na Figura 13. Todas as medições foram realizadas em temperatura ambiente e com um único eletrodo para cada uma das modificações.

*Figura 16 – Fotografia333 do sistema eletroquímica em funcionamento.*



Fonte: Autor, 2022.

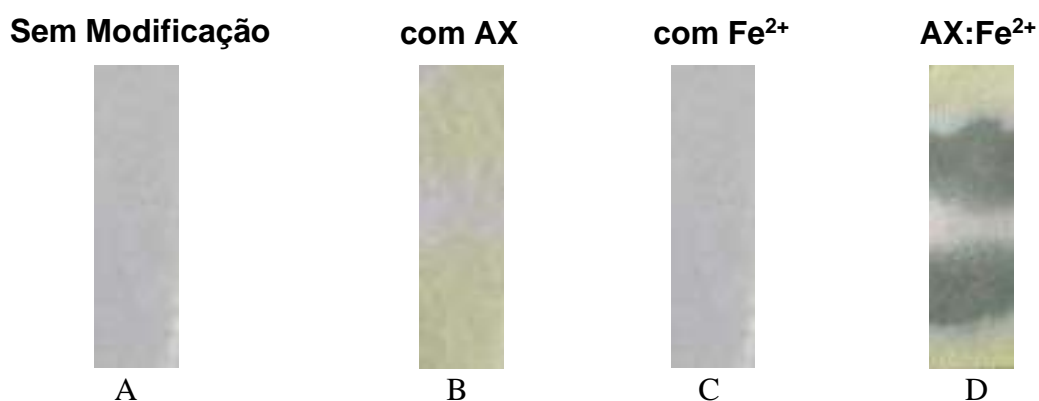
## 5. Resultados e discussão

### 5.6. Resultados - sensor de papel ( $\mu$ PADs)

O dispositivo microfluídico desenvolvido fundamenta-se na tecnologia do papel com detecção colorimétrica, ou seja, a intensidade da cor do complexo formado na zona de detecção. Sendo assim, é importante estudar a interação dos reagentes de partida como o agente complexante ácido xanturênico (AX) com o papel e o analito de interesse, a fim de eliminar possíveis interferentes.

No intuito de justificar a formação de uma nova espécie a partir da interação entre o AX e os íons ferro, alguns testes foram realizados nesse sentido. Na Figura 14 apresentada abaixo é possível verificar que o papel na ausência de modificação (A) ou na presença de íons  $Fe^{2+}$  (C), a cor predominante é a branca característica da plataforma celulósica. Além disso, quando a plataforma é modificada com AX (B), observa-se uma mudança da cor branca para amarela. Por outro lado, quando a plataforma modificada com AX entra em contato com os íons  $Fe^{2+}$ , há o surgimento de uma nova coloração esverdeada variando sua tonalidade de acordo com a área de reação indicando, provavelmente a formação de uma nova espécie  $AX:Fe^{2+}$  (D).

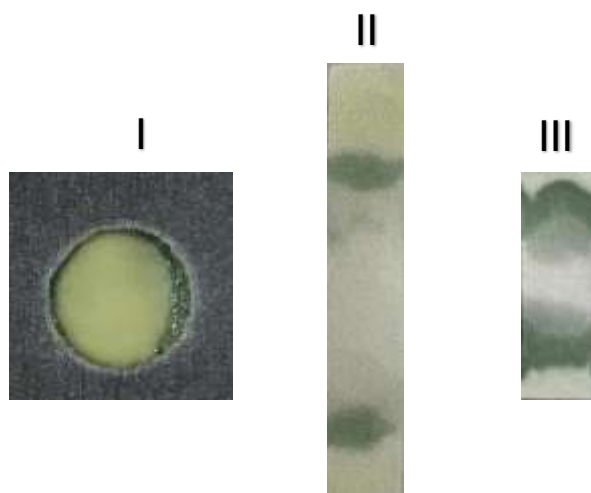
*Figura 17 - Coloração dos dispositivos de papel. A: sem modificação, B: com o ácido xanturênico, C: apenas com solução de  $Fe^{2+}$ , e D: com solução de  $Fe^{3+}$ .*



Fonte: Autor, 2022.

Notou-se na primeira análise que o complexo era formado nas extremidades da região de detecção. Com isso foi possível partir do modelo circular para o retangular, nesse segundo momento o espalhamento do fluido se comportava de certa forma que, quanto menor o comprimento do dispositivo, melhor seria a visualização da reação, como visto na Figura 18.

*Figura 18 - Modelos para área do Dispositivo Microfluídico*






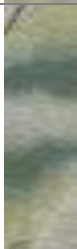














Fonte: Autor, 2022.

Em outros trabalhos, como em Musile (2015) é possível notar que há possibilidade de criar dispositivos com áreas menores e mais zonas de detecção que as utilizadas neste trabalho.

Pode-se observar que a concentração do  $\text{Fe}^{2+}$ , como descrito na Tabela 4, está diretamente relacionada com a formação do complexo. Isso pode ser demonstrado pela intensidade do verde na zona de reação (zona de detecção ou formação do complexo). Também pode ser visto que o papel afeta a formação do complexo, a força de tingimento do complexo é o parâmetro que caracteriza esta afirmação.

Tabela 4 - Variação da concentração de  $Fe^{2+}$  na formação do complexo. Papéis utilizados: quantitativo, qualitativo e cromatográfico.

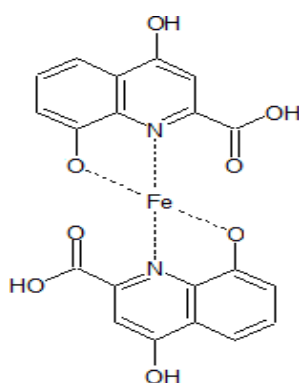
Variação de $[Fe^{2+}]/mol\ L^{-1}$	Papel Quantitativo	Papel Qualitativo	Papel Cromatográfico
$3,0 \times 10^{-2}$			
$1,0 \times 10^{-2}$			
$5,0 \times 10^{-3}$			
$2,5 \times 10^{-3}$			
$1,25 \times 10^{-3}$			
$8,0 \times 10^{-4}$			



Fonte: Autor, 2022.

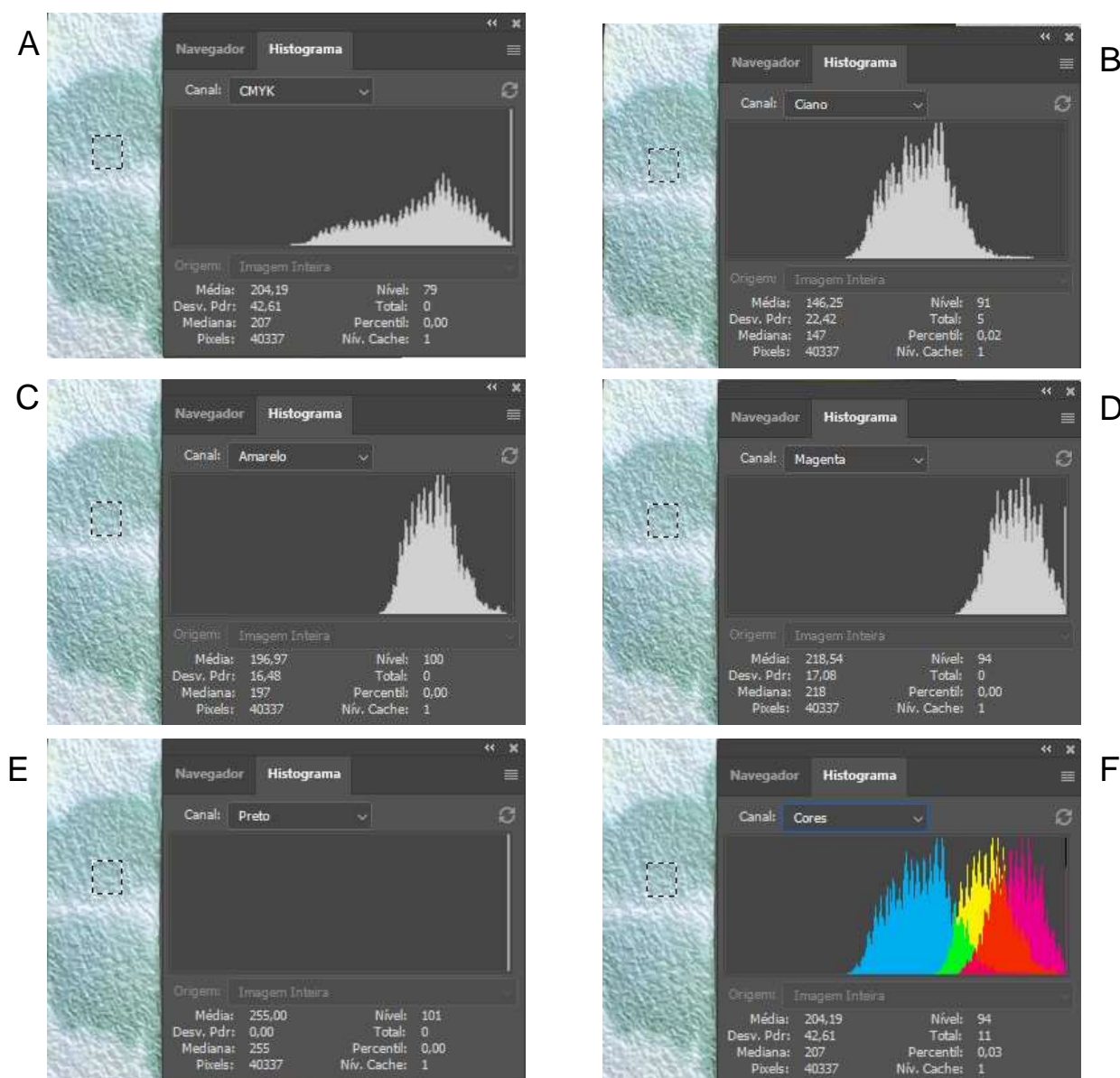
A estequiometria do complexo foi determinado por Costa 2012, a Figura 19 mostra a estrutura do quelato formado a partir do AX com  $\text{Fe}^{2+}$ , indicando sua estequiometria de 2:1.

*Figura 19 - Estrutura do quelato do ácido xanturênico com ferro.*



Fonte: Autor, 2022.

Figura 20 -Histogramas das diferentes cores para a mesma região do dispositivo.



Fonte: Autor, 2022.

