

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA DEPARTAMENTO DE QUÍMICA BACHARELADO EM QUÍMICA

ALYNNE GABRIELLE OENNING ARMANI

"DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE UM ELETRODO MODIFICADO COM NANOTUBOS DE CARBONO NA DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DO PESTICIDA CARBENDAZIM EM SUCO DE LARANJA"

CUIABÁ-MT 2022

ALYNNE GABRIELLE OENNING ARMANI

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE UM ELETRODO MODIFICADO COM NANOTUBOS DE CARBONO NA DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DO PESTICIDA CARBENDAZIM EM SUCO DE LARANJA

Monografia apresentada junto ao curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal de Mato Grosso como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel.

Orientador: Profa. Dra. Marilza Castilho Terezo

CUIABÁ-MT 2022 UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA DEPARTAMENTO DE QUÍMICA BACHARELADO EM QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

ALYNNE GABRIELLE OENNING ARMANI

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE UM ELETRODO MODIFICADO COM NANOTUBOS DE CARBONO NA DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DO PESTICIDA CARBENDAZIM EM SUCO DE LARANJA

Monografia apresentada junto ao curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal de Mato Grosso como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel.

Aprovado em: 25 de Março de 2022.

Banca Examinadora

Profa. Dra. Marilza Castilho Terezo Universidade Federal de Mato Grosso

Profa. Dra. Michelle Fernanda Brugnera Universidade Federal de Mato Grosso

Me. Adriene de Moura Barboza Universidade Federal de Mato Grosso

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho inteiramente a minha mãe, Vera, e a minha avó, Guiomar, que em todos os momentos de minha vida têm me apoiado e intercedido junto a Deus pela minha felicidade, e que sempre serão as minhas inspirações para tudo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida, pela oportunidade que me foi dada e por ter me proporcionado força e saúde para continuar minha caminhada apesar de todos os obstáculos.

Aos meus pais, Vera e José, aos meus avós, Guiomar e Luiz e aos meus irmãos, Pedro e Luiz, por todo apoio emocional, financeiro e especialmente nas orações para o meu desenvolvimento, por sempre me incentivarem, acreditarem em mim e me ampararem nos momentos mais difíceis dessa caminhada.

Ao meu companheiro de vida, Felipe Perin, que, além de estar sempre disposto a me ajudar, foi o responsável pelo início da minha jornada na iniciação ciêntifica. Foi meu parceiro de pesquisa, de congresso, de gestão de centro acadêmico, de representação discente, de projeto de extensão e de muito estudo.

Às minhas amigas e irmãs de coração, Thais Faria e Paula Valandro, que são ouvintes de todas as minhas angústias e minhas conselheiras a uns bons anos, por todo o apoio e companheirismo.

À minha amiga de infância e agora comadre (é, ficamos velhas), Isabela Thomann, que escolheu trilhar esse caminho junto comigo, pelos incentivos, orientações e apoio mútuo.

Aos colegas do grupo de pesquisa GENMAT e companheiros de laboratório, por todas as vivências e aprendizagens compartilhadas, em especial, Adriene de Moura, Ana Carolina Serafim, Ana Flávia, Camila Lorraine, Fernanda Lira, Gleiciane Barros, Joao Paulo da Silva, Matheus Luckachaki e Natalia Araújo.

Aos professores do Departamento de Química que passaram de forma esplendorosa seu conhecimento para nós alunos, em especial, a Professora Michelle Brugnera e o Professor Ricardo Dalla Villa, que ministraram disciplinas com excelência e foram fundamentais no despertar do meu interesse pela área da Química Analítica.

Aos Professores Adriano Buzutti de Siqueira e Ailton José Terezo, que contribuiram de forma imensurável na minha formação, por todas as oportunidades, conselhos e aprendizados passados.

E por fim, a minha orientadora, Professora Marilza Castilho Terezo, por todo o conhecimento passado nesses ultimos três anos de iniciação ciêntifica. Pelas suas orientações que me direcionaram para a escrita desse trabalho, e também por todas as oportunidades concedidas. Pelo carinho, pela paciência e pelos ensinamentos, não só profissionais, que certamente vou levar por toda a vida. Agradeço de todo coração pela confiança em mim investida, por acreditar em mim e me mostrar que sou capaz.

RESUMO

Este trabalho descreve o desenvolvimento e a aplicação de um eletrodo modificado com filmes de nanotubos de carbono de parede multipla (MWNTC) e quitosana, para quantificação do fungicida carbendazim (CBZ) em suco de laranja, empregando um eletrodo de carbono vítreo (ECV) como eletrodo base. Para confeccção do eletrodo modificado, 5 mg de quitosana e 2 mg de MWNTCs foram adicionados a 1 mL de solução ácido acético 1% (v/v) pH 5,0, levado ao ultrasson e aplicado na superfície do ECV. Na aplicação analítica do eletrodo para a determinação do CBZ, foi observado um pico de oxidação irreversível em +0,77 V, vs. Ag/AgCl, em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0). Os parâmetros instrumentais da voltametria de pulso diferencial foram otimizados, sendo a melhor resposta em termos de sensibilidade obtida aplicando-se amplitude de pulso (\triangle Ep) de 100 mV, incremento de potencial (Es) de 10 mV e tempo de pulso (tp) de 0,2s. A curva analítica foi obtida na faixa de concentração de 1,0 a 25,0 mg L⁻¹ ($R^2 = 0.99301$), na solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, com limites de detecção (LD) de 0,230 mgL⁻¹, e limites de quantificação (LQ) de 0,698 mg L⁻¹. Para a análise da amostra real de CBZ em suco de laranja comercial diluído, foi obtida a faixa linear de concentração de 1.0 a 25 mg L⁻¹ ($R^2 = 0.98945$), com maiores limites de detecção e quantificação alcançados, de 0,763 mg L⁻¹ e 2,310 mg L⁻¹, respectivamente. O método proposto também proporcionou medidas de repetibilidade e reprodutibilidade com desvio padrão relativo abaixo de 6%.

Palavras chaves: Sensor eletroquímico, eletrodo modificado, nanotubos de carbono, carbendazim.

ABSTRACT

This work describes the development and application of an electrode modified with films of multi-walled carbon nanotubes (MWNTC) and chitosan for quantification of the fungicide carbendazim (CBZ) in orange juice, using a glassy carbon electrode (ECV) as electrode base. To make the modified electrode, 5 mg of chitosan and 2 mg of MWNTCs were added to 1 mL of 1% acetic acid solution (v/v) pH 5.0, taken to ultrasound and applied to the surface of the ECV. In the analytical application of the electrode for the determination of carbendazim, an irreversible oxidation peak was observed at +0.77 V, vs. Ag/AgCl, in 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer (pH 7.0). The instrumental parameters of differential pulse voltammetry were optimized, and the best response in terms of sensitivity and selectivity was obtained by applying pulse amplitude (ΔEp) of 100 mV, potential increment (Es) of 10 mV and pulse time (tp) of 0.2s. The analytical curve was obtained in the concentration range from 1.0 to 25.0 mg L^{-1} (R2 = 0.99301), in 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer solution, with detection limits (LD) of 0.230 mgL-1, and limits of quantification (LQ) of 0.698 mg L⁻¹. For the analysis of the real sample of CBZ in diluted commercial orange juice, the linear concentration range from 1.0 to 25 mg L^{-1} (R2 = 0.98945) was obtained, with higher detection and quantification limits reached, of 0.763 mg L⁻ ¹ and 2.310 mg L⁻¹, respectively. The proposed method also provided repeatability and reproducibility measures with a relative standard deviation below 6%.

Keywords: Electrochemical sensor, modified electrode, carbon nanotubes, carbendazim.

LISTA DE ABREVIAÇÕES

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CBZ - Carbendazim

CF - Carbofurano

CHT - Quitosana

DI - Diuron

DPR - Desvio padrão relativo

ECV - Eletrodo de carbono vítreo

ECV-GRAFITE-CHT - Eletrodo modificado com grafite e quitosana

ECV-GRAFITE-NAFION - Eletrodo modificado com grafite e nafion

ECV-MWNTC-CHT – Eletrodo modificado com nanotubos de carbono de parede multiplas e quitosana

ECV-MWNTC-NAFION - Eletrodo modificado com nanotubos de carbono de parede multiplas e nafion

ECV-NAFION - Eletrodo modificado com nafion

EQM - Eletrodos quimicamente modificados

HPLC - Cromatografia líquida de alta eficiência

IBANA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IDA - Ingestão Diária Aceitável

LD - Limite de detecção

LIC - Limite inferior de controle

LMR - Limite Máximo de Resíduo

- LQ Limite de quantificação
- LSC Limite superior de controle
- MAPA Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
- MS Espectrometria de massa
- MWNTC Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
- NTC Nanotubos de carbono
- SWNTC Nanotubos de carbono de parede simples
- VC Voltametria cíclica
- VOQ Voltametria de onda quadrada
- VPD Voltametria de Pulso Diferencial

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Estudos realizados com eletrodos quimicamente modificados. 14
Tabela 2- Métodos utilizados para introdução de um agente modificador sobre o eletrodo base.
Tabela 3- Propriedades Físico-Químicas do Carbendazim
Tabela 4- Uso agrícola do fungicida carbendazim autorizado pela Agência Nacional de
Vigilância Sanitária
Tabela 5- Procedência e grau de pureza dos reagentes utilizados no trabalho.28
Tabela 6- Respostas para o estudo do volume da suspenção da modificação MWNTC-CHT.
Tabela 7- Parâmetros estudados e escolhidos para a determinação do carbendazim.40
Tabela 8- Repetibilidade e reprodutibilidade da resposta do EQM41

