



INSTITUTO  
FEDERAL  
Alagoas

**INSTITUTO FEDERAL DE ALAGOASCAMPUS  
MACEIÓ  
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**NICHOLAS EMMANUEL CONSTANTINO MARIANO**

**SENSORES ELETROQUÍMICOS PARA DETERMINAÇÃO DE  
AGROQUÍMICOS – REVISÃO DE MÉTODOS EMPREGADOS PARA O  
HERBICIDA METRIBUZIN**

**Maceió, AL  
2023**

NICHOLAS EMMANUEL CONSTANTINO MARIANO

SENSORES ELETROQUÍMICOS PARA DETERMINAÇÃO DE  
AGROQUÍMICOS – REVISÃO DE MÉTODOS EMPREGADOS PARA O  
HERBICIDA METRIBUZIN

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Alagoas, campus Maceió, como requisito parcial para obtenção do grau de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Albuquerque de Souza

Maceió, AL

2023



**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação**  
**Instituto Federal de Alagoas**  
**Campus Maceió**  
**Biblioteca Benevides Monte**

---

541.37

M333s Mariano, Nicholas Emmanuel Constatino.

Sensores eletroquímicos para determinação de agroquímicos [recurso eletrônico] : revisão de métodos empregados para o herbicida Metribuzin / Nicholas Emmanuel Constantino Mariano. – Dados eletrônicos (1 pdf: 1,61 MB). – 2023.

Trabalho com 52 f.

Inclui figuras (coloridas, preto e branco) e tabelas.

Orientação: Prof. Dr. Antonio Albuquerque de Souza.

Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Instituto Federal de Alagoas, *Campus Maceió*, Maceió, 2023.

1. Química. 2. Sensores eletroquímicos. 3. Metribuzin (MTZ) – Herbicida. 4. Agroquímicos. I. Título.

---

**Franciane Monick Gomes de França**  
**Bibliotecária – CRB 4/1831**


NICHOLAS EMMANUEL CONSTANTINO MARIANO

# **SENSORES ELETROQUÍMICOS PARA DETERMINAÇÃO DE AGROQUÍMICOS – REVISÃO DE MÉTODOS EMPREGADOS PARA O HERBICIDA METRIBUZIN**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Alagoas, campus Maceió, como requisito parcial para obtenção do grau de Licenciado em Química.

Aprovado em: 04/12/2023:

## **BANCA EXAMINADORA**

 Documento assinado digitalmente  
**ANTONIO ALBUQUERQUE DE SOUZA**  
Data: 19/03/2024 21:58:27-0300  
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

---

Prof. Dr. Antonio Albuquerque de Souza


Instituto Federal de Alagoas - IFAL

 Documento assinado digitalmente  
**ALAN JOHN DUARTE DE FREITAS**  
Data: 19/03/2024 20:34:07-0300  
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

---

Prof. Dr. Alan John Duarte de Freitas

Instituto Federal de Alagoas - IFAL

 Documento assinado digitalmente  
**CLEVLTON BEZERRA LOPES**  
Data: 20/03/2024 05:58:45-0300  
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

---

Prof. Dr. Cleylton Bezerra Lopes

Instituto Federal de Alagoas - IFAL

Dedico esta monografia a Deus, pela dádiva da vida, sem ele eu não teria capacidade cognitiva para concluir este trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente dedico à Deus pelo dom da vida e por sempre está renovando, guiando e mantendo perseverança, pois sem ele não chegaria aqui. Aos meus pais João Mariano e Josilene Constantino pela educação, pela instrução, ensinamentos e o total apoio e investimento nos meus estudos, como também, seguindo a carreira docente da minha amada mãe, ambos foram fundamental no meu processo de formação no caráter, moral e educacional.

Quero agradecer ao primeiro colega e hoje um grande amigo que levarei para a vida, Fred Willames, lembro-me do dia desde a matrícula quando o conheci e durante a jornada do curso adquirir bastante conhecimento pela sua experiência de vida, pois foi um grande parceiro, na qual, foi importante no meu processo de formação.

Ao José Arnaldo que foi uma das pessoas que tive maior satisfação de conhecer e o carinho que tenho por sempre está presente e levarei para a vida e também foi importante no meu processo de formação.

Como também ao Edilson, Irene, Lizandra, Everton que foram companheiros durante o curso e sempre presente e aprendendo.

Quero agradecer também a duas pessoas que tive ao longo do curso um enorme carinho e aproximação nos projetos de iniciação científica (PIBIC) ao Carlos Henrique e Sara Souza onde compartilhamos vários momentos no laboratório adquirindo conhecimentos, brincadeiras e hoje levo-os para vida, como também, foram importante no meu processo de formação.

Dedico também aos colegas que fui conhecendo ao longo do projeto a Letícia Romão que fomos batizados de irmãos por desenvolver pesquisa juntos, ao Raul por sempre está presente no laboratório é um garoto com futuro promissor e a minha segunda irmã que desenvolvemos juntos Joyce .

Dedico ao amigo Francisco Tenório conhecido como Chico, que foi fundamental e primordial no meu processo de formação e principalmente na parte prática no laboratório.

A minha amada e companheira, Natalia Rodrigues, onde sempre esteve presente em cada momento seja os bons e ruins sempre incentivando e presente em cada momento, na qual, foi muito importante nessa caminhada.

Dedico também ao Professor e orientador Dr. Antônio Albuquerque de Souza por abrir as portas e dar oportunidade nos projetos de iniciação, na qual, teve uma enorme importância na minha carreira acadêmica, como também, nas

orientações e construção desta monografia.

A todos professores do instituto seja na área pedagógica e na parte específica da disciplina onde foram muito importante no meu processo de formação sem eles não estaria aqui hoje carregando certa bagagem adquiridas pelos mesmos.

Ao IFAL, CNPq e FAPEAL pela oportunidade de bolsa de iniciação científica que foi fundamental e imprescindível no aprendizado.

## RESUMO

A crescente procura de alimentos levaram ao desenvolvimento de vários agentes de controle de pragas para aumentar o rendimento das colheitas. E devido ao aumento populacional, tornou-se necessário a utilização desses agentes para suprir a demanda alimentar. Contudo, o seu excesso causa danos à saúde humana e ao meio ambiente. O Metribuzin (MTZ) é um dos herbicidas mais comuns para o controle das ervas daninhas, porém devido ao aumento e o seu excesso é necessário o monitoramento e a determinação deste herbicida que é essencial para diminuir os riscos ao meio ambiente e à saúde humana. Uma das alternativas que vem crescendo para a sua determinação é a utilização de sensores eletroquímicos que consiste em traduzir as informações químicas de determinados analitos em sinais elétricos mensuráveis (STRADIOTTO; YAMANAKA; ZANONI, 2003; KIMMEL et al., 2012). Estes dispositivos podem apresentar alta sensibilidade, são de fácil preparo e baixo custo relativo. Podem se caracterizar também pela versatilidade, visto que é possível analisar moléculas de interesse ambiental (ŠVORC; RIEVAJ; BUSTIN, 2013), alimentício (PACHECO et al., 2015). Neste trabalho, foi selecionado algumas revisões literárias em que os autores demonstraram a construção desses sensores eletroquímicos para a determinação do Metribuzin utilizando diferentes mediadores onde: (Lima, 2009) utilizou Pasta de carbono/Nujol para determinar o MTZ; (Fatah, 2022) utilizou NTCPM/MIP-EPC para determinar o MTZ; (Moreno, 2009) utilizou Eletrodo de Filme de Bismuto para a determinação; (Ranganatha, 2022) utilizou CS-PC/BPE/ECV para a determinação de MTZ; (Yamuna, 2022) utilizou NTO-eGR/ECV para determinar o MTZ.