Com a utilização do programa Adobe Photoshop 2022, foi possível obter para um único ponto valores referentes à variação da coloração, que, por conseguinte, obteve-se como resposta a essa intensidade de cor uma média numérica (intensidade), que foi a base para o estudo do sensor. Na (Figura 17 A-F), foi possível analisar os diferentes histogramas com os valores da média, desvio padrão, pixels, etc, para as cores CIANO, MAGENTA e AMARELO. As cores CMYK e PRETO não fizeram parte do estudo, pois os valores médios das

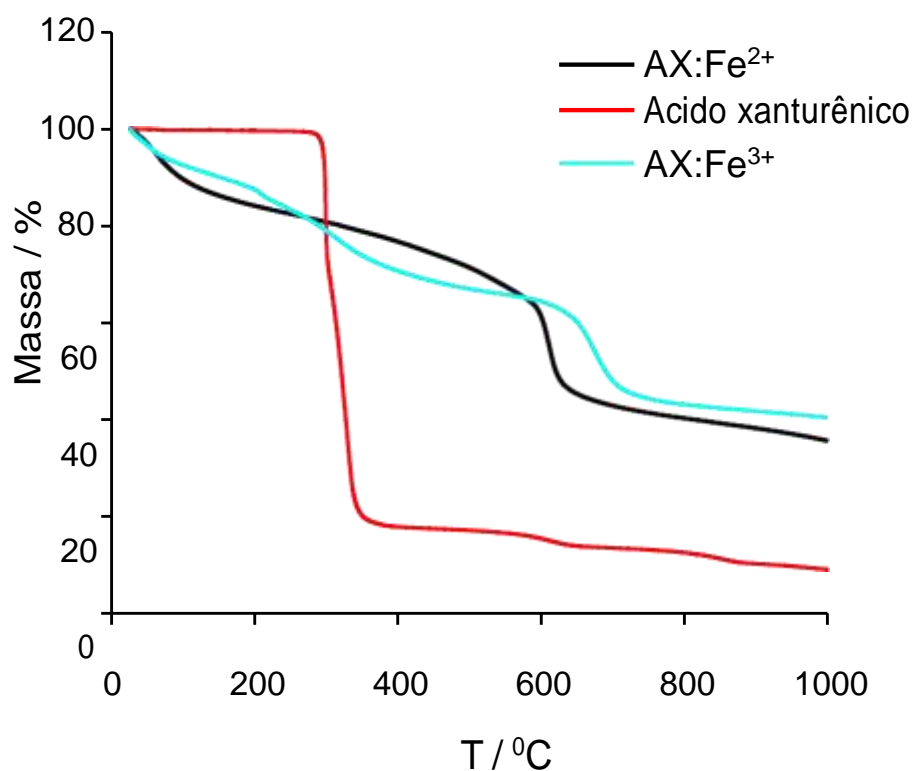
intensidades da coloração não sofreram alterações significativas quanto a variável da concentração.

#### 5.6.1. Análise termogravimétrica

Análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura (em uma atmosfera controlada). A amostra pode ser aquecida, a uma velocidade selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura constante (modo isotérmico). Essa técnica identifica mudanças de peso relacionado com volatilização de componentes de amostra, decomposição, reações redox, ou outras mudanças. Ao sofrer degradação, o material perde massa sob a forma de produtos voláteis e o sensor registra essa perda de massa. O resultado da análise, em geral, é expresso sob a forma de um gráfico cuja abscissa contém os registros de temperatura e a ordenada, o percentual de massa perdida ou ganho.

Na análise termogravimétrica, Figura 21, os complexos formados apresentaram maior estabilidade quando comparado com o ácido xanturênico, isso se deve a forte ligação entre o ligante e metal. De acordo com a perda das massas as seguintes temperaturas 650 °C e 730 °C foram obtidas para o complexo de AX:Fe<sup>2+</sup> e AX:Fe<sup>3+</sup>, respectivamente. Enquanto o AX apresentou apenas um estágio de perda de massa durante a mudança de temperatura de 250 °C para 400° C, por conta da decomposição de suas moléculas, indicando também a pureza do ácido xanturênico durante a análise. A Tabela 5 mostra as fases de perda de massa dos complexos e AX.

Figura 21 - Análise termogravimétrica dos complexos AX:Fe<sup>2+</sup>, AX:Fe<sup>3+</sup> e do Ácido Xanturênico.



Fonte: Autor, 2022.

Tabela 5 - Estágios de perda de massa dos complexos e do AX.

	Fe <sup>2+</sup> :AX	Fe <sup>3+</sup> :AX	AX
<b>Estágios</b>	<b>I</b>	<b>I</b>	<b>I</b>
<b>Início (°C)</b>	30	30	250
<b>Fim (°C)</b>	650	400	400
<b>Perda de massa (mg)</b>	4,8	2,2	9,0
<b>Massa (%)</b>	75	34	90

Fonte: Autor, 2022.



### 5.6.2. Determinação da Curva Analítica

Para obter uma resposta que forneça informações acerca da quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  nas amostras reais, adotou-se a relação da intensidade da coloração formada pelo complexo, influenciado pelas concentrações de ferro e de AX.

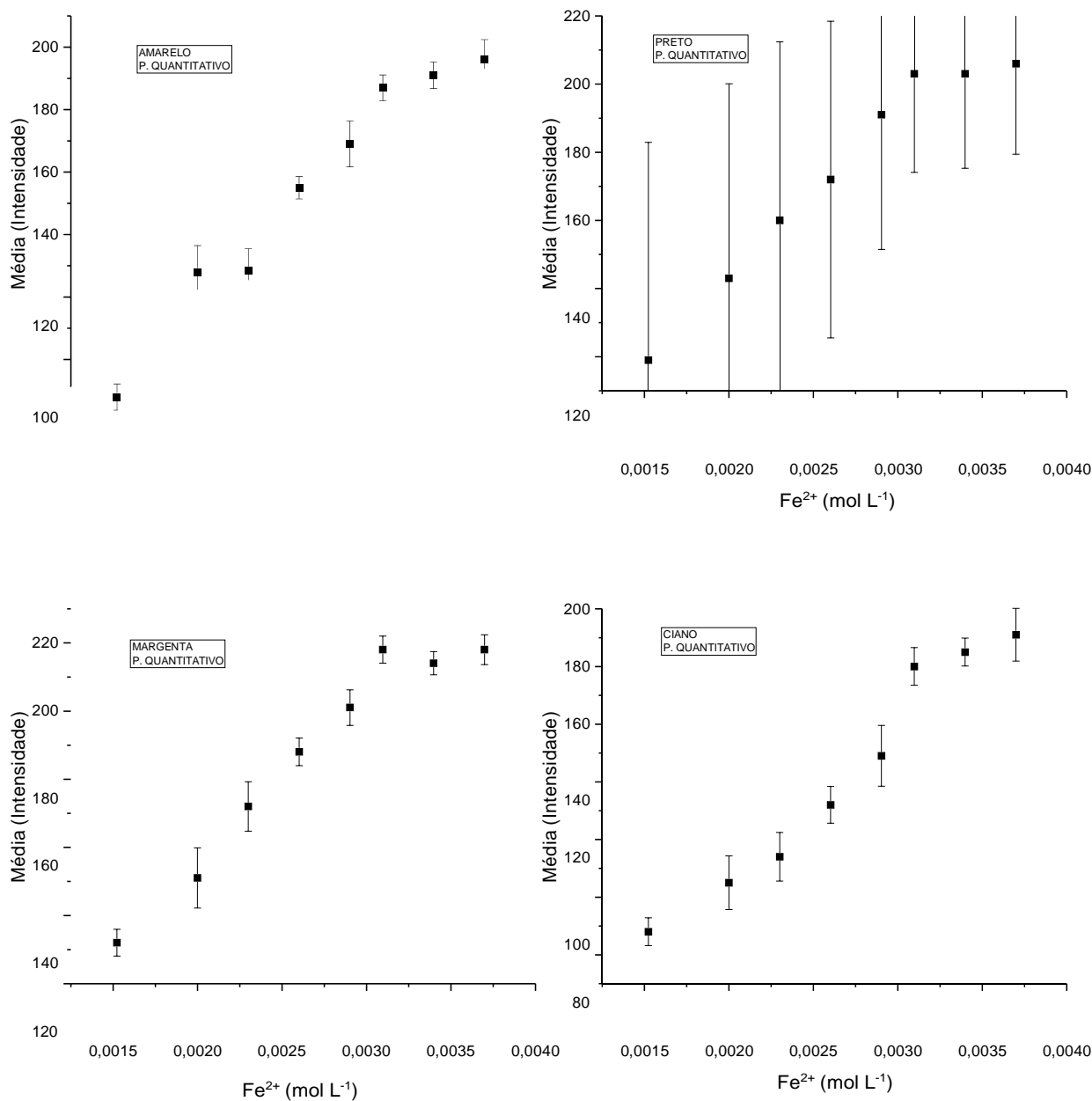
Para estas análises foram utilizados os papéis quantitativo, qualitativo e cromatográfico, pôde-se investigar qual papel possui melhor resposta para o sistema proposto.

#### 5.6.2.1. Utilização do papel quantitativo vs. Concentração de $\text{Fe}^{2+}$

Na Figura 22, utilizando o papel quantitativo, é possível visualizar um comportamento linear para as quatro cores analisadas à medida que a concentração de ferro no papel aumenta. Também se observou que a cor PRETO apresentou o pior desvio padrão, indicando que esta cor obteve a pior repetibilidade.

Esses resultados mostram que o estudo analítico depende da cor utilizada como forma de detecção, tornando-o uma plataforma capaz de obter dados

**Figura 22** - Estudo da variação da concentração de  $Fe^{2+}$ , por meio das cores CIANO, MAGENTA, AMARELO e PRETO, para o papel quantitativo.



Fonte: Autor, 2022.