SUMÁRIO

RESU	MO	vi
ABSTR	RACT	vii
LISTA	DE ABREVIAÇÕES	viii
LISTA	DE FIGURAS	Х
1 INTR	RODUÇÃO	11
2 RE	CVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	Sensores eletroquímicos	13
2.1	.1 Eletrodo quimicamente modificado	14
2.1	.2 Nanotubos de Carbono	16
2.2	Métodos ele troanalíticos	18
2.2	.1 Voltametria cíclica (VC)	19
2.2	.2 Voltametria de pulso diferencial (VPD)	21
2.3	Carbendazim	22
2.3	.1 Legislação	24
2.3	.2 Métodos de determinação do carbendazim	25
3 OB	SJETIVO	27
3.1	Objetivo geral	27
3.2	Objetivos específicos	27
4 MI	ETODOLOGIA	28
4.1	Reagentes e Soluções	28
4.2	Instrumentação	29
4.3	Célula eletroquímica	29
4.4	Eletrodos	30
4.4	.1 Preparo do eletrodo quimicamente modificado MWNTC-NAFION [®]	30
4.4	.2 Preparo do eletrodo quimicamente modificado MWNTC-CHT	30
4.5	Otimização dos parâmetros da construção e da resposta do EQM	31
4.6	Repetibilidade, reprodutibilidade e estabilidade da resposta do EQM	31

	4.7	Curva analítica para o Carbendazim	32
	4.8	Análise de amostra real	32
5	RE	ESULTADOS E DISCUSSÃO	33
	5.1	Desempenho eletroquímico dos eletrodos quimicamente modificados	33
	5.2	Otimização dos parâmetros	35
	5.2	2.1 Efeito do pH do eletrólito suporte	35
	5.2	2.2 Efeito do volume da suspensão de nanotubos e quitosanana na superfície do	ECV
	par	ra a modificação	37
	5.2	.3 Otimização dos parâmetros da técnica de VPD para a resposta do EQM	38
	5.3	Repetibilidade, reprodutibilidade e estabilidade	40
	5.4	Curva analítica	42
	5.5	Análise de amostra real	44
6	CC	DNCLUSÃO	46
R	EFEF	RÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

1 INTRODUÇÃO

A agricultura no Brasil transformou-se de forma profunda e abrangente nos últimos 50 anos, com o avanço das indústrias e a aceleração do processo de urbanização. A modernização do setor, propiciada pela inovação tecnológica, levou o país a se tornar um importante exportador e adquirir destaque no mercado internacional (VIEIRA FILHO e FISHLOW, 2017).

O crescimento da produção agrícola influenciou diretamente à expansão do consumo de agrotóxicos no Brasil. Agrotóxicos são produtos químicos usados para controlar organismos vivos que causem danos a fauna, flora e ao ser humano, e também são conhecidos como pesticidas, defensivos agrícolas ou praguicidas. Dentre as classes de agrotóxicos, as que possuem maior destaque no setor agropecuário são às dos inseticidas, fungicidas e herbicidas. (SCHIESARI, 2012).

Um pesticida amplamente utilizado no Brasil é o Carbendazim (CBZ), um fungicida sistêmico de amplo espectro utilizado no controle de fungos patogênicos e mofo. Carbendazim é considerado de toxicidade média e exerce a sua ação antifúngica interferindo na mitose da célula e inibindo seu crescimento, e atua principalmente na proteção de frutas, legumes e cereais (KHAMMAS, 2016).

É possível encontrar na literatura diversos métodos de detecção de pesticidas no meio ambiente e em matrizes alimentares que empregam cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e espectrometria de massa (MS) (WANG et al., 2019). Entretando, são técnicas de alto custo e que requerem um maior tempo de análise, enquanto as técnicas eletroquímicas requerem instrumentação simples, proporcionando respostas rápidas com custo reduzido, alta sensibilidade e pré-tratamento simples de amostras complexas. (MAXIMIANO et al., 2018)

As técnicas eletroquímicas têm ganhado cada vez mais destaque na área de sensores para detecção de pesticidas. O interesse do emprego de sensores eletroquímicos na análise de diversas substâncias de interesse clínico, biológico, ambiental e industrial, tem levado a uma crescente busca por sensores com melhores caracteristicas.

Muitas das atuais limitações dos sensores eletroquímicos podem, potencialmente, ser superadas pela modificação/planejamento das superfícies em escala molecular, visando satisfazer as necessidades específicas de cada tipo de sensor eletroquímico, em função de sua aplicação. Uma área que oferece grande potencial para aumentar a aplicabilidade e eficiência dos sensores eletroquímicos, é a que compreende os chamados eletrodos quimicamente modificados (EQM) (WANG, 1991). A habilidade para controlar e manipular as propriedades das superfícies dos eletrodos pode proporcionar uma variedade de efeitos atrativos, levando a superfícies com características que podem contornar efetivamente muitos dos problemas apresentados pelos sensores eletroquímicos tradicionais.

Os nanotubos de carbono (NTCs) apresentam diversas propriedades interessantes, como alta resistência mecânica e condutividade térmica, mas principalmente por suas propriedades elétricas que os NTCs se tornaram um dos materiais mais usados na preparação de eletrodos, apresentando excelentes propriedades eletrocatalíticas e diversas vantagens em relação a outros materiais de carbono. A quitosana é um biopolímero e pode ser modificado fisicamente e uma das vantagens mais interessantes é sua grande versatilidade em ser preparada em diferentes formas, tais como pós, flocos, microesferas, nanopartículas, membranas, esponjas, colmeias, fibras e fibras óticas (LARANJEIRA; FÁVERE, 2009)

Dessa forma, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de um eletrodo quimicamente modificado com filmes de nanotubos de carbono de parede múltipla e quitosana para a determinação voltamétrica do pesticida carbendazim em suco de laranja.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Sensores eletroquímicos

Um sensor é um dispositivo que transforma informação química em um sinal analítico utilizável. A informação pode ser obtida a partir de uma reação química do analito ou de uma propriedade física. A construção de sensores eletroquímicos tem sido muito realizada pois são dispositivos muito sensíveis, baratos e fáceis de utilizar, além de obter sinal com uma manipulação mínima do sistema. A **Figura 1** apresenta um esquema geral dos componentes de um sensor químico. (LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006)

Figura 1- Esquema geral dos componentes de um sensor químico.



Fonte: LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006.

Todos os sensores químicos consistem em um transdutor, que transforma a resposta em um sinal detectável na instrumentação moderna e em uma camada quimicamente seletiva (o elemento reconhecedor), que isola a resposta do analito de seu ambiente imediato (STRADIOTTO; YAMANAKA; ZANONI, 2003).

Os sensores eletroquímicos atuam transformando as interações eletroquímicas entre analito e eletrodo em uma resposta útil, geralmente atráves de um estimulo elétrico. Sensores voltamétricos, incluindo os amperométricos atuam pela aplicação de um potencial entre um eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência causando a redução ou oxidação das espécies eletroativas no meio, gerando um aumento na corrente faradaica que se corresponde a resposta obtida pelo sensor (STRADIOTTO; YAMANAKA; ZANONI, 2003).

2.1.1 Eletrodo quimicamente modificado

Com o intuito de melhorar a resposta obtida pelos sensores eletroquímicos, a modificação da sua superfície vem sendo usada como resposta às limitações encontradas durante as análises eletroquímicas. O termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi utilizado na eletroquímica inicialmente por Moses e col. (1975) a fim de marcar eletrodos com espécies quimicamente ativas, com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução. A modificação do eletrodo normalmente confere a este as características físico-químicas (reatividade, seletividade, etc.) do modificador, possibilitando assim o desenvolvimento de dispositivos com respostas adequadas para vários propósitos e aplicações, desde a catálise de reações orgânicas e inorgânicas até a transferência de elétrons em moléculas de interesse.

Além das características citadas, os eletrodos quimicamente modificados se destacam pela simplicidade na sua construção. A **Tabela 1** apresenta alguns estudos realizados com EQMs e os resultados obtidos com a modificação.

METAS	AÇÃO	
Imobilização de grupos funcionais		
Cheek e Nelson, 1964	Aumento da seletividade e sensibilidade	
Incorporação de catalisadores biológicos		
(imobilização de glicose oxidase)	Aumento da seletividade	
(biosensores) Updicke e Hicks, 1967		
Incorporação de filmes poliméricos		
(polipirrol) Diaz, 1970	Aumento da estabilidade e seletividade	
Incorporação de aditivos (PEI e BSA)	Aumento da sensibilidade e seletividade	

Tabela 1- Estudos realizados com eletrodos quimicamente modificados.

Fonte: CARVALHO, S, E. 2011.

A modificação de um eletrodo visa um aumento na eficiência dos processos de transferência de elétrons responsáveis pela resposta analítica nas análises eletroquímicas. Alguns fenômenos que podem ter seus efeitos melhorados pelo uso dos EQM's são: préconcentração, eletrocatálise e exclusão de interferentes (SOUZA, 1996).

A escolha do eletrodo base, que servirá como substrato para a modificação, é um aspecto muito importante na preparação de um eletrodo quimicamente modificado, pois deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e também ser adequado para o método de modificação escolhido. Atualmente existem vários materiais apropriados para atuar como substratos, dentre os mais convencionais destacam-se o ouro, platina, carbono vítreo, mercúrio na forma de filme, fibras de carbono e pasta de carbono. Dentre eles, o material que se destaca neste tipo de aplicação é o eletrodo de carbono vítreo, pois apresenta boa condutividade elétrica, estabilidade térmica e robustez, além de servir como suporte para polímeros eletroativos e modificadores de superfície (SOUZA, 1996).