**Palavras-chave:** Agroquímicos; Metribuzin; Sensor eletroquímico.

## ABSTRACT

The increasing demand for food has led to the development of various control agents to increase crop yields. And due to the population increase, it became necessary to use these agents to meet food demand. However, its excess causes harm to human health and the environment. Metribuzin (MTZ) is one of the most common herbicides for the control of organic weeds, however, due to its increase and excess, it is necessary to monitor and determine this herbicide, which is essential to reduce risks to the environment and human health. One of the alternatives that has been growing for its determination is the use of electrochemical sensors that consist of translating the chemical information of certain analytes into measurable electrical signals (STRADIOTTO; YAMANAKA; ZANONI, 2003; KIMMEL et al., 2012). These devices can have high sensitivity, are easy to prepare and have a relative low cost. They can also be characterized by details, as it is possible to analyze molecules of environmental interest (ŠVORC; RIEVAJ; BUSTIN, 2013), foods (PACHECO et al., 2015). In this work, some literary sensors were selected in which the authors provided the construction of these electrochemicals for the determination of Metribuzin using different mediators where: (Lima, 2009) used carbon paste/Nujol to determine the MTZ; (Fatah, 2022) used NTCPM/MIP-EPC to determine the MTZ; (Moreno, 2009) used a Bismuth Film Electrode for determination; (Ranganatha, 2022) used CS-PC/BPE/ECV to determine MTZ; (Yamuna, 2022) used NTO-eGR/ECV to determine MTZ.

**Keywords:** Agrochemicals; Metribuzin; Electrochemical sensor.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura química dos herbicidas: <b>(a)</b> glifosato; <b>(b)</b> glifosinato de amônio; <b>(b)</b> 2,4-D, respectivamente .....	15
Figura 2- Estrutura química do metribuzin .....	16
Figura 3- Etapas fotoquímica e bioquímica da fotossíntese e seu fluxo de elétrons. ....	19
Figura 4- Esquema da redução do metribuzin proposta por Ludvik. ....	21
Figura 5- Modelo esquemático dos principais componentes de um sensor .....	24
Figura 6- Formas alotrópicas do carbono: (a) grafite, (b) diamante, (c) fulereno e (d) nanotubos de carbono .....	27
Figura 7- a) Folha de grafeno / b) Nanotubo de carbono com parede simples / c) Nanotubo de carbono com parede múltipla .....	28
Figura 8- CVs de EPCs simples, NIP, MIP e NTCPMs/MIP modificados usando FCN 2,5 mM em solução de KCl 0,1 M na taxa de varredura potencial de 50 mVs <sup>-1</sup> / (b) CVs de solução FCN 2,5 mM para Epcs modificados com 5% MIP (1:5:30) em várias taxas de varredura potenciais variando de 10 a 250 mV/s <sup>-1</sup> . ....	32
Figura 9- Picos de DPV de 1 mM DCPIP em solução BR (pH 2) do sensor impresso após incubação com várias concentrações de MTZ. ....	34
Figura 10- Picos de corrente como uma função da raiz quadrada da taxa de varredura (n = 3).....	35
Figura 11- Curva de calibração correspondente. ....	36
Figura 12- Efeito da concentração de metribuzin sobre o sinal VPD em BiFE e ECV em H2SO4 0,10 M. Concentração de metribuzin: a) 0, b) 9,0, c) 18, d) 36, e) 90, f) 125, g) 200 mM. ....	37
Figura 13- Picos de corrente como uma função de raiz quadrada da taxa de varredura. ....	38
Figura 14- ECV de 1 mmol L <sup>-1</sup> de MTZ em tampão acetato pH 4,0 no eletrodo de GC. Efeito da taxa de varredura. ....	39
Figura 15- (a) VPD de uma solução de MTZ 1,0 mmol L <sup>-1</sup> em tampão acetato 0,2 mol L <sup>-1</sup> , pH 4,0, obtida sem modificação. (b) Tempo de acumulação VS Ipa. ....	40
Figura 16- Voltametria de onda quadrada de solução de MTZ 1,0 mmol L <sup>-1</sup> em tampão acetato 0,2 mol L <sup>-1</sup> , pH 4,0, no eletrodo PC/óleo rícino. A inserção gráfica Ipa vs. [MTZ] (Curva de Calibração). ....	42
Figura 17- (a) Gráfico de Nyquist de ECV limpo e (b) CS-PC BPE/ECV em 5mM [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup> contendo KCl 0,5 M a 100 MHz a 1 kHz <b>(A)</b> ; VC de ECV limpo (a) e (b) CS-PC BPE/ECV a 50 mVs <sup>-1</sup> <b>(B)</b> ; VCs de CS-PC BPE/ECV em 5 mM [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup> contendo 0,5 KCl 0,5 M em diferentes faixas de varredura de 10 a 100 mVs <sup>-1</sup> <b>(C)</b> e o gráfico linear entre a corrente de pico vs raiz quadrada da taxa de varredura (v <sup>1/2</sup> (mV <sup>-1</sup> ) <sup>1/2</sup> ) <b>(D)</b> . ....	43
Figura 18- (A) VPD de MTZ com diferentes concentrações (0,01-465 μM) na existência de 50μM em tampão acetato 0,1 M com pH 5,0 em CS-PC BPE/CGE a 50 mVs <sup>-1</sup> ; (B)- Gráfico de calibração entre corrente de pico versus concentração de MTZ.....	45
Figura 19- (a) ECVs de NTO-eGR/ECV, NTO-ECV, Ni <sub>3</sub> TeO <sub>6</sub> /ECV, eGR/ECV e ECV puro em tampão acetato 0,1 M (pH 5) a uma taxa de varredura de 50 mVs. (b) ECVs de NTO-eGR/ECV, NTO/ECV, Ni <sub>3</sub> TeO <sub>6</sub> /ECV, eGR/ECV e ECV limpo em tampão acetato 0,1 M contendo 100 μM de MTZ (pH 5) a uma taxa de varredura (10 – 100 mVs); inserção: gráfico linear de E <sub>p</sub> vs ln v. (d) Gráfico linear de v <sup>1/2</sup> vs I <sub>pc</sub> e as barras de erro marcada para n = 5 .....	48
Figura 20- VPD de NTO-eGR/ECV em tampão acetato 0,1 M (pH 5) com diferentes concentrações de MTZ (0,01-161,36 uM) e inserção mostra o gráfico de calibração, ou seja, a corrente de resposta vs concentração de MTZ). ....	50

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Uso agrícola autorizado para o Metribuzin.....	17
Tabela 2- Espécies de plantas daninhas infestantes das lavouras brasileiras combatidas pelo herbicida Metribuzin.....	17
Tabela 3- Características químicas e físicas do Metribuzin .....	18
Tabela 4- Comparação de diferentes sensores eletroquímicos para determinação de metribuzin.....	30
Tabela 5- Tabela do Sistema Difusional. ....	38