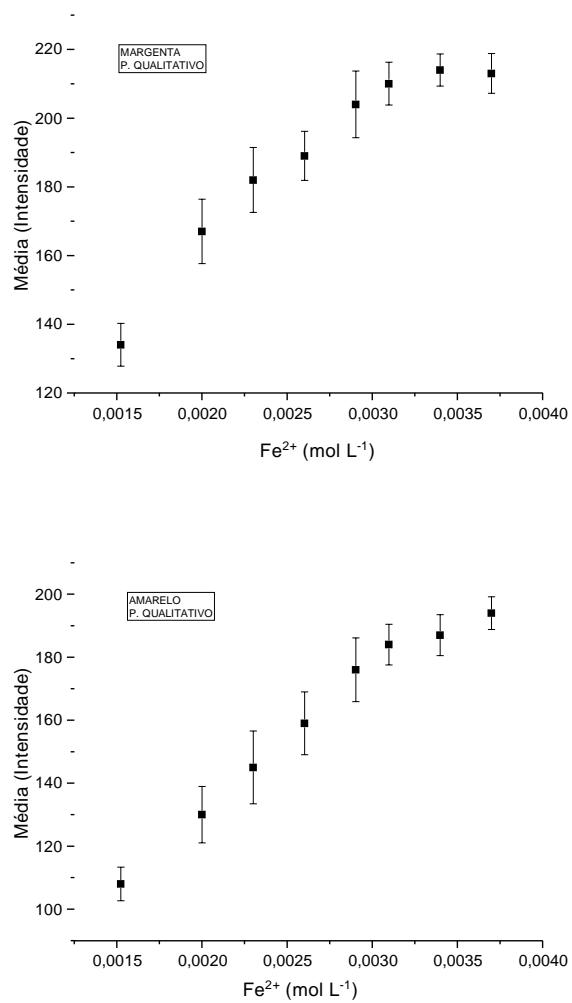
#### 5.6.2.2. Utilização do papel qualitativo vs. Concentração de $Fe^{2+}$

A Figura 20 mostra os resultados referentes à utilização do papel qualitativo como plataforma para o dispositivo. O comportamento linear do sistema com a variação de ferro no papel indica que sua utilização é limitada

pela cor que representa melhor o sistema. Dentre as cores analisadas nesse dispositivo a cor PRETA não apresentou variação nos valores de intensidade média, e não fizeram parte das análises. De forma geral, as três cores analisadas apresentaram resultados insatisfatórios no desvio padrão.

As quatro cores utilizadas nesse trabalho apresentam intensidade de resposta diferente, mostrando dessa forma que sua escolha depende apenas da resposta requerida.

Figura 23 - Estudo da variação da concentração de  $Fe^{2+}$ , por meio das cores CIANO, MAGENTA e AMARELO, para o papel qualitativo.

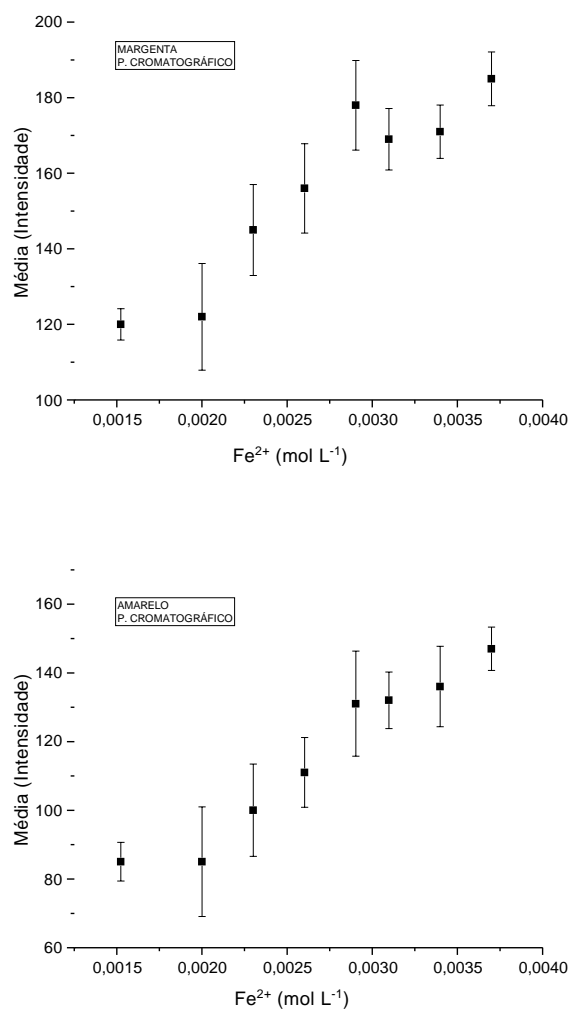


Fonte: Autor, 2022.

### 5.6.2.3. Utilização do papel cromatográfico vs. Concentração de $\text{Fe}^{2+}$

A Figura 21 apresenta os resultados referentes a variação da concentração de ferro (II) utilizando papel cromatográfico.

Figura 24 - Estudo da variação da concentração de  $Fe^{2+}$ , por meio das cores CIANO, MAGENTA e AMARELO, para o papel cromatográfico.



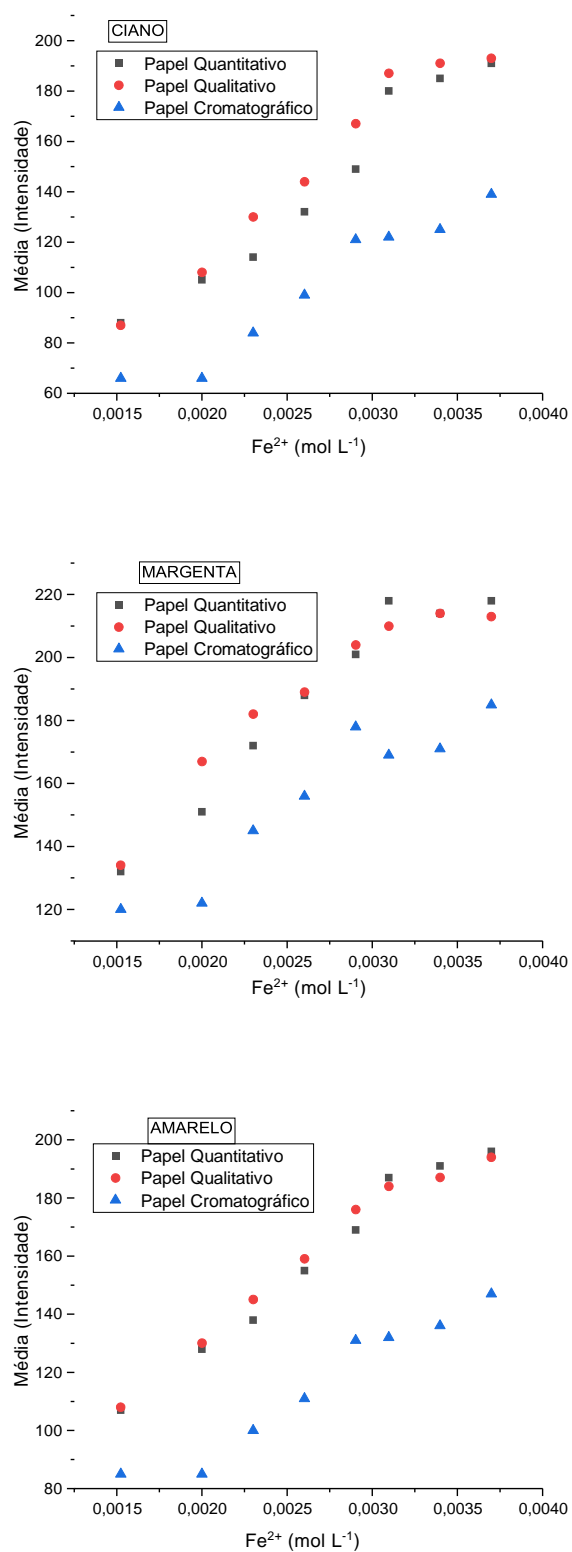
Fonte: Autor, 2022.

De acordo com a Figura 21, percebe-se um comportamento linear, no entanto, não apresentou uma boa repetibilidade e a cor PRETA, assim no papel qualitativo, não pôde ser detectada nas concentrações utilizadas nessas análises.

#### 5.6.2.4. Comparação dos três dispositivos vs. Concentração de $\text{Fe}^{2+}$

A Figura 25 apresenta a comparação entre os três sensores de papel nas diferentes cores variando a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , onde percebe-se dessa forma, a determinação das figuras de mérito a partir do comportamento linear.

Figura 25 - Estudo da variação da concentração de  $Fe^{2+}$ , por meio das cores CIANO, MAGENTA, AMARELO e PRETO, para os papéis quantitativo, qualitativo e cromatográfico.



Fonte: Autor, 2022.



A Tabela 6 apresenta os resultados referentes aos limites de detecção, quantificação e o coeficiente de correlação linear, obtidos a partir da Figura 20, utilizando os três tipos de papéis, por meio das diferentes cores. Esses resultados indicam qual dos papéis apresentou melhor resposta para o sistema proposto.

*Tabela 6 - Comparação dos três dispositivos vs. Concentração de Fe<sup>2+</sup>.*

Varição da [Fe <sup>2+</sup> ]	Papel Quantitativo	Papel Qualitativo	Papel Cromatográfico
<b>CIANO</b>			
<b>LD</b>	5,92x10 <sup>-5</sup> M	4,34x10 <sup>-5</sup> M	3,00x10 <sup>-5</sup> M
<b>LQ</b>	1,97x10 <sup>-4</sup> M	1,45x10 <sup>-4</sup> M	1,00x10 <sup>-4</sup> M
<b>r</b>	0,988	0,982	0,970
<b>MAGENTA</b>			
<b>LD</b>	6,79x10 <sup>-5</sup> M	8,78x10 <sup>-5</sup> M	8,88x10 <sup>-5</sup> M
<b>LQ</b>	2,26x10 <sup>-4</sup> M	2,93x10 <sup>-4</sup> M	2,96x10 <sup>-4</sup> M
<b>r</b>	0,968	0,955	0,946
<b>AMARELO</b>			
<b>LD</b>	3,46x10 <sup>-5</sup> M	2,84x10 <sup>-5</sup> M	1,87x10 <sup>-5</sup> M
<b>LQ</b>	1,15x10 <sup>-4</sup> M	9,46x10 <sup>-5</sup> M	6,25x10 <sup>-5</sup> M
<b>r</b>	0,988	0,985	0,972