Os eletrodos de carbono vítreo (ECV) como eletrodo base para construção de EQMs possuem uma ampla aplicação em estudos eletroanalíticos devido à versatilidade de modificações e modificadores eletroquímicos.

De acordo com Pereira e col, 2002, a adsorção irreversível direta, ligação covalente a sítios específicos da superfície do eletrodo, e recobrimento com filmes poliméricos, constituem os métodos mais importantes para promover a modificação do eletrodo base. A **Tabela 2** apresenta características de alguns métodos de modificação.

MODIFICAÇÃO	CARACTERÍSTICA	
Adsorção	Incorporação simples e rápida de compostos em uma ampla gama de eletrodos base	
Filmes Poliméricos	Imobilização de policamadas da espécie ativa na superfície do eletrodo	
Materiais Compósitos	Possibilidade de modificação interna do material eletródico. Exemplos: pasta de carbono, resina epóxi, poliestireno, etc.	

Tabela 2- Métodos utilizados para introdução de um agente modificador sobre o eletrodo base.

Fonte: PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002.

Quanto aos materiais modificadores, uma imensa variedade de compostos vem sendo empregada na tentativa de desenvolver novos dispositivos com potencial de aplicação cada vez maior na investigação de espécies químicas e biológicas de interesse. Com o avanço da nanotecnologia, tem sido cada vez mais comum a modificação de eletrodos com materiais nanoestruturados, como por exemplo, os nanotubos de carbono (FAGAN-MURPHY; ALLEN; PATEL, 2015).

2.1.2 Nanotubos de Carbono

Nanotubos de carbono (NTC) são nanoestruturas com átomos de carbono dispostos em um arranjo hexagonal uniforme e definido por uma ou mais camadas cilíndricas de grafeno. Os NTC apresentam diâmetros em escala nanométrica e comprimentos de até vários micrômetros. Existem duas categorias de NTC na literatura: nanotubos de carbono de paredes múltiplas – (MWNTC, multi wall carbon nanotubes), constituídos por várias folhas de grafeno que foram enroladas em uma estrutura cilíndrica em forma de tubo e nanotubos de carbono de parede simples – (SWNTC, single wall carbon nanotubes), constituídos por uma única folha de grafeno enrolada. A **Figura 2** ilustra os dois tipos de NTC mencionados (ALOTHMAN; WABAIDUR, 2019). **Figura 2-** Estrutura do Nanotubo de carbono: (a) Folha de grafeno. (b) Nanotubo de Carbono de parede simples – SWCNT. (C) Nanotubo de Carbono de parede múltipla – MWNTC.



Fonte: KANG; SEO; PARK, 2015.

A descoberta dos nanotubos de carbono ocorreu em 1985, como consequência da síntese de fulerenos, em especial o buckminsterfulereno (C_{60}). Com a descoberta de que o carbono pode formar estruturas estáveis e ordenadas diferentes das do grafite e do diamante, os pesquisadores passaram a investigar a possível existência de outras formas de carbono (RAVELO-PÉREZ et al., 2010).

Segundo Esawi e Farag (2007), os nanotubos de carbono possuem propriedades que se assemelham ao diamante e o grafite: são mais fortes do que o aço, termicamente condutivos como o diamante; eletricamente condutivos como grafite, leves e flexíveis. Devido as propriedades excepcionais, os nanotubos de carbono têm sido alvos dos estudos mais importantes na nanotecnologia com propostas de aplicações no desenvolvimento de biorreatores e biosensores, como aditivo para materiais poliméricos e adsorção de gases, polímeros condutivos e outros.

Devido a necessidade de controlar as dimensões, alinhamento e o númedo de camadas de grafeno, a síntese química dos NTC é considerada complexa. Dentre os três principais métodos utilizados para a síntese dos nanotubos de carbono, a síntese por deposição química a vapor é que a que possui maior destaque, pois permite a obtenção de estruturas bem alinhadas, com controle de posições das nanoestruturas e orientação das camadas desejadas (TROJANOWICZ, 2006).

Apesar de serem considerados um dos materiais mais promissores para a próxima geração de nanocompósitos de alto desempenho, os NTC ainda precisam superar vários desafios para serem amplamente utilizados em aplicações de larga escala, como produção em quantidades maiores a um custo menor e necessidade de técnicas aprimoradas para obter NTC mais longos (ESAWI; FARAG, 2007).

A utilização de nanotubos de carbono na área de sensores eletroquímicos é um campo que está em constante crescimento, devido a suas características como alta área superficial, alta velocidade na transferência de elétrons e presença de grupos funcionais que possibilitam sua modificação com várias espécies. Na área eletroquímica, a combinação de dimensões nanométricas, boa condutividade elétrica e baixa capacitância no estado primitivo dita que os NTC têm a capacidade para fazer sensores excelentes (DUMITRESCU; UNWIN; MACPHERSON, 2009)

A quitosana é um biopolímero extensivamente estudado. Apresenta excelente biocompatibilidade; quase nenhuma toxicidade ao ser humano e animais; biodegradabilidade; permeabilidade seletiva; ação polieletrolítica; atividade antimicrobiana e habilidade em formar gel e filme (ARNAUD, 2012).

Uma característica muito útil da quitosana é sua capacidade de formar filmes por um processo simples que envolve sua solubilização em ácido fraco. A formação de compósitos de nanotubos de carbono, principalmente com polímeros como a quitosana, forma materiais com maior resistência química e mecânica, melhora nas propriedades térmicas e aumento da condutividade elétrica (ÁLISON et al., 2014).

2.2 Métodos eletroanalíticos

Os métodos eletroanalíticos são um conjunto de técnicas qualitativas e quantitativas que envolvem a medida de alguma propriedade elétrica da espécie, como o potencial, corrente, resistência e quantidade de carga elétrica em relação a concentração do analito. Dentre os métodos eletroanalíticos se destacam as técnicas voltamétricas, que se beseiam na medida da corrente em função do potencial aplicado a um eletrodo. Os métodos voltamétricos modernos são ferramentas poderosas empregadas no estudo de processos de oxidação, redução e adsorção (SKOOG, 2012).

Os primeiros estudos voltamétricos foram feitos por Heyrovsky e Kuceras em 1922, usando um eletrodo gotejante de mercúrio como eletrodo de trabalho e como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado. O potencial é aplicado entre os dois eletrodos em forma de varredura, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. A curva corrente vs. potencial obtida é chamada de voltamograma, e a magnitude da corrente obtida pela transferência de elétrons durante o processo de oxiredução pode ser relacionada com a quantidade de analito presente na interface do eletrodo (ALEIXO, 2018).

Os equipamentos para medidas voltamétricas devem conter uma célula que é constituída de três eletrodos, como apresentado na **Figura 3**, imersos em uma solução contendo o analito e também um excesso de eletrólito não reativo que é o eletrólito suporte. Um dos eletrodos é o eletrodo de trabalho, que serve como elemento de transdução na reação química. O outro eletrodo é o de referência, utilizado a fim de manter um potencial conhecido e estável. O último é um contra eletrodo, ou eletrodo auxiliar, que geralmente é um fio de platina que serve para conduzir eletricidade da fonte de sinal através da solução para o eletrodo de trabalho. Dentre as técnicas voltamétricas mais aplicadas em estudos eletroquímicos e desenvolvimento de métodos eletroanalíticos, destacam-se a voltametria cíclica (VC), a Voltametria de Pulso Diferencial (VPD) e a voltametria de onda quadrada (VOQ) (SKOOG, 2012).

Figura 3- Fotografia da célula eletroquímica convencional de vidro; (A) Eletrodo de trabalho de carbono vítreo (ECV); (B) Eletrodo de referência (Ag/AgCl); (C) Eletrodo auxiliar (contra-eletrodo) (Pt).



2.2.1 Voltametria cíclica (VC)

A voltametria cíclica (VC) é amplamente aplicada no estudo de reações redox, na detecção de intermediários de reação e na observação e no acompanhamento de reações

envolvendo produtos formados nos eletrodos. Na VC, a resposta da corrente de um eletrodo estacionário e pequeno em uma solução sem agitação é excitada por um potencial de onda triangular, conforme a **Figura 4**. A onda triangular produz a varredura no sentido direto e depois no sentido inverso. Um experimento envolvendo VC pode empregar um ciclo inteiro, um ciclo parcial ou ainda vários ciclos (SKOOG, 2012).

Figura 4- Sinal de excitação em voltametria cíclica.



Fonte: Skoog, 2012.

A voltametria cíclica é a técnica mais comumente usada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. Inicia-se a aplicação do potencial de um valor onde nenhuma redução ocorre, com o aumento do potencial para regiões mais negativas (catódica) ocorre a redução do analito em solução, gerando um pico de corrente proporcional à concentração deste composto. Quando o potencial já tiver atingido um valor no qual nenhuma reação de redução ocorre, o potencial é varrido no sentido inverso, até o valor inicial, e no caso de uma reação reversível, os produtos que tiverem sido gerados no sentido direto serão oxidados, gerando um pico simétrico ao pico da redução, como apresentado no voltamograma cíclico para um par redox reversível da **Figura 5** (WANG, 2006).

Figura 5- Voltamograma cíclico para um par redox reversível.



Fonte: Skoog, 2012.