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
1.1	AGROQUÍMICOS .....	12
1.2	METRIBUZIN .....	16
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>22</b>
2.1	OBJETIVOS GERAL: .....	22
2.2	ESPECÍFICOS: .....	22
<b>3</b>	<b>SENSORES QUÍMICOS</b> .....	<b>23</b>
3.1	SENSORES ELETROQUÍMICOS .....	23
3.2	ELETRODOS QUÍMICAMENTE MODIFICADOS .....	25
3.3	NANOTUBOS DE CARBONO .....	26
3.4	DETERMINAÇÃO DE METRIBUZIN PELO EMPREGO DE ELETRODOS QUÍMICAMENTE MODIFICADOS .....	28
<b>4</b>	<b>DETERMINAÇÃO DE MTZ PELO EMPREGO DE SENSORES QUÍMICOS</b> .....	<b>32</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>51</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>52</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 AGROQUÍMICOS

De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa), pela Lei Federal 7.802 de 11.07.89, os agroquímicos são definidos como:

*“Os 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 considerados nocivos; substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento; componentes: os princípios ativos, os produtos técnicos, suas matérias-primas, os ingredientes inertes e aditivos usados na fabricação de agrotóxicos e afins.”*

Segundo Moraes (2019), os termos pesticida, agrotóxico e agroquímico são equivalentes ao que alguns denominam em português de defensivo agrícola ou produto fitossanitário. Estes termos são usados neste texto de forma intercambiável, devendo-se atentar, contudo, para o fato de que a literatura científica internacional utiliza preferencialmente os termos pesticida e agroquímico, abrangendo produtos químicos tanto venenosos como não venenosos. O termo agrotóxico, contudo, abrange apenas produtos de toxicidade comprovada.

Logo, os agroquímicos podem ser classificados de acordo com a sua destinação e aplicação. Pesticidas são substâncias utilizadas no controle de organismos indesejados, incluindo insetos, roedores, fungos e ervas daninhas. Sua classificação pode ocorrer por diferentes critérios, tais como: origem (orgânica ou inorgânica), estrutura química, toxicidade e finalidade. No entanto, a classificação mais usual considera o tipo de organismos alvo (algicida para algas; acaricida para ácaros; bactericida para bactérias, fungicida para fungos; herbicida para ervas daninhas, inseticidas para insetos, entre outros). (de MEDEIROS; ACAYABA; MONTAGNER, 2021, p. 01).

No final da década de 60 e no início da década de 70, fomentando a produção e exportação dos produtos agrícolas, assim como acabar ou minimizar a fome no mundo, a Revolução Verde (RV) foi um modelo que estendeu o uso da tecnologia no campo a partir do incentivo da utilização de agrotóxicos e fertilizantes (SILVA; FALCHETTI, 2011).

A produção agrícola tornou-se o principal mercado de sustento das famílias rurais e que, por séculos, desenvolveu-se graças ao meio de vida das famílias dos agricultores. Porém, as mudanças tecnológicas e o novo formato organizacional acarretam no aumento da produtividade e mecanização de diversas atividades. Conseqüentemente, para o combate das pragas no campo, os agentes químicos passaram a ser mais presentes e em grandes quantidades no meio rural, em específico os agrotóxicos (LARA, 2013).

O uso intensivo desses princípios ativos pode acarretar uma série de efeitos para a saúde humana resultante da exposição dos agroquímicos que pode ser de forma direta ou indireta (VOSGERAU; ROMANOWSKI, 2014). Existem diversos estudos que relacionam o aparecimento de comorbidades associadas aos agroquímicos, como por exemplo as doenças mentais, câncer, irritação da pele. Essas patologias desenvolvidas por diversos fatores, como manipulação incorreta dos mesmos (SIQUEIRA; KRUSE, 2008).

No meio ambiente, o efeito do uso intensivo de agrotóxicos causa desde a degradação do solo e da água até a contaminação de organismos aquáticos e terrestres, podendo até mesmo levar à letalidade. Estudos mostram que alimentos expostos para o consumo humano também podem estar contaminados por resíduos dessas substâncias utilizadas no campo. Além disso, a composição nutricional dos alimentos contaminados por agrotóxicos pode ser alterada, de forma a reduzir, por exemplo, sua própria quantidade de antioxidantes. (de ALBUQUERQUE; LOPEZ, 2021).

Alguns conceitos sobre herbicidas estão relacionados à maneira pela qual podem ser classificados. Essa classificação refere-se ao grupo de plantas que o herbicida controla. Quando foram desenvolvidos os primeiros herbicidas orgânicos de ação seletiva, esses produtos passaram a ser denominados de graminicidas e latifolicidas. Além desses produtos, existiam aqueles herbicidas que não são seletivos, sendo denominados de herbicidas de amplo espectro (ou de ação total). Esses produtos eram assim caracterizados:

a) Graminicidas – herbicidas que matam, predominantemente, plantas de folhas estreitas (monocotiledôneas), tendo ação sobre algumas folhas largas (eudicotiledôneas). São exemplos os herbicidas trifluralina, pendimetalina, orizalina e entre outros;

b) Graminicidas exclusivos – herbicidas que matam exclusivamente folhas estreitas (monocotiledôneas), sendo, portanto, seletivos para folhas largas

(eudicotiledôneas). São exemplos os herbicidas fenoxaprope-p-etílico, asulam, entre outros;

c) Latifolicidas – herbicidas que matam, predominantemente, plantas de folhas largas (eudicotiledôneas), tendo ação sobre algumas folhas estreitas (monocotiledôneas). São exemplos os herbicidas atrazina, simazina, bromacil, entre outros;

d) Latifolicidas exclusivos – herbicidas que matam exclusivamente folhas largas (eudicotiledôneas), sendo, portanto, seletivos para folhas estreitas (monocotiledôneas). São exemplos os herbicidas bentazona, metribuzin, entre outros;

e) De amplo espectro – herbicidas que matam, indistintamente, plantas daninhas de folhas estreitas e de folhas largas. São exemplos os herbicidas glifosato, glufosinato de amônio.

Por seletividade, entende-se que o herbicida é incapaz de eliminar determinada planta daninha, ou seja, por algum motivo, normalmente metabólico, a planta é capaz de metabolizar o produto, reduzindo o potencial tóxico ou mesmo inativando o produto. Quanto à seletividade, os herbicidas podem ser divididos em:

a) Seletivos – que matam as plantas daninhas e não causam efeitos deletérios drásticos à determinada cultura agrícola que esteja sendo cultivada. São herbicidas seletivos: 2,4-D para cana-de-açúcar, atrazina e nicosulfuron para milho, fomesafen para feijão, imazetapir para soja etc.

b) Não-seletivos – que além de matar as plantas daninhas podem causar efeitos deletérios drásticos, podendo causar a morte da cultura agrícola que está sendo cultivada. São herbicidas não seletivos: glifosato, paraquat, glufosinato de amônio, entre outros.