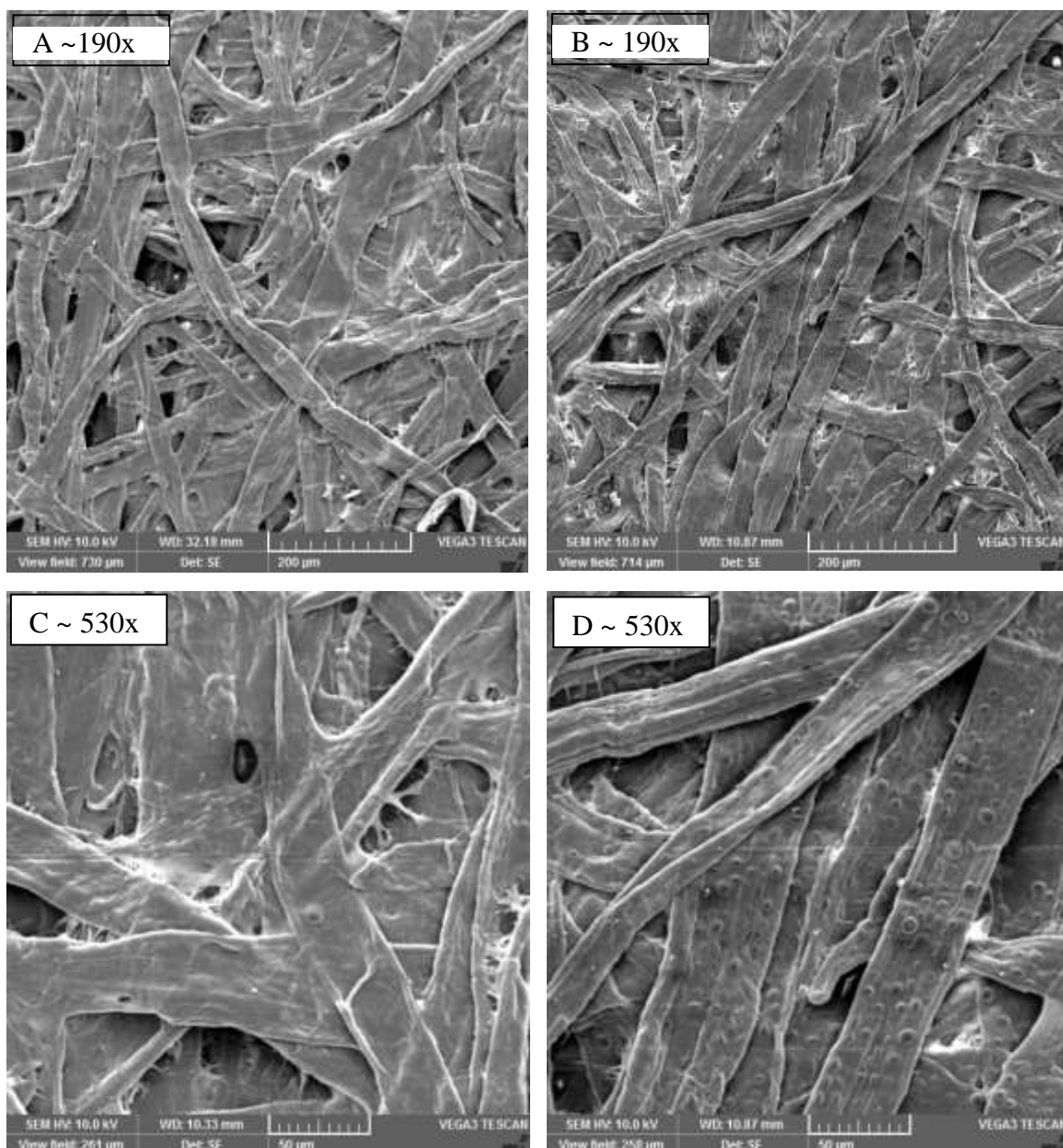
Fonte: Autor, 2022.

Os resultados obtidos a partir da Figura 20 e Tabela 6 indicam que o papel qualitativo apresentou resultado menos satisfatórios para todas as cores empregadas, além de não ter sido possível detectar o complexo por meio da cor PRETA na faixa de concentração estudada. Contudo, ao se utilizar os papéis quantitativo e cromatográfico os valores de LD, LQ e r obtidos foram melhores, indicando ser mais vantajoso para a elaboração do dispositivo.

### 5.6.2.5. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Para verificar a morfologia das plataformas e suas respectivas superfícies da superfície dos dispositivos microfluídicos, foram feitas observações por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A inspeção cuidadosa das fotomicrografias pode revelar detalhes específicos relevantes, como, por exemplo, procedimentos de preparação do sensor ou diferenças no processamento ou componentes específicos, bem como suas respectivas alterações antes e após o processo reacional entre o agente complexante AX e a íons  $\text{Fe}^{2+}$ .

*Figura 26 - Imagens de MEV do papel antes (A) e depois (B) de coberto com o complexo  $\text{AX:Fe}^{2+}$*



Na Figura 26 observamos as fibras de celulose com larguras entre 40-70  $\mu\text{m}$  antes (A e C) e após (B e D) o processo reacional com o complexo de ácido xanturênico e íons ferro. Nas imagens C e D com um aumento 530x, (WD:10,33mm, SEM HV: 10,0kV e Detector SE) é possível verificar, que o papel adquire novos aspectos morfológicos quando a celulose é submetida ao processo reacional (D) entre o AX e íons  $\text{Fe}^{2+}$ . Portanto, evidenciamos provavelmente o surgimento de uma nova espécie, a formação do complexo AX- $\text{Fe}^{2+}$ , sendo corroborado com os dados de UV-vis e termogravimétricos.

### 5.7. O sensor impresso.

Inicialmente, para garantir êxito no processo final de desenvolvimento da fase sensora dos dispositivos impressos, alguns ensaios foram realizados para verificar a eletroatividade da superfície eletródica, evitando, portanto, adsorções indesejáveis, passivação e falso positivo durante a obtenção dos sinais eletroquímicos frente a detecção dos pesticidas selecionados.

Neste sentido, os Els diferentemente dos eletrodos convencionais não foram polidos mecanicamente, procedimento realizado nos eletrodos convencionais, que há necessidade de uso de alumina e lavagem com água destilada e/ou etanol por 5 minutos em banho de ultrassom, para remover possíveis partículas de alumina adsorvidas na superfície do eletrodo, uma vez que os eletrodos são descartáveis.

Após o processo de seleção do lote (E0023563 DRP-110) dos eletrodos impressos e da técnica eletroquímica, a superfície do EI foi submetida a uma varredura de potencial no sentido anódico (sentido de oxidação) com potencial inicial ( $E_i$ ) de -0,5 V e potencial de inversão de ( $E_{\lambda}$ ) 0,5 V vs. Ag (0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ), em solução ferricianeto de potássio e ferrocianeto de potássio 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  (pH 7,0) como sonda eletroquímica e velocidade de varredura de potencial ( $\nu$ ) de 0,05 V  $\text{s}^{-1}$ .

Assim, para verificar se todas as etapas do processo de modificação foram realizadas com sucesso, foi lançado mão da técnica eletroquímica, especificamente a voltametria cíclica com intuito de realizar um diagnóstico da fase sensora obtida, e, portanto, mapear o comportamento eletroquímico do pesticida carbedanzim.

### 5.7.1. Caracterização Eletroquímica

A seleção e o uso dos nanomateriais implicam no êxito da fase sensora. Neste cenário, os seletivos mediadores escolhidos têm seu papel na criação de ligações específicas, promovendo ligações em posições estratégicas para a interação com a espécie alvo (LIMA, 2008).

Para garantir um aumento de área superficial específica e o não lixiviamento dos componentes formadores da fase sensora, optou-se pelo uso de NCPM funcionalizados com grupos carboxílicos. Além disso, os nanotubos de carbono podem melhorar o transporte de elétrons entre a superfície do EI, conseqüentemente, aumentar a sensibilidade e estabilidade da fase sensora responsável pela detecção do pesticida (WANG et al., 2020)

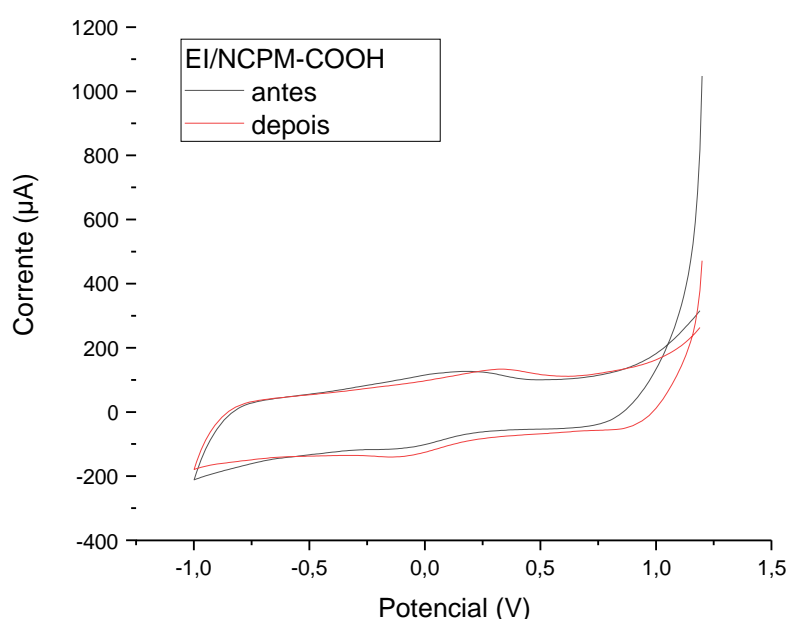
Uma das razões para escolha desses nanomateriais, centra-se (i) na melhora da condutividade da interface, contribuindo, portanto, com transferência de carga entre o eletrodo e o analito alvo como pode ser verificado em vários artigos reportados recentemente na literatura (TIANTIAN et al., 2021; NATHA et al., 2021; SILVA et al., 2019); (ii) tentativa de evitar a passivação gradual dos produtos eletrogerados durante o processo de oxidação e/ou redução dos pesticidas selecionados para fins de estudo dessa dissertação (GENGGI et al., 202; XIAOJING et al., 2020; MOJTABA et al., 2019; YONG-MEI et al., 2017); (iii) versatilidade na perspectiva de criar sítios alternativos para ancorar outras espécies capazes de contribuir termodinamicamente e cineticamente, ou seja, promovendo ganhos de potenciais de oxidação e/ou redução, contribuindo para seletividade do processo analítico, conseqüentemente aumentando a sensibilidade, sendo este último fundamental para evitar o efeito de matriz promovido por interferentes presentes (UMAY et al., 2021; HOSSEIN et al., 2020; BARD et al., 2001).

### 5.7.2. Carbendazim (CBZ)

Neste sentido, foram verificadas as propriedades eletroquímicas do EI/NCPM-COOH na ausência e presença da carbendazim. Optou-se,

inicialmente, por realizar uma varredura de potencial no sentido catódico (sentido de redução) com potencial inicial ( $E_i$ ) de 1,2 V vs. Ag e potencial de inversão de ( $E_\lambda$ ) -1,0 V vs. Ag ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), em solução tampão acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 3,0) e velocidade de varredura de potencial ( $v$ ) de  $0,05 \text{ V s}^{-1}$  como pode ser observado na figura 24.

*Figura 27 - Voltamogramas cíclicos obtidos na primeira varredura de potencial para um SPE/MWCNT-COOH antes e a após adição de Carbendazim,  $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ .  $E_i = 1,2 \text{ V}$  e  $E_\lambda = -1,0 \text{ V}$  vs. Ag, varredura de potencial no sentido catódico. Condições empregadas: solução tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 3,0.*



Fonte: Autor, 2022.