No voltamograma é possível ter informações importantes a respeito da solução, segundo Skoog e colaboradores (2012) os parâmetros que se pode determinar em um voltamograma cíclico são o potencial de pico catódico (Epc), o potencial de pico anódico (Epa), a corrente de pico catódica (Ipc) e a corrente de pico anódica (Ipa). A VC é frequentemente empregada como a primeira técnica selecionada na investigação de um sistema que contém espécies eletroativas.

2.2.2 Voltametria de pulso diferencial (VPD)

A voltametria de pulso diferencial (VPD) é uma técnica voltamétrica mais sensível quando comparada a VC e apresenta limites de detecção significativamente menores. A maior sensibilidade da VPD pode ser atribuída a duas características: uma melhora da corrente faradaica ou uma diminuição na corrente de carga não-faradaica (SKOOG, 2012).

A técnica de pulso diferencial foi desenvolvida de modo que as medidas de corrente e aplicações de potencial e pulsos de potencial sejam realizados em intervalos de tempo muito pequenos. A representação esquemática da aplicação de potencial em função do tempo na voltametria de pulso diferencial está apresentada na **Figura 6**. A corrente é amostrada em S1 e S2 e a diferença entre elas é que é registrada: $I = I_{S2} - I_{S1}$ (ALEIXO, 2018).



Figura 6- Sinais de excitação para a voltametria de pulso diferencial.

Fonte: SKOOG, 2012.

Instrumentos analógicos utilizam a forma de onda mostrada na **Figura 6a**, que é obtida pela sobreposição de um pulso periódico em uma varredura linear. Os instrumentos digitais normalmente empregam a forma de onda exposta na **Figura 6b**, que envolve a combinação da aplicação de um pulso sobre uma varredura em forma de escada (SKOOG, 2012).

2.3 Carbendazim

A introdução dos fungicidas sistêmicos (absorvidos e transferidos para todas as partes das plantas) do grupo dos benzimidazóis, na década de 60, tornou-se um marco na história do desenvolvimento dos fungicidas. Os compostos mais utilizados desse grupo são: benomil, tiofanato metílico e carbendazim (MELGAR, 2009).

O carbendazim, nome IUPAC, metil-2-benzimidazol-carbamato, é obtido como produto primário da degradação do benomil e do tiofanato metílico e constitui o ingrediente ativo mais utilizado do grupo dos fungicidas benzimidazóis. A **Figura 7** e a **Tabela 3** apresentam a estrutura química do carbendazim e suas propriedades físico-químicas, respectivamente.

Figura 7- Estrutura química do carbendazim.



Tabela 3- Propriedades Físico-Químicas do Carbendazim.

Propriedades Físico-Químicas do Carbendazim		
Nome comum	Carbendazim	
Nome IUPAC	Metil-2-benzimidazol-carbamato	
Fórmula Química	$C_9H_9N_3O_2$	
Estado Físico	Pó cristalino	
Massa Molecular	191,19 g/mol	
Densidade	270 kg/m ³	
Ponto de fusão	250 °C	
Solubilidado om água a 24°C	29 mg/L (pH 4)	
Solubilidade elli agua a 24 C	8 mg/L (pH 7)	
Coeficiente de partição octanol/água (log Kow)	1,49	
Constante de Henry (20 °C)	1,02 x 10-9 atm m ³ mol ⁻¹	

A presença do Carbendazim e dos seus metabólitos no meio ambiente, principalmente na água, está relacionada com suas propriedades físico-químicas. O tempo de meia vida ($t_{1/2}$) do carbendazim é outro parâmetro importante a ser considerado pois está diretamente ligado à sua degradação e formação dos seus metabólitos. O CBZ possui tempo de meia vida no meio ambiente de dois meses em condições aeróbias e até 25 meses em condições anaeróbias, o que faz com que seja considerado um composto estável e de degradação lenta (SILVA; BARROS; PAVÃO, 2014).

2.3.1 Legislação

O registro de pesticidas no Brasil é realizado mediante avaliação de três esferas governamentais: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), Ministério do Meio Ambiente, por meio do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), e o Ministério da Saúde (MS), através da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Cabe ao IBAMA avaliar os impactos do pesticida no meio ambiente e em outros organismos vivos, ao MAPA avaliar a eficiência agronômica do produto no campo, e à ANVISA fazer a classificação toxicológica dos produtos formulados, estabelecer o Limite Máximo de Resíduo (LMR), a Ingestão Diária Aceitável (IDA) e realizar estudos de avaliação de risco ocupacional e na dieta (Brasil, 2002).

A Portaria de consolidação n°5/2017, do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, estabelece um limite máximo de carbendazim de 120 μ g/L.

Os limites máximos de resíduos (LMR) e intervalos de segurança do carbendazim em alimentos são estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, como apresentado na **Tabela 4** (ANVISA, 2021).

Culturas	Modalidade de Emprego (Aplicação)	LMR (mg/kg)	Intervalo de Segurança
Algodão	Foliar	0,1	14 dias
Algodão	Sementes	0,1	(1)
Arroz	Sementes	0,05	(1)
Cevada	Foliar	0,2	35 dias
Citros	Foliar	5,0	7 dias
Feijão	Foliar	2,0	14 dias
Feijão	Sementes	2,0	(1)
Maçã	Foliar	5,0	14 dias
Milho	Foliar	0,05	15 dias
Milho	Sementes	0,05	(1)
Soja	Foliar	0,5	14 dias
Soja	Sementes	0,5	(1)
Trigo	Foliar	0,1	35 dias

Tabela 4- Uso agrícola do fungicida carbendazim autorizado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

Fonte: ANVISA, 2021.

A avaliação toxicológica, feita pela ANVISA, também permite calcular a Ingestão Diária aceitável (IDA) do fungicida carbendazim, e a estabelece como sendo 0,02 mg/kg.

2.3.2 Métodos de determinação do carbendazim

Os métodos analíticos mais comuns empregados na quantificação do carbendazim são baseados em técnicas cromatográficas. No entanto, apesar de serem eficientes, esses procedimentos são trabalhosos, possuem alto custo de instrumentação e longo tempo de análise. Dessa forma, o emprego de metodologias eletroanalíticas vem sendo uma alternativa na detecção dos pesticidas, por serem técnicas mais baratas e com um preparo de amostra simplificado, esses métodos apresentam um menor tempo de análise exibindo elevada sensibilidade e seletividade (MAXIMIANO et al., 2018). Métodos eletroanalíticos tem tido grande destaque na literatura para a determinação de carbendazim.

Ribeiro (2016), desenvolveu um eletrodo modificado com nanotubos de carbono para a determinação de Carbendazim (CBZ) por voltametria de onda quadrada (VOQ) com préconcentração. Obteve-se uma excelente resposta voltamétrica, em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,7) sem traços de efeito de memória, permitindo o desenvolvimento de um método com boa sensibilidade e confiabilidade, apresentando uma faixa de linearidade de 0,256 a 3,11 µmol L⁻¹ com um limite de detecção (LD) de 10,7 µg.L⁻¹. Com objetivo de determinar carbendazin (CBZ) em laranjas, Severo (2018) preparou um eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de cobalto, preparado a partir da mistura de pó de grafite, óleo mineral e de ftalocianina de cobalto em diferentes percentagens, utilizando como técnica eletroanalítica a voltametria cíclica e a voltametria de onda quadrada em tampão Briton-Robson pH 4,5.. Após a otimização da construção do eletrodo e dos parâmetros das técnicas empregadas obteve-se para a curva analítica, a faixa de linearidade de 95,11 a 667,9 μ g.L⁻¹, R² = 0,9987 com LD de 12,0 μ g.L⁻¹ e LQ de 40,1 μ g.L⁻¹, respectivamente.

Lúcio (2020) propôs o uso de um eletrodo de pasta de carbono modificado com nanutubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizado para determinação de Carbendazin (CBZ) e o estudo da oxidação eletroquímica do Triclorocarban com o eletrodo de carbono vítreo (ECV). A detecção eletroquímica de ambos os pesticidas foi estudada utilizando diferentes técnicas voltamétricas, sobre uma ampla faixa de pH. O CBZ foi detectado em H₂SO₄ pH 1,0 sobre o eletrodo, utilizando VOQ. A faixa de resposta linear alcançada foi de 3,0 e 150,0 x 10⁻¹⁰ mol.L⁻¹ com LD de 1,1x10⁻¹¹ mol.L⁻¹, apresentando repetibilidade de 4,6% e reprodutibilidade de 6,2% aplicado em amostras de água potável, obtendo valor médio de recuperação aparente de 95,6%.

Silva (2020) em seu trabalho descreve o desenvolvimento de um método eletroanalítico para a quantificação de pesticidas carbendazim (CBZ), diuron (DI) e carbofurano (CF) em água superficial, empregando um eletrodo compósito a base de grafite e polipocapolactrona com e sem modificação de nanoparticulas de ouro. A técnica empregada para a determinação destes pesticidas foi a voltametria de pulso diferencial, obtendo uma curva analítica para análise simultanea de 10 a 105 μ g.L⁻¹ (R² = 09967) para CBZ e 100 a 1059 μ gL⁻¹ (R² = 09979) para DI e de 4,0 a 43,0 mg.L⁻¹ (R² = 09993) oara CF, com LD de 4,0 μ g.L⁻¹, 35,5 μ g.L⁻¹ e 1,0 mg.L⁻¹ para CBZ, DI e CF respectivamente.