Diversas são as classificações de herbicidas com base no mecanismo de ação. Nesta obra, adotar-se-ão os princípios de classificação feita pelo Comitê de Ação à Resistência a Herbicidas (HRAC - BR), entidade internacional de estudo da resistência de plantas daninhas a herbicidas e seu manejo. Antes de listar os mecanismos de ação dos herbicidas, é importante fazer a distinção entre modo de ação e mecanismo de ação. Assim sendo:

a) Modo de ação – conjunto de eventos metabólicos que resultam na expressão final do herbicida sobre as plantas, incluindo os sintomas visíveis (engloba o mecanismo de ação). Portanto, o modo de ação representa todo o

comportamento do herbicida desde seu contato com a planta até a expressão final do seu efeito tóxico;

b) Mecanismo de ação – primeiro evento metabólico (sítio de ação) das plantas onde o herbicida atua. Assim, o mecanismo de ação está inserido no modo de ação do herbicida.

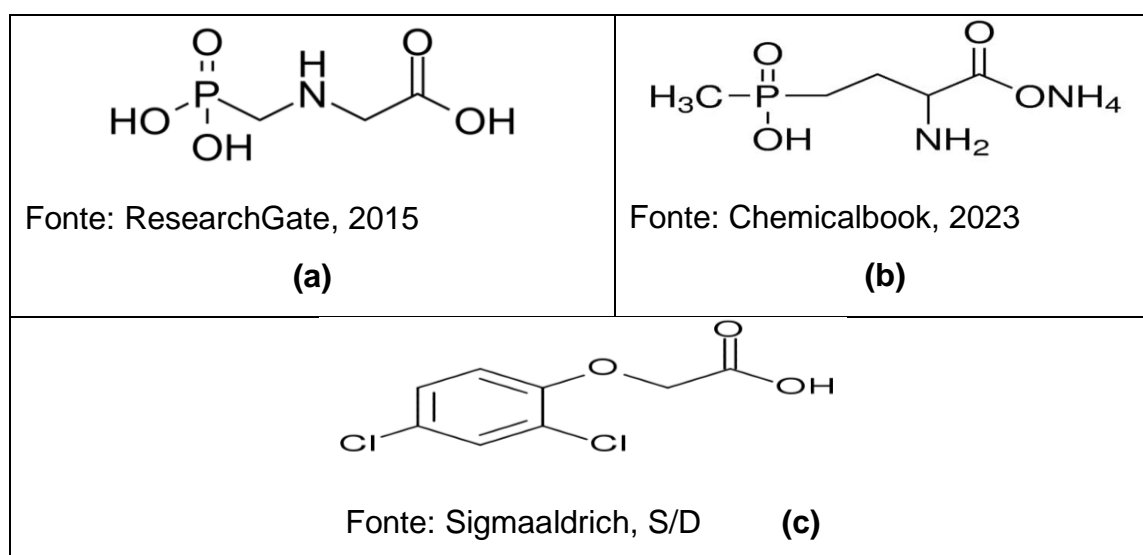
O mecanismo de ação pode ser dividido em dois grupos:

a) Enzimático – quando a ação do herbicida ocorre sobre alguma enzima do metabolismo da planta;

b) Não-enzimático – quando a ação do herbicida ocorre sobre algum evento metabólico da planta sem ocorrer a ligação com uma enzima específica.

Várias práticas agrícolas podem ajudar na prevenção da evolução da resistência e no manejo de plantas daninhas resistentes, sendo indicadas: rotação de mecanismos de ação; aplicações sequenciais; associações de herbicidas com diferentes mecanismos de ação e detoxificação (embora sejam indiretamente proibidas); uso de herbicidas de baixo residual e amplo espectro, reduzindo a pressão de seleção; rotação de culturas e sistemas de cultivo; realização de monitoramento e manejo integrado de plantas daninhas. (CARVALHO, 2013).

**Figura 1-** Estrutura química dos herbicidas: **(a)** glifosato; **(b)** glifosinato de amônio; **(c)** 2,4-D, respectivamente



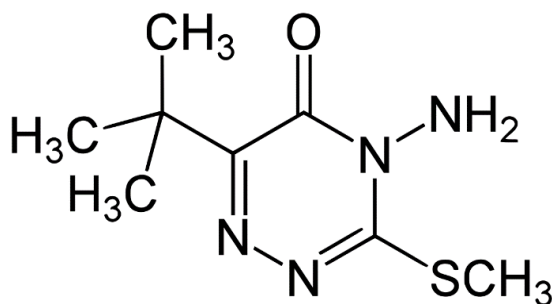
Hoje em dia, existe uma ampla variedade de agroquímicos que está disponível comercialmente nos mercados, portanto, tornou-se essencial estabelecer métodos rápidos, fáceis e confiáveis para determinação de seus ingredientes ativos, para fins regulatórios, para evitar qualquer possível uso

excessivo e toxicidade. Assim, neste trabalho, será utilizado e abordado a detecção eletroquímica de MTZ. (Fata *et al.* 2022).

## 1.2 METRIBUZIN

O metribuzin é um dos herbicidas mais utilizados no Brasil, cujo nome químico é 4-amino- 6-terc-butil-4,5-di-hidro-3-metiltio-1,2,4-triazin-5-ona, o qual foi desenvolvido em 1971 pela empresa Bayer na Alemanha. É um herbicida do grupo III da classe toxicológica III, moderadamente tóxico (Segundo Anvisa), pertence ao grupo químico das triazinonas ou triazinas assimétricas, que possui dois átomos de nitrogênio e dois átomos de carbono adjacente (figura X). (ZHANG *et al.*, 2014; VELISEK *et al.*, 2009).

**Figura 2-** Estrutura química do metribuzin



Fonte: SILVA, 2018

O metribuzin é um dos herbicidas mais tradicionais no tomateiro no Brasil, sobretudo o rasteiro (para processamento industrial) (Correia, 2015) –. Este herbicida é usado em pré e pós plantio em pré emergência, bem como no plantio direto para o controle de ervas daninhas em culturas de soja e em pós plantio nas culturas de batata, cana-de-açúcar, café, aspargo, mandioca, tomate e trigo (Figueira, 2012). Na tabela 2 podem ser observadas a lista completa em que o metribuzin pode ser aplicado, como também, seu limite máximo regulado pela Anvisa.

**Tabela 1-** Uso agrícola autorizado para o Metribuzin

Culturas	Modalidade de Emprego (Aplicação)	LMR mg/kg	Intervalo de Segurança
Aspargo	Pré-emergência	0,1	7 dias
Batata	Pré/pós-emergência	0,1	60 dias
Café	Pré/pós-emergência	0,1	60 dias
Cana-de-açúcar	Pré/pós-emergência	0,1	120 dias
Mandioca	Pré-emergência	0,1	(1)
Soja	Pré-emergência	0,1	(1)
Tomate	Pré-/pós-emergência	0,1	60 dias
Trigo	Pós-emergência	0,1	90 dias

Fonte: ANVISA “gov.com/anvisa”

**LMR** – Limite máximo de resíduo (quantidade de agrotóxico, em miligrama, que pode estar presente em um quilo de alimento após uso do agrotóxico, sem que haja prejuízo à saúde humana).