Após a adição de nanotubos de carbono funcionalizados a eletropolimerização na superfície do EI, foi verificada através da técnica de voltametria cíclica, revelando que o eletrodo EI/NCPPM-COOH apresenta um melhor perfil do sinal da sonda eletroquímica.

Na funcionalização da interface do eletrodo foram selecionados complexos metálicos porfirínicos (Zn, Co, Fe) e fitalcioanínicos (Co, Sn, Cu, Fe) para compor a formação final da interface do eletrodo impresso (fase sensora).

Após obtenção do voltamograma cíclico típico de redução e oxidação da sonda apresentou alta atividade eletroquímica indicando as qualidades

esperadas do Eis (BARD et al., 2001), a superfície foi utilizada para o desenvolvimento das próximas etapas relacionadas a modificação estratégica tanto com uso de materiais nanoestruturados quanto de filmes à base de protoporfirinas e ftalocianinas, de acordo com as tabelas 7 e 8.

*Tabela 7 - Imobilização das protoporfirinas.*

<b>Protoporfirinas</b>	<b>SPE/MWCNT-COOH</b>
Protoporfirina IX de Zinco (II)	SPE/MWCNT-COOH/Pr-Zn
Cloreto de cobalto protoporfirina IX	SPE/MWCNT-COOH/Pr-Co
Ferro cloroprotoporfirina IX (III)	SPE/MWCNT-COOH/Pr-Fe

Fonte: Autor, 2022.

*Tabela 8 - Imobilização das ftalocianinas.*

<b>Ftalocianinas</b>	<b>SPE/MWCNT-COOH</b>
Ftalocianina de Cobalto (II)	SPE/MWCNT-COOH/Ft-Co
Dicloreto de ftalocianina de estanho (IV)	SPE/MWCNT-COOH/Ft-Sn
Cobre (II) ftalocianina	SPE/MWCNT-COOH/Ft-Cu
Ferro (II) ftalocianina	SPE/MWCNT-COOH/Ft-Fe

Fonte: Autor, 2022.

Com a superfície já preparada inicialmente foram adicionados os mediadores (ftalocianinas e protoporfirinas) em alíquotas de 1  $\mu\text{L}$ , totalizando 10  $\mu\text{L}$  ao final de cada modificação. A adição em pequenas alíquotas se mostrou mais eficiente na fixação do material na superfície do eletrodo de trabalho. Para cada alíquota o eletrodo foi colocado em estufa a 80°C por cerca de 2 minutos, causando a evaporação do DMF. Como representado na figura 28 as etapas de elaboração das modificações.

*Figura 28 - Esquema do preparo das dispersões e modificação dos eletrodos impressos com nanomateriais carbonáceos.*



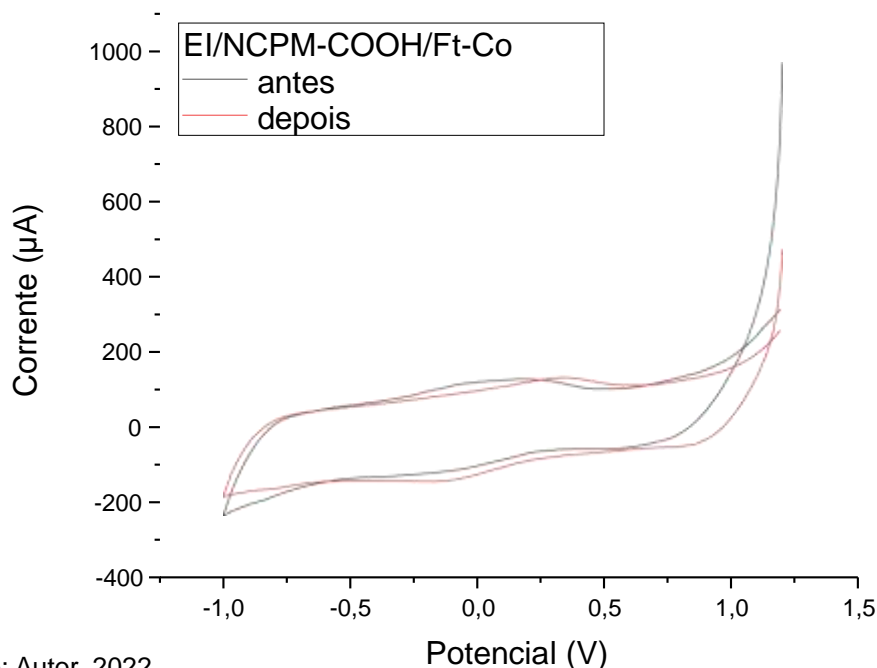
Os eletrodos modificados foram imersos em solução tampão acético pH 3,0. O voltamograma de varredura cíclica fora realizado na ausência e na presença do analito (100  $\mu$ L), com cinco varreduras na velocidade de 50mV/s.

*Figura 29- Esquema de imobilização de APT na superfície de SPE/MWCNT-COOH.*



Fonte: Autor, 2022.

Figura 30 - Voltamogramas cíclicos obtidos na primeira varredura de potencial para um SPE/MWCNT-COOH/Ft-Co antes e a após adição de Carbendazim,  $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ .  $E_i = 1,2 \text{ V}$  e  $E_\lambda = -1,0 \text{ V}$  vs. Ag, varredura de potencial no sentido catódico. Condições empregadas: solução tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 3,0.



Fonte: Autor, 2022.

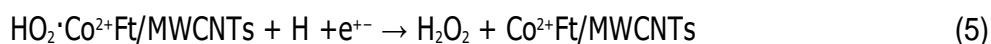
A partir da Figura 30, no eletrodo EI/COOH/Ft-Co na ausência de modificação, observa-se um pico de redução de  $\sim E_{\text{red}} = -0,14 \text{ V}$  vs. Ag, em tampão acetato (pH 3,0), que pode estar relacionado à redução do cobalto da ftalocianina.

Na varredura inversa de -1,0 a 1,2 V vs. Ag, sentido anódico (oxidação) observa-se a formação de um pico de oxidação em  $\sim E_{\text{ox}} = 0,10 \text{ V}$  vs. Ag em tampão acetato (pH 3,0) que pode estar relacionado a eletrooxidação do cobalto reduzido.

Esta redução eletroquímica de Ft-Co contribui para a formação de um par redox, devido, possivelmente, à redução e oxidação de um elétron tal mecanismo já foi proposto anteriormente por outros pesquisadores (WANG et al., 2020; LIMA et al., 2008).

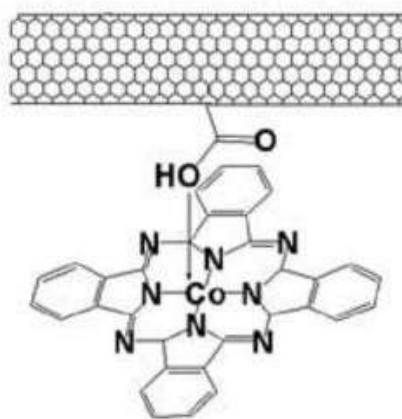
Tomando as implicações demonstradas por Kruusenberg et al (2009) e Sehlotho e Nyokong (2006), o processo da redução de oxigênio catalisada por MWCNTs e ftalocianina de metal, segue como descrito nas equações abaixo:





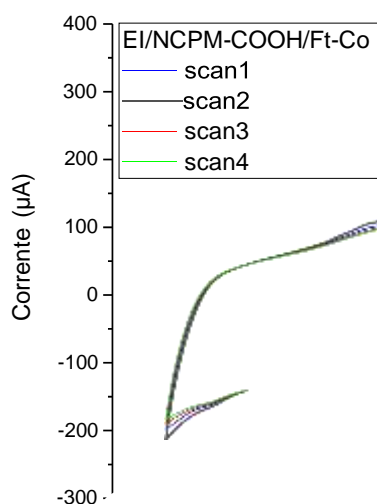
A redução de oxigênio catalisada pela MWCNT/Ft-Co inicia a partir da redução de  $\text{Co}^{2+} + \text{Ft} / \text{MWCNTs}$  e formação de  $\text{O}_2 \cdot \text{Co}^{2+} + \text{Ft} / \text{MWCNTs}$ ; em seguida é reduzido. Caracterizando uma excelente atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio.

*Figura 31 - Interação entre o núcleo metálico da ftalocianina de cobalto e o grupo carboxílico nanotubo funcionalizado.*



Fonte Santos, 2012 (adaptado)

Figura 32 - Voltamogramas cíclicos obtidos para 4 varreduras de potencial para um EI/NCPM-COOH/Ft-Co antes e após adição de Carbendazim,  $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ .  $E_i = 1,2 \text{ V}$  e  $E_\lambda = -1,0 \text{ V}$  vs. Ag, varredura de potencial no sentido catódico. Condições empregadas: solução tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 3,0.