3 OBJETIVO

3.1 Objetivo geral

Desenvolver e aplicar um eletrodo modificado com filmes de nanotubos de carbono de parede múltipla na determinação voltamétrica do pesticida carbendazim em suco de laranja

3.2 Objetivos específicos

- Modificar a superfície de um eletrodo de carbono vítreo com nanotubos de carbono disperso em filmes dos polímeros de quitosana e Nafion[®].

- Avaliar a resposta eletroquímica para carbendazim nos eletrodos com e sem as modificações.

- Otimizar o volume da suspensão na superfície do eletrodo de carbono vítreo para a modificação.

- Otimizar a resposta do eletrodo modificado para o padrão de carbendazim, avaliando o efeito do pH.

- Otimizar os parâmetros da Voltametria de Pulso Diferencial (amplitude de pulso, tempo de pulso e incremento de varredura) na resposta do eletrodo modificado para o padrão de carbendazim;

- Definir os parâmetros de desempenho da resposta do eletrodo modificado: faixa linear, limites de detecção e quantificação, repetibilidade e reprodutibilidade na resposta.

- Aplicar o eletrodo modificado na determinação de carbendazim em suco de laranja.

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes e Soluções

A solução estoque de carbendazim foi preparada em ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹ (água/acetonitrila 50% v/v).

Fosfato de potássio monobásico e fosfato de potássio dibásico foram utilizados para o reparo do eletrólito suporte, tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7,0.

Ácido nítrico e cloreto de potássio foram utilizados para o preparo do eletrodo de referência Ag/AgCl.

Grafite, nanotubos de carbono, nafion, quitosana e ácido acético foram utilizados para preparo dos eletrodos quimicamente modificados (eletrodo de trabalho).

As soluções foram preparadas com água deionizada de alta pureza (18,2 M Ω cm⁻¹) obtida de um sistema Milli-Q Plus (Millipore, Bedford, MA, USA).

A procedência e pureza dos reagentes utilizados estão apresentadas na Tabela 5.

Reagentes	Procedência	Pureza (%)
Acetonitrila	J.T.Baker	99,8
Ácido acético	Dimâmica	99,7
Ácido nítrico	QEEL	65
Ácido sulfurico	Sigma-Aldrich	>95,0
Carbendazim	Sigma-Aldrich	97
Cloreto de potássio	Dinâmica	99,5
Fosfato de potássio dibásico	Synth	98
Fosfato de potássio monobásico	Sigma-Aldrich	99,5
Hidróxido de sódio	Sigma-Aldrich	98
Nafion®	Sigma-Aldrich	80-85

Tabela 5- Procedência e grau de pureza dos reagentes utilizados no trabalho.

Nanotubos de Carbono de parede múltipla	Sigma-Aldrich	>90,0
Pó de grafite	Sigma-Aldrich	98
Quitosana	Sigma-Aldrich	_

4.2 Instrumentação

Os estudos eletroquímicos foram realizados em um Potenciostato/Galvanostato Autolab modelo PGSTAT302 da EcoChemie, acoplado a um computador usando o software NOVA 2.1 como programa de aquisição e tratamento de dados.

Para o preparo das soluções foram utilizadas micropipetas de volume variável (100 - 1000 μ L, 10 - 100 μ L) das marcas Eppendorf Research® e KASVI com ponteiras descartáveis. Todas as pesagens foram realizadas em uma balança analítica Shimadzu®, modelo AX200 com precisão de ± 0,1 mg.

Para o ajuste do pH das soluções eletrolíticas foi utilizado medidor de pH de bancada LineLab pH pro. Para o preparo das modificações foi utilizado um Banho ultrassônico modelo Ultra Cleaner 1400 da Unique e um agitador Multi-Therm da Benchmark. Para secagem do material utilizou-se uma estufa Marconi MA 033.

A agitação das soluções na célula eletroquímica foi executada com um agitador magnético da Fisatom, modelo 752A.

4.3 Célula eletroquímica

As análises eletroquímicas foram realizadas usando uma célula eletroquímica convencional de vidro borossilicato, com capacidade para 20 mL e com tampa em Teflon® e um sistema de três eletrodos, como apresentado na **Figura 3**.

4.4 Eletrodos

O eletrodo auxiliar foi construído de uma placa de platina, o eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3 mol L^{-1}) foi confeccionado no própro laboratório e o eletrodo de trabalho consistiu no eletrodo quimicamente modificado.

O eletrodo de referência foi preparado conforme descrito em Zoski (2007), por meio da eletrodeposição de cloreto de prata na superfície de um fio de prata. O fio de prata é o ânodo, e como cátodo utilizou-se uma placa de platina e uma solução de KCl 0,5 mol L⁻¹. A eletrodeposição foi realizada durante 30 minutos, após este período, o fio Ag/AgCl foi imergido em água e colocado sob a ausência de luminosidade por 24h. O fio então, foi armazenado em tubo suporte contendo KCl 3 mol L⁻¹ e posto em repouso com ausência de luz por 24h.

4.4.1 Preparo do eletrodo quimicamente modificado MWNTC-NAFION®

A primeira fase da construção do eletrodo modificado consiste na limpeza mecânica da superfície do eletrodo de carbono vítreo com uma suspensão de alumina em um feltro com movimentos realizados manualmente em forma de oito. Após isso o eletrodo é lavado com água ultrapura e feita a adição da suspensão. A suspensão utilizada na modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo (ECV) foi preparada utilizando 500µL de Nafion[®] e 1mg de nanotubos de carbono de paredes multiplas (MWNTC) e homogeneizada em um agitador de Eppendorf Multi-Therm da Benchmark durante 10 minutos em 1000 rpm. A deposição foi realizada com auxilio de uma micropipeta, dispersando 10µL desta solução sobre a superfície do eletrodo base e deixado a temperatura ambiente para secar durante 5 minutos. Como parâmetro de comparação, a mesma metodologia foi utilizada no preparo de um eletrodo quimicamente modificado com grafite e Nafion[®], e outro apenas com Nafion[®].

4.4.2 Preparo do eletrodo quimicamente modificado MWNTC-CHT

O preparo do eletrodo quimicamente modificado com MWNTC e quitosana (CHT) foi feito a partir da metodologia proposta por Hudari (2014). Foi realizado o preparo de uma solução de ácido acético 1% (v/v), que teve o pH ajustado para 5,00 utilizando solução de hidróxido de sódio 1,0 mol L⁻¹. Em seguida, 5 mg de quitosana e 2 mg de MWCNTs foram adicionados em 1 mL da solução ácida, sendo submetida, em seguida, ao banho de ultrassom por 30 min. Finalmente, após a limpeza mecânica do eletrodo em feltro com suspensão de alumina e lavagem com água ultrapura, 10 μ L da suspensão foram adicionados na superfície

do ECV e levado a estufa por 10 minutos a 60°C para secagem. O mesmo procedimento foi realizado no preparo de um eletrodo quimicamente modificado com grafite e quitosona, e outro apenas com quitosana.

4.5 Otimização dos parâmetros da construção e da resposta do EQM

Foram avaliados alguns parâmetros na construção e resposta do EQM, o volume de suspensão aplicado na superfície do eletrodo (10, 15 e 20 μ L) e o pH do eletrólito de suporte (3,0 a 7,0) e os parâmetros da técnica voltametria de pulso diferencial (VPD), empregada na determinação do carbendazim.

Os parâmetros da VPD foram avaliados quanto a amplitude de pulso (ΔEp), variando-a de 10 a 100 mV, o incremento de varredura (Es), de 2 a 10 mV, e o tempo de pulso (tp) de 0,2 a 0,6 segundos. Estes parâmetros influenciam a corrente de pico (intensidade), potencial de pico (Ep), e seletividade (largura do pico), portanto devem ser avaliados.

4.6 Repetibilidade, reprodutibilidade e estabilidade da resposta do EQM

Para avaliar a precisão do eletrodo quimicamente modificado proposto, foram determinadas a repetibilidade e a reprodutibilidade da resposta do sensor.

A repetibilidade foi avaliada por meio de 10 réplicas medindo-se as correntes de pico da oxidação para carbendazim 10 mg L^{-1} em tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} (pH 7,0), com o mesmo EQM nas condições otimizadas. Foram calculados a média e o desvio padrão relativo.

A reprodutibilidade foi avaliada considerando quatro eletrodos quimicamente modificados preparados e utilizados independentemente sob as mesmas condições experimentais. As medidas foram realizadas em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) com 10 mg L⁻¹ de carbendazim. As medidas foram realizadas em triplicata e foram calculados a média e o desvio padrão relativo.

A estabilidade do EQM foi avaliada por meio da medição da corrente de oxidação do carbendazim 10 mg L^{-1} (tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 7,0), em 50 medidas sucessivas. A média e o desvio padrão foram calculados a cada 5 medidas e um gráfico de controle de estabilidade foi construído.

4.7 Curva analítica para o Carbendazim

A partir dos parâmetros otimizados na resposta do EQM, uma curva analítica foi obtida, usando cinco adições de solução estoque de carbendazim em solução eletrolítica tampão fosfato 0,1 mol L-1 (pH 7,0), com agitação da solução. Entre cada adição o eletrodo de trabalho era retirado da célula e deixado em repouso em solução tampão por 60s . A partir dos voltamogramas registrados para cada concentração do padrão foi possível construir a curva analítica. Todas as medidas foram feitas em triplicata e avaliou-se a linearidade entre corrente de pico e concentração adicionada e, calcularam-se os valores dos limite de detecção e de quantificação.