1. Intervalo de segurança não determinado devido a modalidade de emprego

O Metribuzin é registrado pelo MAPA sob nº 04114, com uma classificação toxicológica III – medianamente tóxica e classificação do potencial de periculosidade ambiental II– produto muito perigoso ao meio ambiente (MAPA, 2022). A dose do produto a ser aplicada depende do tipo cultura plantada (MAPA - ANVISA/IBAMA, 2022). Mas para as culturas seletivas do metribuzin, as dosagens sugeridas variam entre 0,144 e 1,92 L ha<sup>-1</sup> do ingrediente ativo (LORENZI, 2006). Quando o produto é aplicado no campo pode controlar as mais diversas espécies de plantas daninhas tão comuns em lavouras brasileiras. Algumas delas estão na Tabela 2.

**Tabela 2-** Espécies de plantas daninhas infestantes das lavouras brasileiras combatidas pelo herbicida Metribuzin.

PLANTAS DANINHAS	
Picão-preto	Nabo ou nabiça
Caruru	Quebra-pedra
Beldroega	Joá-de-capote
Serralha	Mostarda

Capim pé-de-galinha	Apaga-fogo
Cipó de veado	Mentruz
Guanxuma	Capim braquiária
Gorga	Capim colchão
Capim carrapicho	Maria-mole

**Fonte:** (VARELA, 2005)

No ambiente (solo e água) o metribuzin apresenta persistência (meia-vida) de 1 a 2 meses dependendo da textura do solo e das condições climáticas. Este herbicida é moderadamente adsorvido na maioria dos solos, apresenta alta afinidade com a matéria orgânica do solo e é adsorvido com menor intensidade nas argilas. A adsorção diminui com o aumento do pH. (FIGUEIRA, 2012). Outras propriedades podem ser observadas, na tabela 3, de acordo com o perfil ambiental, com fundamento legal para avaliação ambiental do IBAMA.

**Tabela 3-** Características químicas e físicas do Metribuzin

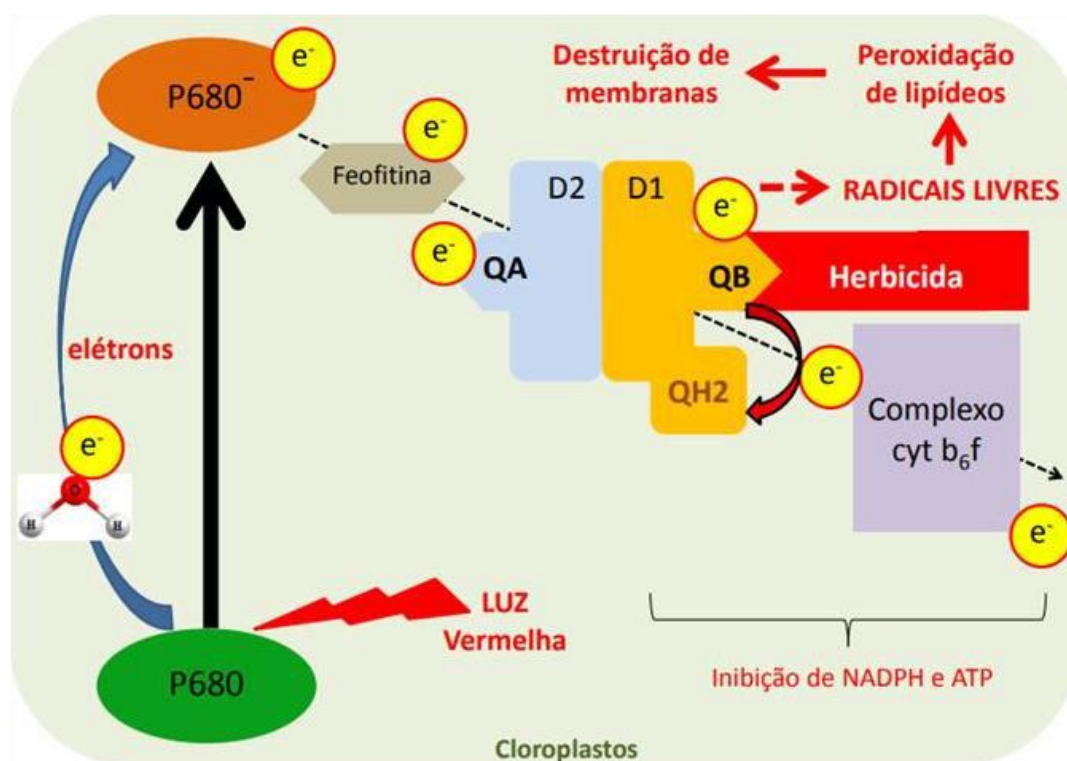
<b>Massa molar</b>	<b>Aspecto, cor</b>	<b>Fórmula molecular</b>	<b>Solubilidade (água)</b>	<b>pH</b>	<b>Ponto de fusão</b>	<b>Densidade</b>
214.29 g/mol	Sólido branco amarelado	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> OS	1,2 g/L (20°C)	7,7-7,9 (solução 5%)	119°C	456 g/L (solta) 614 g/L (compacta)

**Fonte:** IBAMA, Decreto nº 4.074/02 de 04/01/2002

Com relação ao mecanismo de ação do metribuzin, eles são inibidores do FSII (P680) (não-enzimáticos). Esse mecanismo de inibição é largamente utilizado na agricultura, sendo proveniente do bloqueio no transporte de elétrons por intermédio da inativação de carregadores desse transporte. A primeira etapa fotoquímica corresponde ao FSII (P680), quando há absorção da energia luminosa pela clorofila, ela chega ao seu centro de reação e irá excitar um elétron, este irá ser recebido pela feofitina, elemento da cadeia de transportadores de elétrons, deixando o centro de reação reduzido por sua perda. A molécula da água mantém o fluxo, pois ela se divide em íons H<sup>+</sup> e oxigênio produzindo elétron e suprindo o que foi perdido (ROMAN et al., 2005).

O elétron então passa por várias moléculas transportadoras até chegar ao  $\text{NADP}^+$ , que será reduzido a  $\text{NADPH}$ . Então os elétrons chegam a um carreador capaz de se movimentar Figura 3, chamado plastoquinona A (PQa) que se liga a uma proteína (D1), interrompendo a produção de Adenosina trifosfato (ATP) e  $\text{NADPH}_2$ , e fixação de  $\text{CO}_2$ , na segunda etapa bioquímica FSI (P700) ( MARCHI, MARCHI, GUIMARÃES, 2008).

**Figura 3-** Etapas fotoquímica e bioquímica da fotossíntese e seu fluxo de elétrons.



Fonte: Carvalho, 2013

Porém, o herbicida também possui a capacidade de se ligar a D1 onde acopla a PQb, competindo com ela, a deixando parcialmente reduzida. PQb então não consegue ser protonada pela interrupção de fluxo dos elétrons com a PQA, e assim a PQBH<sub>2</sub> não consegue realizar transferência de elétrons para o citocromo (CARVALHO, 2013; MARCHI, MARCHI, GUIMARÃES, 2008).