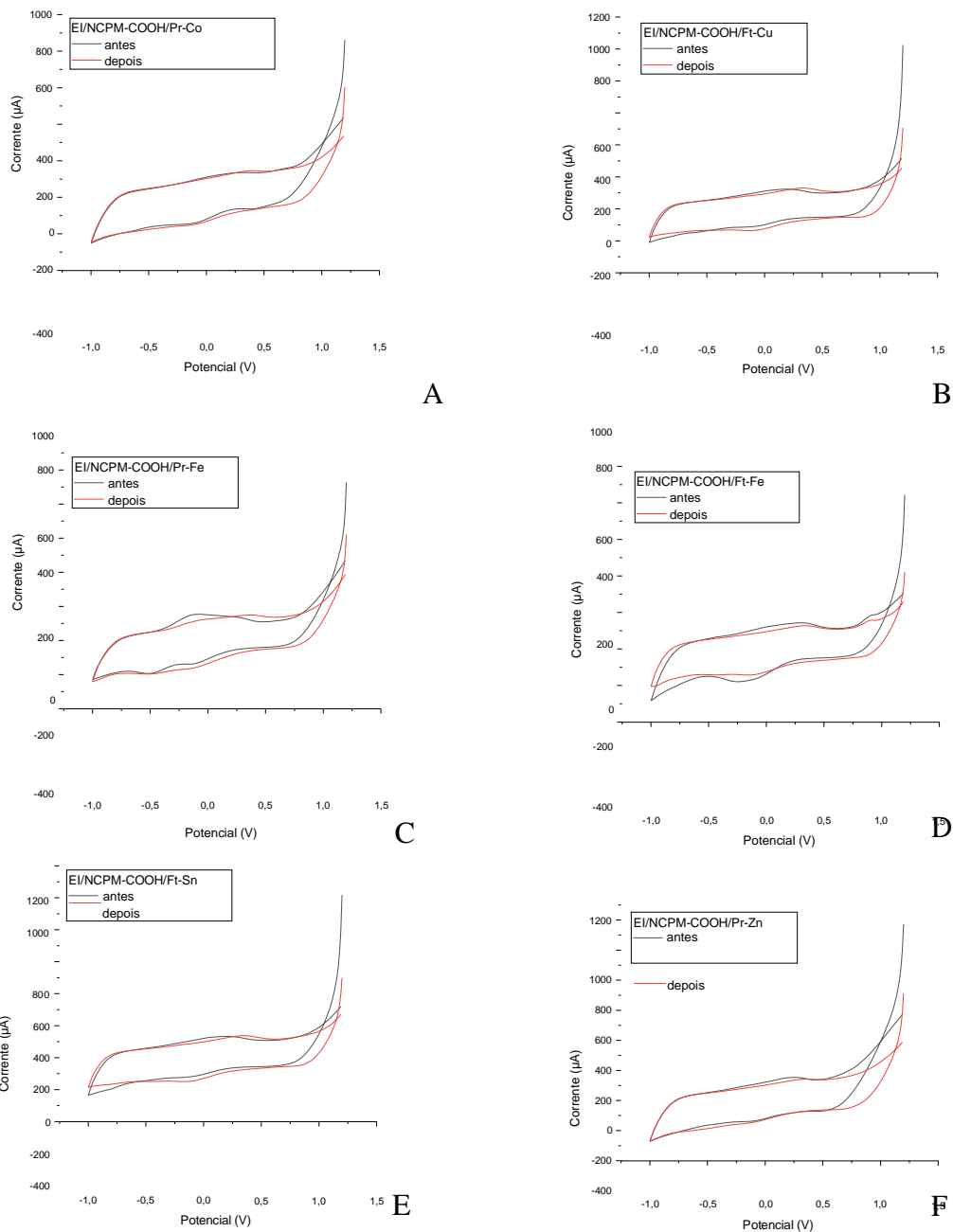
Fonte: Autor, 2022.

É possível verificar também que durante as quatro (4) primeiras varreduras de potencial (scan 1 a 4, Figura 32), que a corrente de pico de redução e oxidação do par redox relacionada ao processo de eletroquímico, não tende a diminuir à medida que se aumenta o quantitativo de varreduras de potencial, justificando ainda mais que o processo deve ser reversível e demonstrando uma estabilização da interface desenvolvida do EI/NCPM-COOH/Ft-Co.

Além disso, na presença da carbedazim o dispositivo EI/NCPM-COOH/Ft-Co apresentou, figura 30 um aumento de corrente, tanto no sentido catódico quanto anódico, nos potenciais de  $\sim E_{\text{red}} = -0,14 \text{ V}$  e  $\sim E_{\text{ox}} = 0,10 \text{ V}$  vs. Ag, em tampão acetato (pH 3,0), respectivamente. Esse aumento pode estar relacionado a etapa química catalítica entre a espécie do  $\text{R-Co}^{+2}$  eletrogerada e o Carbedazim. Essa interação faz com que mais espécie do cobalto reduzido seja gerado quimicamente e, portanto, um aumento de corrente proveniente de sua eletrooxidação e regeneração do mediador.

Ainda para o carbendazim, foram analisados os voltamogramas cíclicos nas modificações representadas nos gráficos A,B,C,D e F.

Figura 333 - Voltamogramas cíclicos obtidos na primeira varredura de potencial antes e a após adição de Carbendazim,  $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ .  $E_i = 1,2 \text{ V}$  e  $E_\lambda = -1,0 \text{ V}$  vs. Ag, varredura de potencial no sentido catódico. Condições empregadas: solução tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 3,0



Fonte: Autor, 2022.

Os gráficos A, D e F, na figura 34, não apresentaram aumento de corrente, bem como deslocamento de potencial, no entanto é importante ressaltar que o não aparecimento de picos de oxirredução estão, possivelmente, relacionadas as condições empregadas na obtenção dos voltamogramas. A variação do pH na solução tampão, bem como a diminuição na velocidade de varredura pode

revelar novos caminhos a serem seguidos. As modificações nos gráficos B, C e

E apresentaram comportamento semelhante ao EI/NCPM-COOH/Ft-Co e foram parte da continuidade dos estudos, a fim de selecionar a melhor modificação.

## 6. Conclusões

As conclusões serão apresentadas em duas partes, a primeira para o sensor impresso; e a segunda para o sensor de papel.

Para a primeira, os resultados demonstraram que as modificações na interfase do SPE com nanotubos de carbono de paredes múltiplas, foi incorporada com sucesso, obtendo picos de correntes em diferentes espécies analisadas. As modificações com os mediadores, em companhia dos nanotubos de carbonos, modificado com nanomateriais de carboxilado se mostraram promissoras na identificação de carbendazim.

No entanto, é necessário mais estudo nas modificações afim de se obter melhores pico da corrente, e variação do potencial. Em especial EI/NCPM-COOH/Pr-Fe.

Para o sensor de papel, temos que, a partir, da análise propostas, pôde-se observar a formação do complexo. Com estequiometria do complexo formado entre AX:Fe<sup>2+</sup> na relação de 2:1 mols de AX e Fe<sup>2+</sup>.

Nas análises pôde-se observar que o tipo de papel utilizado para a fabricação do sensor químico influencia na determinação do Fe<sup>2+</sup>, com variações na média da intensidade das cores analisadas para os três papéis.

Diante dos resultados apresentados o melhor valor de LD foi de  $3,00 \times 10^{-5} \text{M}$  para o papel cromatográfico utilizando a cor CIANO, enquanto o melhor valor de LQ foi de  $1,00 \times 10^{-4} \text{M}$  também para o papel cromatográfico na cor CIANO. Valores bem próximos do encontrado para o papel quantitativo, quando analisada na cor AMARELA; LD  $3,46 \times 10^{-5} \text{M}$  e de LQ foi de  $1,15 \times 10^{-4} \text{M}$ . No entanto, o papel quantitativo na cor AMARELA apresentou melhor valor de r.

## 7. Referências

United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2019). World Population Prospects 2019: Highlights. ST/ESA/SER.A/423.

Max Roser, Hannah Ritchie and Esteban Ortiz-Ospina (2020) - "World Population Growth". Published online at OurWorldInData.org. <https://ourworldindata.org/world-population-growth>. acessado em abril de 2021.

BUCHTEL, Karl Heinz. Chemistry of pesticides. Wiley, 1983.

A. D. Tripathi, R. Mishra, K. K. Maurya, R. B. Singh, D. W. Wilson, Chapter 1 - Estimates for World Population and Global Food Availability for Global Health, Editor(s): R. B. Singh, R. R. Watson, T. Takahashi, The Role of Functional Food Security in Global Health, Academic Press, 3-24 (2019) 9780128131480, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813148-0.00001-3>.

BRASIL, CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 18 mar. 2005. p.58-63. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 25 mar. 2022.

NASCIMENTO, Ronaldo F. et al. ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. p.13-16. Disponível em:<[https://www.researchgate.net/publication/270272604\\_Adsorcao\\_aspectos\\_teoricos\\_e\\_aplicacoes\\_ambientais](https://www.researchgate.net/publication/270272604_Adsorcao_aspectos_teoricos_e_aplicacoes_ambientais)>. Acesso em: 26 mar. 2022.

Bo Peng, Guorong Chen, Kai Li, Min Zhou, Ji Zhang, Shengguo Zhao, Dispersive liquid-liquid microextraction coupled with digital image colorimetric analysis for

detection of total iron in water and food samples, *Food Chemistry*, Volume 230, 2017,  
Pages 667-672, ISSN 0308-8146,  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.03.099>.

Chunhua Li, Li Zhu, Weixia Yang, Xie He, Haiping Zhao, Wenzhi Tang, Tianli Yue, Zhonghong Li, Post-functionalized Al-based metal-organic frameworks for fluorescent detection of total iron in food matrix, *Journal of Food Composition and Analysis*, Volume 86, 2020, 103352, ISSN 0889-1575,  
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.103352>.

ALOIZOU, Athina-Maria et al. Pesticides, cognitive functions and dementia: A review. *Toxicology Letters*, 2020.

LIU, Mei et al. Aptasensors for pesticide detection. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 130, p. 174-184, 2019.

NOYROD, Peeyanun et al. The simultaneous determination of isoproturon and carbendazim pesticides by single drop analysis using a graphene-based electrochemical sensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 719, p. 54-59, 2014.

WENG, Rui et al. Multi-residue analysis of 126 pesticides in chicken muscle by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Food chemistry*, v. 309, p. 125503, 2020.

SHUANG, Yazhou; ZHANG, Tianci; LI, Laisheng. Preparation of a stilbene diamido-bridged bis ( $\beta$ -cyclodextrin)-bonded chiral stationary phase for enantioseparations of drugs and pesticides by high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1614, p. 460702, 2020.

DIUZHEVA, Alina et al. Simultaneous determination of three carbamate pesticides using vortex-assisted liquid-liquid microextraction combined with HPLC-amperometric detection. *Microchemical Journal*, v. 150, p. 104071, 2019.



TIMOFEEVA, Irina et al. On-line in-syringe sugaring-out liquid-liquid extraction coupled with HPLC-MS/MS for the determination of pesticides in fruit and berry juices. *Talanta*, v. 167, p. 761-767, 2017.

RAJPUT, Sneha et al. Multi-residue pesticides analysis in water samples using reverse phase high performance liquid chromatography (RP-HPLC). *MethodsX*, v. 5, p. 744-751, 2018.

YU, Yanxin et al. Determination of residual organophosphorus thioester pesticides in agricultural products by chemical isotope-labelling liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with in-syringe dispersive solid phase clean-up and in situ cleavage. *Analytica chimica acta*, v. 1055, p. 44-55, 2019.

CHENG, Sy-Chyi et al. Fast screening of trace multiresidue pesticides on fruit and vegetable surfaces using ambient ionization tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 1102, p. 63-71, 2020.

MORENO-GONZÁLEZ, David et al. Quantitative determination of pesticide residues in specific parts of bee specimens by nanoflow liquid chromatography high resolution mass spectrometry. *Science of The Total Environment*, v. 715, p. 137005, 2020.

SAITO-SHIDA, Shizuka et al. Quantitative analysis of pesticide residues in tea by gas chromatography–tandem mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization. *Journal of Chromatography B*, v. 1143, p. 122057, 2020.