4.8 Análise de amostra real

Para demonstrar a aplicabilidade do método proposto, o EQM foi usado para detectar carbendazim em amostra de suco de laranja comercial diluído (5,0% (v/v) em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7,0), conforme metodologia utilizada por Razzino e colaboradores (2015). O suco de laranja foi adiquirido em supermercado local e, segundo o rótulo, é composto 100% por laranja, sem adição de acúcar e conservantes. Em seguida, a amostra foi fortificada com cinco adições de solução estoque de carbendazim, e analisadas pelo método proposto.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Desempenho eletroquímico dos eletrodos quimicamente modificados

A diferença no comportamento eletroquímico do carbendazim no ECV e nos eletrodos modificados com NAFION, GRAFITE-NAFION, MWNTC-NAFION, GRAFITE-CHT e MWNTC-CHT foi avaliada por voltametria de pulso diferencial em solução de CBZ10 mg L⁻¹ em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7,0, como apresentado na **Figura 8**.

Figura 8- Voltamogramas de pulso diferencial para CBZ 10 mg L⁻¹ em solução tampão fosfato 0,1 molL⁻¹ pH 7,0 para (A) ECV-NAFION, ECV-GRAFITE-NAFION e ECV-MWNTC-NAFION e (B) ECV, ECV-GRAFITE-CHT e ECV-MWNTC-CHT.



Todos os voltamogramas apresentaram pico de oxidação para o carbendazim, indicando que os eletrodos apresentam atividade eletrocatalítica e podem identificar o fungicida. No entanto, é possivel observar que os eletrodos quimicamente modificados que obtiveram a melhor resposta foram ECV-MWNTC-NAFION e ECV-MWNTC-CHT, pois apresentaram maior intensidade na corrente de pico.

Para os estudos realizados com os eletrodos ECV-MWNTC-NAFION e ECV-MWNTC-CHT observou-se um pico de oxidação para o carbendazim em 0,781 e 0,710V, respectivamente, como mostra a **Figura 9**. Comparando-se a resposta, observa-se que o pico registrado com ECV-MWNTC-CHT apresentou melhor definição, maior corrente de pico e o potencial de pico está deslocado para potencial um pouco menos positivo, evidenciando uma melhor resposta eletrocatalítica para a modificação do filme de nanotubos de carbono com quitosana. Dessa forma, a modificação realizada com nanotubos de carbono e quitosana foi a escolhida para a continuidade desse trabalho. **Figura 9-** Voltamogramas de pulso diferencial para CBZ 10 mg L⁻¹ de em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7,0 para ECV-MWNTC-NAFION e ECV-MWNTC-CHT.



Para fins exploratórios foi utilizada a voltametria cíclica para estudar o comportamento eletroquímico do carbendazim na superfície do ECV, do eletrodo modificado com quitosana e do ECV-MWNTC-CHT. Na **Figura 10** é apresentado um voltamograma cíclico do carbendazim em tampão fosfato, registrado no intervalo de potencial de 0,5 a 1,0 V.

Figura 10- Voltamogramas cíclicos para CBZ 10 mg L^{-1} em solução tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 7,0 para (a) ECV, (b) ECV- CHT e (c) ECV- MWNTC-CHT



Os voltamogramas cíclicos mostram o perfil voltamétrico do carbendazim, onde é possivel observar um pico de oxidação irreversível em 0,865 V para o ECV, 0,845 V para ECV-CHT e 0,782 V para o ECV-MWNTC-CHT. A corrente de pico observada para o ECV-MWNTC-CHT é onze vezes maior que a apresentada para ECV_CHT e 27 vezes maior que para o ECV.

Baseado neste perfil voltamétrico foi definido o intervalo de potencial de 0,5 a 1,0 V para ser explorado nos ensaios quantitativos empregando a técnica de VPD.

5.2 Otimização dos parâmetros

5.2.1 Efeito do pH do eletrólito suporte

O efeito do pH do eletrólito suporte na oxidação de CBZ foi estudado em tampao fostato 0,1 mol L⁻¹ na faixa de pH de 3,0-7,0, mantendo a concentração do carbendazim fixada em 10 mg L⁻¹. Os voltamogramas de pulso diferencial para o CBZ em diferentes valores de pH são apresentados na Figura 11.

Figura 11- Voltamogramas de pulso diferencial para $10 \text{ mg } \text{L}^{-1}$ de CBZ em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ em diferentes valores de pH para MWNTC-CHT.



É possível observar nos voltamogramas da **Figura 11**, que o menor potencial de oxidação, a melhor simetria, e maior intensidade da corrente de pico é verificada em pH 7,0. Nota-se também que o potencial de pico anódico é deslocado para potenciais mais positivos com a diminuição no valor do pH. Essa mudança no potencial é devido ao processo de oxidação do carbendazim, que envolve prótons e elétrons.

Quando os processos redox na superfície do eletrodo envolvem além da transferência de elétrons também a transferência de próton, tanto o potencial quanto a corrente de pico sofrem variações quando o pH do meio é alterado. De acordo com a literatura, o carbendazim apresenta

pKa1 = 4,2, relacionado ao grupo guanidina e pKa2 = 9,6, relacionado ao grupo carbamida (NI; SANGHVI; YALKOWSKY, 2002). Na **Figura 12** é apresentado os equilíbrios de protonação para a molécula do CBZ nos dois pKas.

Figura 12- Equilíbrios de protonação e constantes de dissociação do CBZ.



Fonte: NI; SANGHVI; YALKOWSKY, 2002.

Liao e colaboradores (2019), propuseram um mecanismo de oxidação eletroquímica do carbendazim (**Figura 13**), e segundo os autores é um processo que enovlve quatro elétrons e quatro prótons, provavelmente ocorrendo nos átomos de N2 no anel piridina e N3 na amida da molécula, e cada oxidação de átomo de nitrogênio envolve o processo de dois prótons e dois elétrons.

Figura 13- Mecanismo proposto para oxidação do Carbendazim.



Fonte: LIAO et al., 2019.

5.2.2 Efeito do volume da suspensão de nanotubos e quitosanana na superfície do ECV para a modificação

Para avaliar o efeito do volume da suspensão para a modificação, foram construídos três eletrodos quimicamente modificados, variando o volume da suspensão MWNTC-CHT na superfície do ECV entre $10-20 \,\mu$ L, e voltamogramas de pulso diferencial foram registrados para carbendazim 10 mg L⁻¹ em tampão fostato 0,1 mol L⁻¹. Os voltamogramas estão apresentados na **Figura 14** e os valores de corrente de pico para cada volume estão registrados na **Tabela 6**. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

Figura 14- Voltamogramas de pulso diferencial para CBZ 10 mg L^{-1} de em solução tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 7,0 em diferentes volumes de suspensão MWNTC-CHT.



Tabela 6- Respostas para o estudo do volume da suspenção da modificação MWNTC-CHT.

Volume (µL)	$I_{pa}\left(\mu A\right)^{*}$	DPR %
10	33,7 ± 3,31	9,78
15	$17,53 \pm 2,03$	11,53
20	$16,59 \pm 1,87$	11,30

 $*\bar{x} \pm DP$

Podemos observar nos voltamogramas da **Figura 14** e nos resultados de correntes de pico da **Tabela 6** que há uma diferença significativa na intensidade da corrente de pico para a oxidação do carbendazim que varia de acordo com o volume de suspensão aplicado. A melhor condição foi alcançada com a aplicação de 10 μ L da suspensão na superfície do eletrodo, o que pode ser visualizado pela maior resposta de corrente e menor desvio padrão relativo (DPR) das medidas.

5.2.3 Otimização dos parâmetros da técnica de VPD para a resposta do EQM

Com intuito de se alcançar melhores resultados na determinação do CBZ, em relação à sensibilidade, os parâmetros tempo de pulso (tp), incremento de potencial (Es) e amplitude de pulso (Δ Ep) da técnica de voltametria de pulso diferencial (VPD) foram avaliados.

Primeiramente foi avaliado o tempo de pulso, e os voltamogramas de pulso diferencial variando o tempo de pulso, de 0,2 a 0,6 segundos, são apresentados na **Figura 15**.

Figura 15- (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para CBZ 10 mg L⁻¹em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0), , variando o tempo de pulso, tp. Parâmetros da VOQ: $\Delta Ep = 100 \text{ mV}$ e Es = 10 mV. (B) Gráfico das correntes resultantes em função da variação do tempo de pulso.



De acordo com os voltamogramas da **Figura 15**, verifica-se que para o tp de 0,2s a intensidade da corrente de pico foi superior, destacando a importância de uma varredura de potencial lenta.

O segundo parâmetro avaliado foi o incremento de potencial Es, variando o mesmo de 2,0 a 10,0 mV, mantendo-se fixa a amplitude de pulso em 100 mV e o tempo de pulso em 0,2 s. Na **Figura 16** são apresentados os voltamogramas de pulso diferencial para o CBZ variando-se o incremento de potencial Es de 2,0 a 10,0 mV.

Figura 16- (A) Voltamogramas de pulso diferencial para CBZ 10 mg L⁻¹obtidos em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0), variando o incremento de potencial, Es. Parâmetros da VOQ: $\Delta Ep = 100 \text{ mV}$ e tp = 0,2s. (B) Gráfico das correntes resultantes em função da variação do incremento de potencial.



Observa-se resultados apresentados na Figura 16 que a melhor resposta foi obtida com 10 mV para o incremento de potencial, mostrando que a intensidade da corrente de pico aumenta linearmente com o aumento do parâmetro.