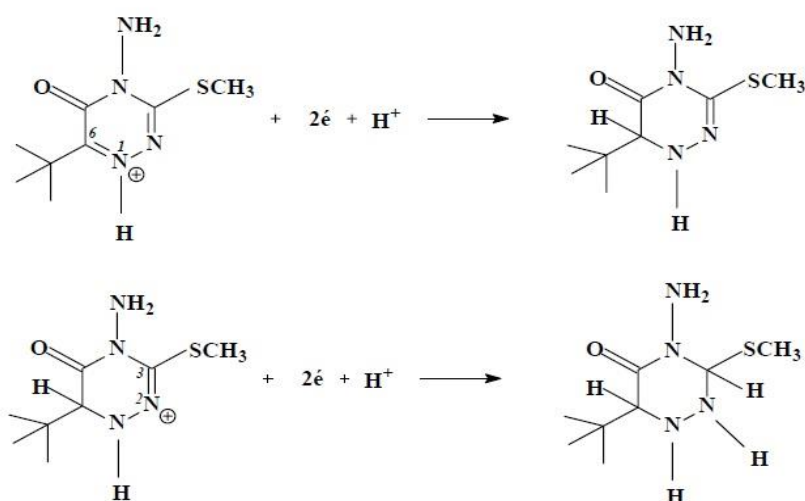
Sendo assim, os problemas que afetam diretamente à saúde humana, degradação e infertilidade do solo, se faz necessário o desenvolvimento de metodologias que possam quantificar este herbicida. Vários estudos foram relatados para a determinação de metribuzin, alguns deles envolvem os métodos cromatográficos, como a cromatografia líquida, cromatografia gasosa, cromatografia eletrocínética micelar, eletroforese de zona capilar, impressão

molecular polímero e o método espectrofotométrico baseado em sua complexação com cobre. (Fatah *et al.* 2022).

Para agora, os pesquisadores prestaram atenção à técnica eletroanalítica devido às suas vantagens, como alta sensibilidade, boa seletividade, resposta rápida e baixo custo. Os primeiros passos foi a utilização de um eletrodo gotejante de mercúrio, que por sua vez possuía uma excelente reprodutibilidade, uma superfície extremamente lisa e uniforme a cada gota, são vantagens do eletrodo (NUNES; ANJOS; QUINÁIA, 2018). Todavia, apresenta baixa resistência mecânica, limitando suas aplicações, podendo sofrer interferências, sendo assim, a utilização do mercúrio como eletrodo foi proibida em diversas situações devido a preocupações ambientais e regulamentações de segurança. Portanto, para desenvolver uma abordagem mais método eletroanalítico sensível e ecologicamente correto para a determinação do metribuzin ainda é interessante e significativa. (Jia, *et al.* 2016).

Na literatura vários métodos eletroquímicos, tanto para fins de determinação analítica quanto para estudo mecanístico da reação de redução eletroquímica do metribuzin. Ludvik, em 1998, realizou um estudo mecanístico de redução eletroquímica do herbicida em solução 30 % v/v de acetonitrila/água com o eletrodo de gota suspensa de mercúrio, utilizando a polarografia de corrente direta, voltametria cíclica e de eletrólise a potencial controlado. Segundo os autores, o herbicida é reduzido em duas etapas envolvendo dois elétrons cada, como mostrado na figura 4. Na primeira etapa a forma protonada da ligação azometina (1,6) é reduzido à amina correspondente e posteriormente, em um potencial mais negativo, a forma protonada da ligação azometina (2,3) é reduzida.

**Figura 4-** Esquema da redução do metribuzin proposta por Ludvik.



Fonte: Andrade, 2008

Portanto, como já foi descrito a utilização do mercúrio se torna proibido devido seus malefícios que traz ao meio ambiente e sendo assim, abre mais caminhos e alternativas de uso de eletrodos alternativos que possa determinar e quantificar o herbicida presente em estudo e este monitoramento seja ecologicamente sustentável, viável, eficaz e acessível.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAL:

Apresentar revisão literária dos métodos eletroquímicos empregados na determinação do metribuzin em amostras do setor agrícola.

### 2.2 ESPECÍFICOS:

- Apresentar a definição de sensores químicos e eletroquímicos;
- Apresentar as diferentes metodologias utilizadas para modificação de eletrodos;
- Estudo de determinação de metribuzin pelo emprego de eletrodos quimicamente modificados.
- Apresentar revisão de sensores eletroquímicos empregados na determinação de MTZ.

### 3 SENSORES QUIMICOS

A crescente procura e conseqüente produção e utilização de novos produtos pela sociedade moderna têm como principais conseqüências a geração e o acúmulo de compostos químicos indesejáveis no meio ambiente. No Brasil, por exemplo, isso pode ser evidenciado facilmente pela comprovação de grandes quantidades de passivos ambientais registrados até o momento. Gerando inúmeros problemas à sociedade, como danos à saúde pública, comprometimento de qualidade de recursos hídricos utilizados para o consumo humano, restrições ao uso do solo e além dos danos ao meio ambiente. Portanto, observa-se uma tendência no desenvolvimento e métodos empregados à fim de monitorar essas substâncias químicas através no desenvolvimento de sensores químicos (ANDRADE E JARDIM, 2009).

Um sensor químico pode ser definido como um dispositivo que emprega um elemento de reconhecimento acoplado a um transdutor, onde o elemento de reconhecimento é o responsável pela interação seletiva com o analito de interesse. O transdutor tem como objetivo converter a energia do evento de reconhecimento em um sinal mensurável (TARLEY; SOTOMAYOR; KUBOTA, 2005).

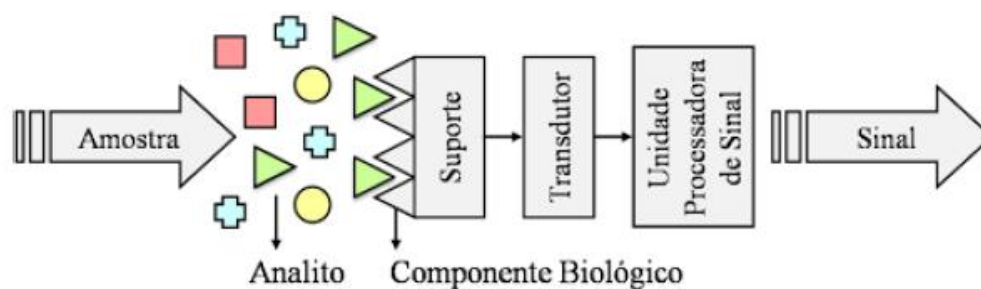
Os sensores químicos podem ser classificados em sensores eletroquímicos, de massa, ópticos, ou sensores resistivos. Neste trabalho, receberão destaque os sensores eletroquímicos, cujo emprego em determinações analíticas está em constante crescimento.

#### 3.1 SENSORES ELETROQUÍMICOS

Os sensores eletroquímicos são capazes de traduzir as informações químicas de determinados analitos em sinais elétricos mensuráveis (STRADIOTTO; YAMANAKA; ZANONI, 2003; KIMMEL et al., 2012). Estes dispositivos podem apresentar alta sensibilidade, são de fácil preparo e baixo custo relativo. Podem se caracterizar também pela versatilidade, visto que é possível analisar moléculas de interesse ambiental (ŠVORC; RIEVAJ; BUSTIN, 2013), alimentício (PACHECO et al., 2015), farmacêutico (EROGUL et al., 2015) ou biológico (LI, H.-H. et al., 2016).