RUTKOWSKA, Ewa; ŁOZOWICKA, Bożena; KACZYŃSKI, Piotr. Compensation of matrix effects in seed matrices followed by gas chromatography-tandem mass spectrometry analysis of pesticide residues. *Journal of Chromatography A*, v. 1614, p. 460738, 2020.

BIPARVA, Pourya; GORJI, Setare; HEDAYATI, Elahe. Promoted reaction microextraction for determining pesticide residues in environmental water

samples using gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1612, p. 460639, 2020.

JOST, Ulrike; HABEDANK, Friederike. Two-dimensional hydrophilic interaction and reversed phase liquid chromatography easily extracted pesticides and polar pesticides multi-residue method—A Concept. *Journal of Chromatography A*, p. 461040, 2020.

DANIEL, Daniela; LOPES, Fernando Silva; DO LAGO, Claudimir Lucio. A sensitive multiresidue method for the determination of pesticides in marijuana by liquid chromatography—tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1603, p. 231-239, 2019.

MUEHLWALD, S.; ROHN, S.; BUCHNER, N. Evaluating the applicability of a two-dimensional liquid chromatography system for a pesticide multi-screening method. *Journal of Chromatography A*, v. 1599, p. 95-107, 2019.

SONGA, Everlyne A.; OKONKWO, Jonathan O. Recent approaches to improving selectivity and sensitivity of enzyme-based biosensors for organophosphorus pesticides: A review. *Talanta*, v. 155, p. 289-304, 2016.

BAIG, Nadeem; SAJID, Muhammad; SALEH, Tawfik A. Recent trends in nanomaterial-modified electrodes for electroanalytical applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 111, p. 47-61, 2019.

WANG, L.; PUMERA, M. Review: Electrochemical Catalysis at Low Dimensional Carbons: Graphene, Carbon Nanotubes and Beyond—A Review, *Appl. Mater. Today*, v. 5, p. 134-141, 2016.

JOTHI, Lavanya; JAGANATHAN, Saravana Kumar; NAGESWARAN, Gomathi. An electrodeposited Au nanoparticle/porous graphene nanoribbon composite for electrochemical detection of alpha-fetoprotein. *Materials Chemistry and Physics*, p. 122514, 2019.

MATTHEWS, Graham A. A History of Pesticides. CABI, 2018.

Food and Agriculture Organization of the United Nations. Database Collection of the Food and Agriculture Organization of the United Nations, <http://www.fao.org/faostat/en/#data> (FAOSTAT, 2018).

KHAN, Samreen Heena; PATHAK, Bhawana. ZnO based Photocatalytic Degradation of Persistent Pesticides: A Comprehensive Review. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, p. 100290, 2020.

ROSIC, Nedeljka et al. The impact of pesticides on local waterways: A scoping review and method for identifying pesticides in local usage. Environmental Science & Policy, v. 106, p. 12-21, 2020.

WORLD HEALTH ORGANIZATION et al. Guidelines for personal protection when handling and applying pesticides: International Code of Conduct on Pesticide Management. Food & Agriculture Org., 2020.

WORLD HEALTH ORGANIZATION et al. International code of conduct on pesticide management: guidelines on highly hazardous pesticides. Food & Agriculture Org., 2018.

BRASIL, Brasília. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Diário Oficial da República Federativa do BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Decreto 4074 que regulamenta a Lei 7802 de 11 de julho de 1989 que dispõe sobre agrotóxicos, seus componentes e afins e de outras providencias. Diário Oficial da União, 2002.

DE SOUZA, Larissa Camapum; BELAIDI, Rabah. Agrotóxicos e Biodiversidade: Terminologia, Causas e Impactos. Revista de Direito Agrário e Agroambiental, v. 2, n. 1, p. 168-187, 2016.

PERES, Frederico; MOREIRA, Josino Costa (Ed.). É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente. SciELO-Editora FIOCRUZ, 2003.

PERES, Frederico; MOREIRA, Josino Costa; DUBOIS, Gaetan Serge. Agrotóxicos, saúde e ambiente: uma introdução ao tema. É veneno ou é remédio, p. 21-41, 2003.

ANVISA. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). Relatório de Atividades de 2017 e 2018. Brasília: Agência Nacional de Vigilância Sanitária; 2019. Acessado: <http://portal.anvisa.gov.br/programa-de-analise-de-registro-de-agrotoxicos-para> 14 de abril de 2020.

MAGGI, Federico et al. PEST-CHEMGRIDS, global gridded maps of the top 20 crop-specific pesticide application rates from 2015 to 2025. Scientific data, v. 6, n. 1, p. 1-20, 2019.

YADAV, ISHWAR CHANDRA; DEVI, NINGOMBAM LINTHOINGAMBI. Pesticides classification and its impact on human and environment. Environmental Science and Engineering, v. 6, p. 140-158, 2017.

ZACHARIA, James Tano. Identity, physical and chemical properties of pesticides. Pesticides in the modern world-trends in pesticides analysis, p. 1-18,2011.

SALOMÃO, P. E. A.; FERRO, A. M. S.; RUAS, W. F. Herbicides in Brazil: a brief review. Research, Society and Development, [S. l.], v. 9, n. 2, p. e32921990, 2020. DOI: 10.33448/rsd-v9i2.1990. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/1990>. Acesso em: 27 sep. 2021.

F.C. Imtiaz, S.D. Gregory, J.S. Benjamin, C.R. Chen Trifluralin and atrazine sensitivity to selected cereal and legume crops Agronomy-Basel, 10 (4) (2020), p. 587

GUPTA, Ramesh C. (Ed.). Biomarkers in toxicology. Academic Press, 2019.

GUPTA, P. K. Chapter 37-Herbicides and Fungicides. Reproductive and Developmental Toxicology, p. 657-679, 2017.

LIAO, Xiaoning et al. Highly sensitive detection of carbendazim and its electrochemical oxidation mechanism at a nanohybrid sensor. Journal of The Electrochemical Society, v. 166, n. 6, p. B322-B327, 2019.

ZHU, Chengxi et al. An ultra-sensitive aptasensor based on carbon nanohorns/gold nanoparticles composites for impedimetric detection of carbendazim at picogram levels. Journal of colloid and interface science, v. 546, p. 92-100, 2019.

BRYCHT, Mariola et al.  $\beta$ -Cyclodextrin and multiwalled carbon nanotubes modified boron-doped diamond electrode for voltammetric assay of carbendazim and its corrosion inhibition behavior on stainless steel. Ionics, v. 24, n. 3, p. 923-934, 2018.

RODRIGUES, Maria Beatriz Calderan. Controle de Guignardia citricarpa, agente causal da Macha Petra dos Citros. 2006.

Musile, Giacomo; Wang, Ling; Bottoms, Jashaun; Tagliaro, Franco. The development of paper microfluidic devices for presumptive drug detection. V. 7, 2015. <http://dx.doi.org/10.1039/C5AY01432H>

ZOSKI, Cynthia G. (Ed.). Handbook of electrochemistry. Elsevier, 2006.

BAGOTSKY, Vladimir S. (Ed.). Fundamentals of electrochemistry. John Wiley & Sons, 2005.

LEFROU, Christine; FABRY, Pierre; POIGNET, Jean-Claude. Electrochemistry: the basics, with examples. Springer Science & Business Media, 2012.

BRETT, Christopher; OLIVEIRA BRETT, Ana María. Electrochemistry: principles, methods, and applications. 1993.

N. Ruiz de Erenchun, M.A. Goicolea, Z. Gomez de Balugera, M.J. Portela, R.J. Barrio Determination of herbicides by reductive amperometric detection in liquid chromatography *J. Chromatogr. A*, 763 (1997), pp. 227-235 [ArticleDownload](#) [PDFView](#) [Record in Scopus](#)[Google Scholar](#)

F.L. James, M. Cathie, H. Marie-Claire, P. Valene, L. Francois, D. Nathalie Evaluation of immunoaffinity chromatography as a replacement for organic solvent clean-up of plant extracts for the determination of triazine herbicides by liquid chromatography *J. Chromatogr. A*, 752 (1996), pp. 147-154 [Google Scholar](#)

N.P. Emmanuil, P.M. Euphemia Determination of metribuzim and major conversion products in soils by microwave-assisted water extraction followed by liquid chromatographic analysis of extracts *J. Chromatogr. A*, 962 (2002), pp. 9-20

S. Jasmin, M.R. Jan, A. Behisht, S. Farhat-un-Nisa Quantification of triazine herbicides in soil by microwave-assisted extraction and high-performance liquid chromatography *Environ. Monit. Assess.*, 178 (2011), pp. 111-119

J. Beltran, F.J. Lopez, M. Forcada, F. Hernandez Microextraction procedures combined with large volume injection in capillary gas chromatography for the determination of pesticide residues in environmental aqueous samples *Anal. Chim. Acta*, 356 (1997), pp. 125-133 [ArticleDownload](#) [PDFView](#) [Record in Scopus](#)[Google Scholar](#)

F.H. Jose, O.I. Monsalud del, M.G.C. Ana, G.C. Antonio, S.N. Antonio Determination of the herbicide metribuzim and its major conversion products in soil by micellar electrokinetic chromatography *J. Chromatogr. A*, 1102 (2006), pp. 280-286

R. Carabias-Martinez, E. Rodriguez-Gonzalo, P. Revilla-Ruiz, J. Dominguez-Alvarez Solid-phase extraction and sample stacking—micellar electrokinetic capillary chromatography for the determination of multiresidues of herbicides and

metabolites J. Chromatogr. A, 990 (2003), pp. 291-302 ArticleDownload  
PDFView Record in ScopusGoogle Scholar

Q.M. Carolina, M.G.C. Ana, O.I. Laura del, O. Monsalud del Large volume sample  
stacking in capillary zone electrophoresis for the monitoring of the degradation  
products of metribuzim in environmental samples J. Chromatogr.A, 1164 (2007),  
pp. 320-328

F. Breton, P. Euzet, S.A. Piletsky, M.T. Giardi, R. Rouillon Integration of  
photosynthetic biosensor with molecularly imprinted polymer-based solid phase  
extraction cartridge Anal. Chim. Acta, 569 (2006), pp. 50-57 ArticleDownload  
PDFView Record in ScopusGoogle Scholar [63]

A. Behisht, Z.Y. Chen, S. Jasmin, M.R. Jan, L. Ye Preparation and  
characterization of uniform molecularly imprinted polymer beads for separation of  
triazine herbicides J. Appl. Polym. Sci., 126 (2012), pp. 315-321

S. Jasmin M.R. Jan, A. Behisht, M. Mian  
Extractive spectrophotometric method for determination of metribuzim herbicide  
and application of factorial design in optimization of various factors J. Hazard.  
Mater., 164 (2009), pp. 918-922

YANG, B. et al. Frontiers in highly sensitive molecularly imprinted electrochemical  
sensors: Challenges and strategies. TrAC Trends in Analytical Chemistry  
105(2018) 52.