O terceiro parâmetro avaliado foi a influência da amplitude de pulso ΔEp sobre a intensidade da corrente de pico nos voltamogramas, e os voltamogramas de pulso variando-se a amplitude de pulso de 10 a 100 mV podem ser observados na **Figura 17**.

Figura 17- (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para CBZ 10 mg L⁻¹em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0), , variando a amplitude de pulso Δ Ep. Parâmetros da VOQ: Es = 10 mV e Es = 2mV. (B) Gráfico das correntes resultantes em função da variação da amplitude de pulso.



É possível verificar um deslocamento dos potenciais de pico para valores menos positivos e um aumento na intensidade das correntes de pico em função do aumento da amplitude de pulso (**Figura 17**). Baseado nestes resultados, obtou-se por empregar uma amplitude de 100 mV para os demais estudos.

Parâmetros	Intervalo estudado	Condição escolhida
рН	3,0-7,0	7,0
Volume de suspensão, µL	10 - 20	10
Tempo de pulso (t _p), s	0,2 - 0,6	0,2
Incremento de potencial (Es), mV	2 - 10	10
Amplitude de pulso (ΔE_p), mV	10 - 100	100

Tabela 7- Parâmetros estudados e escolhidos para a determinação do carbendazim.

5.3 Repetibilidade, reprodutibilidade e estabilidade

Segundo a ANVISA (2017), a precisão é o parâmetro que avalia a proximidade entre os resultados obtidos por meio de ensaios com amostras preparadas conforme descrito no método analítico a ser validado. Pode ser expressa por meio da repetibilidade, da precisão intermediária ou da reprodutibilidade, que são estimadas pelo desvio padrão relativo (DPR) da série de medições, conforme a Equação 1.

$$\% DPR = \frac{DP}{\bar{x}} \times 100$$
 Equação 1

Onde *DP* é o desvio padrão da média das correntes de pico e \overline{x} é a média dos valores de corrente de pico.

Nesse trabalho, a precisão do método foi avaliada a partir da repetibilidade e da reprodutibilidade da resposta do eletrodo ECV-MWNTC-CHT para uma solução de CBZ 10 mg L⁻¹.

O estudo de repetibilidade avaliou a resposta de 10 registros de voltamogramas de pulso diferencial sucessivos para o ECV-MWNTC-CHT, realizadas na mesma solução, com agitação magnética entre as medições.

O estudo de reprodutibilidade avaliou a construção de quatro eletrodos ECV-MWNTC-CHT, preparados de forma independente e submetidos ao mesmo procedimento.

A **Tabela 8** apresenta os valores médios de correntes de pico anódica do CBZ, desviopadrão e desvio-padrão relativo (DPR%) para repetibilidade e reprodutibilidade da resposta do eletrodo.

Parâmetro	$I_{pa} \left(\mu A \right)^*$	DPR %	Ν	
Repetibilidade	$19,5 \pm 0,91$	4,6	10	
Reprodutibilidade	$18,9 \pm 1,11$	5,9	4	

Tabela 8- Repetibilidade e reprodutibilidade da resposta do EQM.

 $*\bar{x} \pm DP$

Os resultados apresentados na **Tabela 8** mostram que o eletrodo quimicamente modificado apresenta boa repetibilidade e reprodutibilidade para determinação analítica de CBZ, uma vez que os desvios padrão relativos encontrados foram inferiores ao limite estabelecido pelo INMETRO (2020) para precisão de método em baixa concentração de analito.

O estudo da estabilidade da reposta do EQM foi realizado para avaliar seu desempenho. Para este estudo, a resposta da corrente foi registrada em tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 7,0 com carbendazim 10 mg L^{-1} em 50 medidas sucessivas. A média e o desvio padrão foram calculados a cada 5 medidas e apresentados no gráfico de controle da **Figura 18**.

O gráfico de controle consiste em um gráfico sequencial de alguma característica que é utilizada como critério de qualidade, onde são apresentados os limites estatísticos da variação para o que está sendo investigada (SKOOG, 2012). Esses limites são denominados de limite superior de controle (LSC) e limite inferior de controle (LIC) obtidos pelas Equações 2 e 3.

$$LSC = \bar{x} + \frac{3s}{\sqrt{N}}$$
 Equação 2

$$LIC = \bar{x} - \frac{3s}{\sqrt{N}}$$
 Equação 3

Onde x é a media, s é o desvio padrão da média e N é o número de réplicas que são obtidas para cada amostra.

Figura 18- Gráfico de controle da resposta do EQM para uma solução de CBZ 10 mg L^{-1} em tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 7,0, em 50 medidas sucessivas. Cada ponto equivale a N=5.



Na **Figura 18** é possivel observar que os valores médios das correntes para cada 5 medidas apresentaram flutuações, mas estão dentro dos limites de controle estatísticos (95% de confiança), com flutuações aleatórias normais. Este resultado demosntra que o filme permaneceu ativo durante estas 50 medidas, com uma boa estabilidade de resposta, sem a necessidade de refazer a modificação

5.4 Curva analítica

A linearidade corresponde a capacidade do método analítico em demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais a concentração da analito, dentro de um determinado intervalo especificado. Segundo a ANVISA (2017), deve-se usar, no mínimo, cinco concentrações diferentes, e a linearidade pode ser expressa como uma equação de reta chamada de curva analitica. Em um método voltamétrico a curva de calibração é construída em função da relação entre a corrente de pico e a concentração do analito.

A linearidade do método eletroanalítico desenvolvido, após otimização dos parâmetros, foi verificada com a construção de uma curva analítica para o eletrodo MWNTC-CHT com faixa de concentração de 1,0 a 25,0 mg L⁻¹. As medidas voltamétricas foram realizadas em triplicata (n = 3) para cada ponto da curva e está apresentada na **Figura 19**.

Figura 19- (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em tampão fosfato 0,1 mol L-1 (pH 7,0) com faixa de concentração de 1,0 a 25,0 mg L⁻¹ de CBZ (B) Curva analítica para o carbendazim na faixa de 1,0 a 25,0 mg L⁻¹.



É possível analisar, a partir da **Figura 19B**, que a resposta de corrente em função da concentração de carbendazim apresentou boa linearidade na faixa de 1,0 a 25,0 mgL⁻¹, com R² de 0,99301, e equação da reta $I_p(\mu A) = 7,25 \ 10^{-7} \pm 1,0 \ 10^{-6} + 7,20 \ 10^{-6}$ [CBZ] (mg L⁻¹) $\pm 3,4 \ 10^{-7}$.

Baseado em parâmetros da curva analítica, pode-se calcular os valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ). O LD é a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente pode ser quantificada, empregando um determinado procedimento experimental. O LQ é a menor concentração do analito que pode ser quantitativamente determinada. De acordo com Ribani e colaboradores, (2004), o LD e o LQ podem ser calculados empregando as seguinte equações:

$$LD = 3,3 x \frac{s}{s}$$
 Equação 4
$$LQ = 10 x \frac{s}{s}$$
 Equação 5

Onde s é o desvio padrão da corrente média da concentração mais baixa do analito e S o coeficiente angular da curva analítica.

Os valores de LD e LQ encontrados para o pesticida foram de 0,230 mg L^{-1} e 0,698 mg L^{-1} , respectivamente.

De acordo com o resultado obtido de LQ, percebe-se um valor superior ao valor máximo permitido de carbendazim em água potável para consumo humano (120 μ g L⁻¹), estabelecido pela Portaria de consolidação n° 5/2017.

5.5 Análise de amostra real

Para demonstrar a aplicabilidade do método proposto, foi construida uma curva analítica para o eletrodo MWNTC-CHT com faixa de concentração de 1,0 a 25 mg L⁻¹ de cabendazim em amostra de suco de laranja comercial diluído. As medidas voltamétricas foram realizadas em triplicata (n = 3) para cada ponto da curva e está apresentada na **Figura 20**.

Figura 20- (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em amostra de suco de laranja diluído na faixa de concentração de 1,0 a 25 mg L-1 de CBZ (B) Curva analítica para o carbendazim na faixa de 1,0 a 25 mg L⁻¹ em amostra de suco de laranja diluído.



Os voltamogramas mostraram que nenhum sinal eletroanalítico foi detectado na amostra antes da fortificação, o que pode ser explicado pela ausência de carbendazim ou sua presença em uma concentração abaixo do LD.

Observa-se que a corrente aumentou linearmente com o aumento da concentração de 1,0 para 25,0 mg L⁻¹ de carbendazim, apresentando R² 0,98945 e equação da reta I_p(μ A) = 3,87 10⁻⁷ ± 1,1 10⁻⁷ + 6,94 10⁻⁷ [CBZ] (mg L⁻¹) ± 4,1 10⁻⁸ (**Figura 20B**). O limite de detecção e o limite de quantificação foram calculados de acordo com as Equações 4 e 5. Os valores calculados foram 0,763 mg L⁻¹ para LD e 2,310 mg L⁻¹ para LQ.

A diferença entre os LDs e LQs para as curvas realizadas com o eletrólito suporte e com a amostra real, se deve, provavelmente, ao efeito de matriz. Estudos adicionais devem ser realizados para se avaliar interferentes. Na literatura encontram-se trabalhos que apresentam limites de detecção e quantificação menores. No entanto, o metodo proposto possui facilidade na construção do EQM e apresenta boa estababilidade.

O método proposto foi desenvolvido com sucesso para a determinação de carbendazim com a construção do EQM com nanotubos de carbono e quitosana.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho contemplou o desenvolvimento de um método voltamétrico utilizando o eletrodo modificado ECV-MWNTC-CHT, que foi aplicado com êxito na determinação do fungicida carbendazim.