A fim de compreender melhor o sensor eletroquímico, a figura 5 ilustra os seus principais componentes. O analito de interesse passa por uma abertura, difunde pela camada hidrofóbica e reage com o eletrodo de trabalho, oxidando-o ou reduzindo-o. A corrente elétrica que circula entre os eletrodos é monitorada, havendo variação desta na oxidação ou redução do eletrodo. Os transdutores são componentes físico-químicos do sensor que traduzem o evento de reconhecimento químico em um sinal quantificável e passível de ser processado, amplificado, armazenado e analisado (RIBEIRO, 2013).

**Figura 5-** Modelo esquemático dos principais componentes de um sensor



Fonte: (OLIVEIRA, 2016)

Apesar da grande versatilidade e perspectivas apresentadas pelos sensores eletroquímicos, a utilidade de um eletrodo é muitas vezes limitada devido a passivação gradual de sua superfície, em consequência principalmente da adsorção dos produtos da própria reação de óxido-redução utilizada na detecção, ou ainda, dos sub-produtos destas reações que podem se polimerizar e se depositar sobre a superfície dos respectivos eletrodos (ROSATTO, 2001; FREIRE, 2003).

A sensibilidade de muitos analitos importantes pode ser prejudicada em função da cinética, excessivamente lenta, de transferência de elétrons entre estas espécies e o material que constitui o eletrodo. Outra limitação é a dificuldade de discriminar entre compostos alvos que possuam característica redox similares (WANG, 1991).

Uma área que oferece grande potencial para minimizar os problemas acima descritos, e consequentemente permite aumentar a aplicabilidade e eficiência dos sensores eletroquímicos, é a que compreende os chamados eletrodos quimicamente modificados (EQM) (WANG, 1991; CORRÊA, 2013). A habilidade para controlar e manipular deliberadamente 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 (FREIRE, 2003; MOASSANHA, 2011).

A seleção do material para o eletrodo base, cuja superfície sofre modificação, é um aspecto muito importante na preparação de um EQM. Este substrato deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e ser adequado para o método de imobilização selecionado (BERNARDELLI, 2009). Entre os materiais convencionais podemos citar ouro, platina, carbono, carbono vítreo, fibras de carbono e pasta de carbono (PEREIRA, 2002; WONG, 2010).

Além destes, diversos materiais vêm sendo explorados para configurações de novas interfaces nanoestruturadas fundamentadas em nanotubos de carbono (NTC), o qual tem ganhado notoriedade pelas inovações obtidas, particularmente, no segmento de desenvolvimento de sensores eletroquímicos, agregando ótimo desempenho destes dispositivos para finalidades práticas (LOPES, 2010).

Uma das razões para escolha de nanotubos de carbono (NTC) visando o desenvolvimento de dispositivos nanoestruturados diz respeito à possibilidade de imobilização de substâncias com grupos funcionais variados, os quais apresentam comportamento eletroquímico com ótimas características (ZENG, 2002).

### 3.2 ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS

Os eletrodos quimicamente modificados continuam atraindo a atenção devido às suas aplicações potenciais, relativa facilidade de fabricação e regeneração. Um eletrodo quimicamente modificado é composto a partir de um substrato condutor, o qual pode ser modificado com filmes finos eletroativos, monocamadas ou revestimentos espessos. Estas modificações aprimoram as propriedades na superfície do eletrodo, sendo essenciais para melhorar a sensibilidade e a seletividade em aplicações eletroanalíticas (BAIG, 2019; KAYA, 2020).

Um das propriedades almejadas no desenvolvimento de novos sensores são: sensibilidade, seletividade, boa estabilidade, precisão, exatidão, custo reduzido, robustez e grande número de análises em um curto período de tempo, ou seja, alta frequência analítica. Atualmente, devido à crescente demanda por

análises nas áreas médicas, industriais e ambientais, a criação de vários tipos de sensores tem sido estimulada. (ROCHA, 2020).

Nanomateriais à base de carbono possuem ampla aplicação em diversas áreas. Isso ocorre em razão de suas diversas propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas, biocompatibilidade, versatilidade química, facilidade na manipulação, bem como seu desempenho como uma plataforma quimicamente robusta. Esta última propriedade os diferencia de muitos outros nanomateriais cuja estabilidade pode ser comprometida por fatores como temperatura, alta força iônica e estabilidade no solvente. Os nanomateriais de carbono exibem uma enorme diversidade na estrutura, tais como: nanodiamantes, nanotubos de carbono de paredes simples e paredes múltiplas, grafeno e recentemente, os pontos quânticos de grafeno (SRIVASTAV et al. 2019).

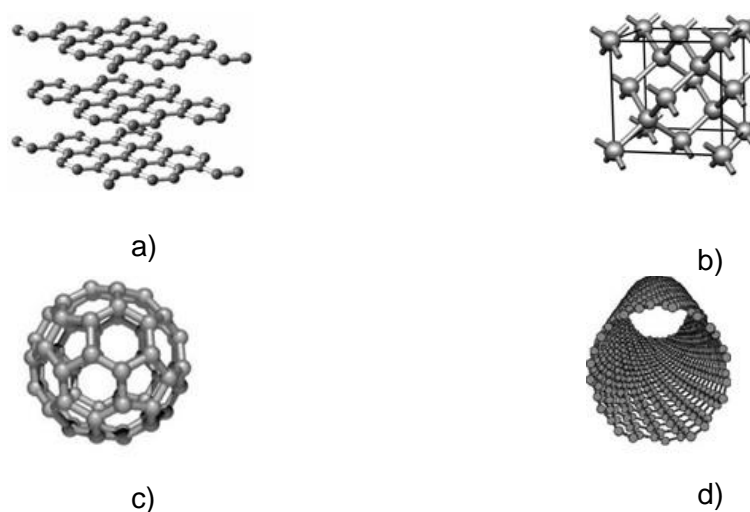
### 3.3 NANOTUBOS DE CARBONO

Nanotubos de carbono (NTC) são materiais amplamente utilizados no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. (SAHIHAZAR *et al.* 2019). As características únicas dos NTCs, incluindo diâmetro na escala nanométrica, peso ultraleve e grande área superficial específica, potencial eletrostático neutro e capacidade de transporte de fármacos fazem deste material muito atrativo para este fim (MEHRA; JAIN, 2014). Este material apresenta propriedades de grande interesse, especialmente nos campos da física, química e ciências de materiais. Sua alta estabilidade química, condutividade elétrica e excepcional força mecânica o tornam alvo de vários estudos, incluindo pesquisas na área de sensores eletroquímicos (SHANTA *et al.* 2017).

As formas alotrópicas de uma espécie atômica, são substâncias formadas pelo mesmo tipo de átomo, como por exemplo o diamante, grafite, fulerenos, nanotubos de carbono que são formados unicamente por carbono, logo são alótropos do carbono. O diamante que é uma das formas alotrópicas do carbono mais antigas conhecida pelo homem é formado quando o carbono sofre hibridização do tipo  $sp^3$ . A grafite apresenta uma estrutura trigonal formada por camadas de grafeno sendo que neste alótropo, os átomos de carbono sofrem hibridização do tipo  $sp^2$  logo, é resultado da combinação do orbital 2s com dois orbitais do tipo 2p. No grafite interação entre as camadas no grafite é do tipo van der Waals, sendo assim é de fraco acoplamento, fato este que permite que o grafite deslize suas camadas entre si. (SANTOS, 2018).