LIJIMA, S., Nature 354 (1991) 56.

BANKS, C.E.; COMPTON, R.G., Analyst 131 (2006) 15-21.

LUO, H.; SHI, Z.; LI, N.; GU, Z.; ZHUANG, Q., Anal. Chem. 73 (2001) 915-920.

ANTIOCHIA, R.; LAVAGNINI, I.; MAGNO, F.; VALENTINI, F.; PALLESCHI, G.  
Electroanalysis 16 (2004) 1451.

A.J. Bard, L.R. Faulkner Electrochemical methods: Fundamentals and applications (2001)

Vini Singh, Quantum dot decorated multi-walled carbon nanotube modified electrochemical sensor array for single drop insulin detection, *Materials Letters*, Volume 254, 2019, Pages 415-418, ISSN 0167-577X, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.07.122>.

Raquel de Oliveira Silva, Érica Amorim da Silva, Antonio Rogério Fiorucci, Valdir Souza Ferreira, Electrochemically activated multi-walled carbon nanotubes modified screen-printed electrode for voltammetric determination of sulfentrazone, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 835, 2019, Pages 220-226, ISSN 1572-6657, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.01.018>.

Tiantian Wu, Donghua Xia, Junjun Xu, Cuizhu Ye, Dong Zhang, Danwen Deng, Jinsheng Zhang, Ganhui Huang, Sequential injection-square wave voltammetric sensor for phosphate detection in freshwater using silanized multi-walled carbon nanotubes and gold nanoparticles, *Microchemical Journal*, Volume 167, 2021, 106311, ISSN 0026-265X, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106311>.

Gengqi Xing, Bin Luo, Junqing Qin, Xiaodong Wang, Peichen Hou, Han Zhang, Cheng Wang, Jianshu Wang, Aixue Li, A probe-free electrochemical immunosensor for methyl jasmonate based on ferrocene functionalized-carboxylated graphene-multi-walled carbon nanotube nanocomposites, *Talanta*, Volume 232, 2021, 122477, ISSN 0039-9140, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122477>.

Natha Nontipichet, Suntisak Khumngern, Jittima Choosang, Panote Thavarungkul, Proespichaya Kanatharana, Apon Numnuam, An enzymatic histamine biosensor based on a screen-printed carbon electrode modified with a chitosan–gold nanoparticles composite cryogel on Prussian blue-coated multi-walled carbon nanotubes, *Food Chemistry*, Volume 364, 2021, 130396, ISSN 0308-8146, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130396>.



Hossein Moallaei, Jean-Philippe Bouchara, Abolfazl Rad, Pardeep Singh, Pankaj Raizada, Hai Nguyen Tran, Muhammad Nadeem Zafar, Dimitrios A. Giannakoudakis, Ahmad Hosseini-Bandegharai, Application of *Fusarium* sp. immobilized on multi-walled carbon nanotubes for solid-phase extraction and trace analysis of heavy metal cations, *Food Chemistry*, Volume 322, 2020, 126757, ISSN 0308-8146, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126757>.

Mojtaba Moazzen, Amin Mousavi Khaneghah, Nabi Shariatifar, Mahsa Ahmadloo, Ismail Eş, Abbas Norouzian Baghani, Saeed Yousefinejad, Mahmood Alimohammadi, Ali Azari, Sina Dobaradaran, Noushin Rastkari, Shahrokh Nazmara, Mahdieh Delikhoon, GholamReza Jahed Khaniki, Multi-walled carbon nanotubes modified with iron oxide and silver nanoparticles (MWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag) as a novel adsorbent for determining PAEs in carbonated soft drinks using magnetic SPE-GC/MS method, *Arabian Journal of Chemistry*, Volume 12, Issue 4, 2019, Pages 476-488, ISSN 1878-5352, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.03.003>.

Umay Amara, Khalid Mahmood, Sara Riaz, Muhammad Nasir, Akhtar Hayat, Muhammad Hanif, Muhammad Yaqub, Dongxue Han, Li Niu, Mian Hasnain Nawaz, Self-assembled perylene-tetracarboxylic acid/multi-walled carbon nanotube adducts based modification of screen-printed interface for efficient enzyme immobilization towards glucose biosensing, *Microchemical Journal*, Volume 165, 2021, 106109, ISSN 0026-265X, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106109>.

Xiaojing Guo, Yejing Huang, Wanxiang Yu, Xiao Yu, Xiufen Han, Haiyun Zhai, Multi-walled carbon nanotubes modified with iron oxide and manganese dioxide (MWCNTs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MnO<sub>2</sub>) as a novel adsorbent for the determination of BPA, *Microchemical Journal*, Volume 157, 2020, 104867, ISSN 0026-265X, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104867>.

Yong-Mei Zhang, Pei-Li Xu, Qiong Zeng, Yi-Ming Liu, Xun Liao, Mei-Fang Hou, Magnetism-assisted modification of screen printed electrode with magnetic multi-walled carbon nanotubes for electrochemical determination of dopamine,

Materials Science and Engineering: C, Volume 74, 2017, Pages 62-69, ISSN 0928-4931, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.01.005>.

LIMA, PHABYANNO R. et al. An amperometric sensor based on electrochemically triggered reaction: Redox-active Ar-NO/Ar-NHOH from 4-nitrophthalonitrile-modified electrode for the low voltage cysteine detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 612(2008)87.

Wang, F. Tang, Q. Cao, X. Qi, M. Pearson, M. Li, H. Pan, Z. Zhang, Z. Lin  
Estudo comparativo de três aditivos de carbono: nanotubos de carbono, grafeno e Fullerene-C60, para sintetizar nanocompositos de polímeros aprimorados  
*Nanomateriais*, 10 (2020),

I. Kruusenberg, N. Alexeyeva and K. Tammeveski, *Carbon*, 2009, 47, 651–668

N. Sehlotho and T. Nyokong, *J. Electroanal. Chem.*, 2006, 595, 161–167

Chunhua Li, Li Zhu, Weixia Yang, Xie He, Haiping Zhao, Wenzhi Tang, Tianli Yue, Zhonghong Li, Post-functionalized Al-based metal-organic frameworks for fluorescent detection of total iron in food matrix, *Journal of Food Composition and Analysis*, Volume 86, 2020, 103352, ISSN 0889-1575, <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.103352>.

Netnapit Kaewchuay, Jongjit Jantra, Chanyaphon Khettalat, Supansa Ketnok, Naruemon Peungpra, Siriwan Teepoo, On-site microfluidic paper- based titration device for rapid semi-quantitative vitamin C content in beverages, *Microchemical Journal*, Volume 164, 2021, 106054, ISSN 0026-265X, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106054>.

G. Musile, L. Wang, J. Bottoms, F. Tagliaro and B. McCord, *Anal. Methods*, 2015, 7, 8025–8033.

Lowinsohn, Denise e Bertotti, Mauro Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. *Química Nova* [online]. 2006,

v. 29, n. 6 [Acessado 11 Janeiro 2022] , pp. 1318-1325. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000600029>>. Epub 06 Set 2011. ISSN 1678-7064. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000600029>.

TROJANOWICZ, M. Impact of nanotechnology on design of advanced screen-printed electrodes for different analytical applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 84, p. 22–47, 2016. <http://doi.org/10.1016/j.trac.2016.03.027>

Snober Ahmed, Minh-Phuong Ngoc Bui, Abdenmour Abbas, Paper-based chemical and biological sensors: Engineering aspects, *Biosensors and Bioelectronics*, Volume 77, 2016, Pages 249-263, ISSN 0956-5663, <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.09.038>.

Gini Rani, J. Rajesh Banu, K.N. Yogalakshmi, Chapter 18 - Electrode modification and its application in microbial electrolysis cell, Editor(s): Dipak Ashok Jadhav, Soumya Pandit, S. Gajalakshmi, Maulin P. Shah, In *Advances in Green and Sustainable Chemistry, Scaling Up of Microbial Electrochemical Systems*, Elsevier, 2022, Pages 339-357, ISBN 9780323907651, <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90765-1.00018-6>.

Kasuga K, Tsutsui M. Some new developments in the chemistry of metallophthalocyanines. *Coordination Chemistry Reviews*. 1980; 32(1):67-95.

Linstead RP, Robertson JM. 383. The stereochemistry of metallic phthalocyanines. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. 1936(0):1736-1738.

Liao MS, Scheiner S. Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, Metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg. *Journal of Chemical Physics*. 2001; 114(22):9780-9791.

SCHEIDT, Wanessa Fernanda. Caracterização físico-química de filmes finos de ftalocianinas metálicas. 2018. 40 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2018.

Silva, Renato C., Barros, Karina A. e Pavão, Antonio C. Carcinogenicidade do carbendazim e seus metabólitos. *Química Nova* [online]. 2014, v. 37, n. 8 [Acessado 2 Maio 2022], pp. 1329-1334. Disponível em: <<https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140214>>. Epub 14 Out 2014. ISSN 1678-7064. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140214>.

Medeiros, Miguel A. Elemento Químico: FERRO. *Química Nova*. 2010, v. 32, n. 3, pp. 208-210.

Fernandez, Liana L., Fornari, Luis H.T., Barbosa, Malu V., Shroder, Nadja. Ferro e neurodegeneração. *Scientia Medica*, Porto Alegre, v. 17, n. 4, p. 218-224, out./dez. 2007

Murakami, K., Haneda, M. & Yoshino, M. Prooxidant action of xanthurenic acid and quinoline compounds: Papel dos metais de transição na geração de espécies reativas de oxigênio e formação aprimorada de 8-hidroxi-2'-deoxyguanosine no DNA† .

Stępień, M.; Sprutta, N.; Latos-Grażyński, L. Figure Eights, Möbius Bands, and More: Conformation and Aromaticity of Porphyrinoids. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 4288

## 8. ANEXO

### PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS

**DISPOSITIVO MICROFLUÍDICO (M-PADS) FUNDAMENTADO  
NA TECNOLOGIA DE PAPEL FUNCIONALIZADO COM O  
ÁCIDO 4,8-DIHIIDROXIQUINOLINA-2-CARBOXÍLICO (ÁCIDO  
XANTURÊNICO) E SEU USO PARA DETECÇÃO DE  
ESPÉCIES DE INTERESSE AMBIENTAL E BIOLÓGICO.**

Thiago de Oliveira Santos