Foi verificado um processo de oxidação irreversível para o pesticida CBZ em +0,77 V vs. Ag/AgCl em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ em pH 7,0. O fungicida estudado apresentou resposta voltamétrica em ampla faixa de pH, sendo o pH 7,0 escolhido para o desenvolvimento do método, por apresentar uma boa resolução do pico, e menor potencial de oxidação.

Os parâmetros instrumentais da voltametria de pulso diferencial escolhidos para o método foram △Ep de 100 mV, Es de 10 mV e tp e 0,2s. Nestas condições o perfil voltamétrico utilizando o ECV-MWNTC-CHT apresenta uma boa simetria e maior sensibilidade em relação ao ECV-MWNTC-NAFION.

A sensibilidade obtida com o ECV-MWNTC-CHT na determinação de carbendazim em tampão fosfato concedeu LD e LQ de 0,230 mg L⁻¹, 0,698 mg L⁻¹, respectivamente. Já na amostra real de suco da laranja a determinação de CBZ alcançou limite de detecção e quantificação superiores, sendo, respectivamente 0,763 mg L⁻¹ e 2,310 mg L⁻¹, provavelmente devido ao efeito de matriz. O método proposto também proporcionou medidas de repetibilidade e reprodutibilidade com DPR abaixo de 6%.

Ressalta-se neste trabalho a facilidade de preparação da modificação com filmes de nanotubos com quitosana e a boa estabilidade de resposta para o pesticida CBZ, que permaneceu eletroativo durante 50 medidas consecutivas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AE – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SAÚDE COLETIVA; FIOCRUZ – FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ; INCA – INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER. Uma verdade cientificamente comprovada: os agrotóxicos fazem mal à saúde das pessoas e ao meio ambiente. Abrasco; Fiocruz; Inca, 6 set. 2013.

ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. **Revista Chemkeys**, n. 3, p. 1–21, 17 set. 2018.

ÁLISON, M. et al. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE QUITOSANA/NANOTUBO DE CARBONO. 220 Simpósio Internacional de Iniciação Científica e Tecnológica da USP, 2014.

ALOTHMAN, Z. A.; WABAIDUR, S. M. Application of carbon nanotubes in extraction and chromatographic analysis: A review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 5, p. 633–651, 1 jul. 2019.

ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2021. C24 – Carbendazim. Disponivel em: https://www.gov.br/anvisa/pt-zr/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/c/4227json-file-1/view ... Acesso em 13/03/2022

ARNAUD, Thatiana Montenegro Stamford. **Preparação, caracterização e aplicação de Nanocompósitos de quitosana/quantum dots fluorescentes**. Recife, 2012. 181f. : Tese (doutorado) Universidade Federal de Pernambuco. Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Ciência de Materiais, 2012..

BRASIL, 2002. Decreto N° 4074, de 04 de janeiro de 2002. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm >.. Acesso em 13/03/2022.

BRASIL. Portaria de Consolidação no 5 de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. **Ministério da Saúde**, p. 926, 2017.

BRASIL. RDC N. 166, de 25 de Julho de 2017, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, v. 2017, p. 1–21, 2017.

CARVALHO, Sâmea Eulles Quixaba de. **Desenvolvimento e aplicação de eletrodos quimicamente modificados com hexacianoferratos dos metais Fe, Ni e Co.** 2011. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2011. doi:10.11606/D.75.2011.tde-16092011-155444.

DA SILVA, G. B. F. **Desenvolvimento de método voltamétrico para a determinação simultânea de pesticidas em água utilizando eletrodo compósito**. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de química, Universidade Federal de Mato Grosso. Mato Grosso, 2020.

DUMITRESCU, I.; UNWIN, P. R.; MACPHERSON, J. V. Electrochemistry at carbon nanotubes : perspective and issues. **Chemical Communications**, v. 0, n. 45, p. 6886–6901, 10 nov. 2009.

ESAWI, A. M. K.; FARAG, M. M. Carbon nanotube reinforced composites: Potential and current challenges. **Materials & Design**, v. 28, n. 9, p. 2394–2401, 1 jan. 2007.

FAGAN-MURPHY, A.; ALLEN, M. C.; PATEL, B. A. Chemically modified multiwall carbon nanotube composite electrodes: An assessment of fabrication strategies. **Electrochimica Acta**, v. 152, p. 249–254, 10 jan. 2015.

HUDARI, Felipe Fantinato. Eletrodos impressos descartáveis e de carbono vítreo modificados com grafeno e compósito de nanotubos de carbono-quitosana aplicados na determinação de corantes de cabelo. 2014. 113 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2014.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normatização e Qualidade Industrial. Orientação Sobre Validação de Métodos Analíticos. Documento de Caráter Orientativo DOQ-CGCRE-008; 2020; Vol. 9.

KANG, S. T.; SEO, J. Y.; PARK, S. H. The characteristics of CNT/Cement composites with acid-treated MWCNTs. Advances in Materials Science and Engineering, v. 2015, 2015.

KHAMMAS, Z. A. A.; AHMAD, S. S. Cloud point extration of carbendazim pesticide in foods and environmental matrices prior to visible spectrophotometric determination. Science Journal of Analytical Chemistry. v. 4, n. 3, p. 30 - 41, 2016.

LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. DE. Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico. **Quim. Nova**, p. 672–678, 2009.

LIAO, X. 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, 19 mar. 2019.

LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. SENSORES ELETROQUÍMICOS: CONSIDERAÇÕES SOBRE MECANISMOS DE FUNCIONAMENTO E APLICAÇÕES NO MONITORAMENTO DE ESPÉCIES QUÍMICAS EM AMBIENTES MICROSCÓPICOS. **Quim. Nova**, v. 29, n. 6, p. 1318–1325, 2006.

LÚCIO, M. M. L. M. Determinação voltamétrica de triclocarban e carbendazim em produtos de higiene pessoal e água potável. **Revista Trabalho Necessário**, v. 18, n. 35, p. 363, 2020.

MAXIMIANO, E. M. et al. Modification of carbon paste electrodes with recrystallized zeolite for simultaneous quantification of thiram and carbendazim in food samples and an agricultural formulation. **Electrochimica Acta**, v. 259, p. 66–76, 1 jan. 2018.

MELGAR, L. Z. Estudo das interações entre os fungicidas (carbendazim e fuberidazole) e as partículas de argila em suspensão aquosa. Adsorção, fotofísica e fotoquímica. São Carlos: Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, 19 jan. 2009.

MOSES, P.R; WIER, L., MURRAY, RW., Chemically Modified Tin Oxide Electrode. Anal. Chem., v. 47, n.12, p. 1882, 1975.

NI, N.; SANGHVI, T.; YALKOWSKY, S. H. Solubilization and preformulation of carbendazim. International Journal of Pharmaceutics, v. 244, n. 1–2, p. 99–104, 5 set. 2002.

PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. D. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Quimica Nova**, v. 25, n. 6 A, p. 1012–1021, nov. 2002.

RAVELO-PÉREZ, L. M. et al. Carbon nanotubes: Solid-phase extraction. Journal of Chromatography A, v. 1217, n. 16, p. 2618–2641, 16 abr. 2010.

RAZZINO, C. A. et al. Sensitive determination of carbendazim in orange juice by electrode modified with hybrid material. **Food Chemistry**, v. 170, p. 360–365, 1 mar. 2015.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quimica Nova**, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004.

RIBEIRO, W. F. **Otimização de um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono para detecção voltamétrica do fungicida carbendazim**. TCC (Trabalho de conclusão de curso em química), Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade da Paraíba. Paraíba, 2016.

SCHIESARI, L.; Defensivos agrícolas: Como evitar danos à saúde e ao meio ambiente, série boas práticas, 1^a ed.; IPAM: Manaus, 2012.

SEVERO, F. R. J. **Eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianinade cobalto para determinação de carbenzim em laranjas.** Dissertação (Dissertação de mestrado em química), Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade da Paraíba. Paraíba, 2018.

SILVA, R. C.; BARROS, K. A.; PAVÃO, A. C. CARCINOGENICIDADE DO CARBENDAZIM E SEUS METABÓLITOS. **Quim. Nova**, v. 37, n. 8, p. 1329–1334, 2014.

SKOOG, Douglas; WEST, Donald; HOLLER, James; CROUCH, Stanley. Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2012

SOUZA, Maria de Fátima Brito. ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS APLICADOS À ELETROANÁLISE: UMA BREVE ABORDAGEM. Química Nova, Campinas, v. 2, n. 20, p.191-195, abr. 1996.https://doi.org/10.1002/elan.1140010203

STRADIOTTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 14, n. 2, p. 159–173, 2003.

TROJANOWICZ, M. Analytical applications of carbon nanotubes: a review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 5, p. 480–489, 1 maio 2006.

VIEIRA FILHO, J. E. R.; FISHLOW, A. Agricultura e indústria no Brasil: inovação e competitividade. Brasília: Ipea, 2017. 305 p.

WANG, J. Electrochemical biosensors: Towards point-of-care cancer diagnostics. Biosensors and Bioelectronics. Anais...Elsevier, 15 abr. 2006

WANG, J. Modified electrodes for electrochemical sensors. **Electroanalysis**, v. 3, n. 4–5, p. 255–259, 1 maio 1991.

WANG, X. et al. Determination of pesticides and their degradation products in water samples by solid-phase extraction coupled with liquid chromatography-mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 149, p. 104013, 1 set. 2019.

ZOSKI, C. G. Handbook of Electrochemistry. First ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.