Os fulerenos constitui uma classe de alótropos esferoidais formadas por átomos de carbono sintetizados originalmente em 1985. Nele os átomos carbono formam pentágonos e hexágonos, sendo que cada átomo se liga a outros três átomos de sua vizinhança por meio de ligações  $sp^2$ . Assim, essas moléculas constitui um número variado de átomos logo, tamanho diferentes, contudo, a estrutura mais simétrica e conhecida é a que apresenta 60 átomos de carbono usualmente chamada de  $C_{60}$  no qual se assemelha a uma bola de futebol. Os nanotubos de carbono apresentam estrutura cilíndrica com raio de alguns nanômetros e foram sintetizados em 1991. Como no caso do grafite, no nanotubo de carbono os átomos de carbono sofrem hibridização do tipo  $sp^2$ , sendo que cada átomo se forma ligações com três átomos de sua vizinhança. Os nanotubos podem ser obtidos ao se enrolar uma folha de grafeno, na figura 6 pode ser observada a rede estrutural de diferentes alótropos de carbono (SANTOS, 2018).

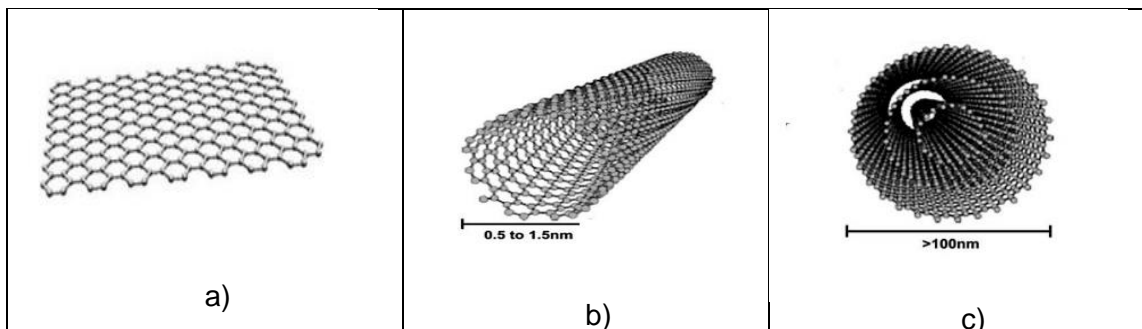
**Figura 6-** Formas alotrópicas do carbono: (a) grafite, (b) diamante, (c) fulereno e (d) nanotubos de carbono



**Fonte:** Santos, 2018.

Os nanotubos podem ser formados por uma única folha de grafeno, A, e são então denominados nanotubos de carbono de paredes simples, do inglês “*single-walled carbon nanotubes - SWCNT*” ou mais de uma folha enroladas concêntricamente, denominadas então nanotubos de carbono de paredes múltiplas, do inglês “*multi-walled carbon nanotubes - MWCNT*”. (LIMA *et al.* 2019).

**Figura 7-** a) Folha de grafeno / b) Nanotubo de carbono com parede simples / c) Nanotubo de carbono com parede múltipla



Fonte: Machado (2014); Santos (2021); Ribeiro *et al.* (2017).

Os nanotubos de carbono têm atraído muita atenção desde a sua descoberta devido à sua boa condutividade elétrica, dimensão nanométrica, alta área superficial, força mecânica significativa, boa estabilidade química e possibilidade de funcionalização com ácidos carboxílicos e excelente adsorção. (SILVA, 2017). Portanto, neste trabalho será utilizado o nanotubo de carbono de paredes múltiplas – NTCPMs, pelo seu baixo custo, e comparado com a maior parte dos sensores disponíveis comercialmente, segundo a literatura esse nanotubo possui uma alta condutividade elétrica, excelente estabilidade e alta sensibilidade, devido à sua grande área superficial.

### 3.4 DETERMINAÇÃO DE METRIBUZIN PELO EMPREGO DE ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS

Diante da necessidade de controle e monitoramento das concentrações de Metribuzin em amostras ambientais, a literatura apresenta vários trabalhos empregando métodos eletroquímicos para determinação de metribuzin. Conforme apresentado na **tabela 4**, os eletrodos quimicamente modificados apresentam vantagens significativas em comparação aos eletrodos não modificados.

Sabendo que o uso de agroquímicos tem um impacto significativo na sociedade e como consequência a utilização massiva destes compostos, em especial o MTZ, vem crescendo alternativas de métodos eletroanalíticos para a determinação destes compostos. Várias referências bibliográficas mencionadas neste trabalho, vem estabelecendo várias alternativas para a sua determinação.

A mais comum e com baixo custo é o nanotubo de carbono (MWCNT); pasta de carbono / óleo rícino; filme de bismuto (BiFE); nanopartículas de (Au, Ag) e a utilização do mercúrio, sendo que não é mais recomendável a sua utilização por ser tóxico e nocivo ao meio ambiente (Moreno *et al.* 2009).

Para a construção destes sensores químicos é possível a utilização de técnicas eletroanalíticas a serem empregadas para à sua determinação que variam, conforme os métodos a serem empregados e uma delas tem a Voltametria cíclica (VC), voltametria de onda quadrada (VOQ), voltametria por pulso diferencial (DPV), Voltametria Adsorção de Redissolução (DPADSV), e métodos cromatográficos, na qual, cada técnica dessas que foram mencionadas serão destinadas a construção do sensor que irá variar conforme a modificação que será utilizada.

O estudo a cerca da utilização de polímeros de impressão molecular (MIPs), foi preparada utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial (VPD), que representam uma excelente alternativa devido às inúmeras vantagens, como a facilidade de preparação, boa seletividade, alta sensibilidade, estabilidade à pressão, e ao calor, alta resistência mecânica, insolubilidade em água, inércia contra produtos químicos e, acima de tudo, baixo custo com resposta rápida. (Metwally, Shehab, Ibrahim, & El Nashar, 2022);

**A tabela 4** mostra uma comparação da resposta eletroquímica do sensor proposto MWCNTs/MIP-CPE com sensores relatados anteriormente para determinação de MTZ (Jia *et al.*, 2016; Li, Shi, & Gao, 2020). Como pode ser observado a partir dos dados fornecidos, o sensor apresentado apresentou uma faixa linear mais ampla e um limite de detecção (LD) mais baixo, além disso, o envolvimento do MIP na matriz polimérica tem um efeito de aumento na seletividade do sensor na presença de outros possíveis agroquímicos.

O sensor desenvolvido MWCNTs/MIP-CPE mostrou uma ampla faixa de aplicação de  $10^{-9}$  a  $10^{-4}$  M (0.0002  $\mu\text{g/mL}$ –21.429  $\mu\text{g/mL}$ ), um LOD e LOQ de  $5.00 \times 10^{-10}$  M (0.0001  $\mu\text{g/mL}$ ) e  $1.66 \times 10^{-9}$  M respectivamente, com alta reprodutibilidade e precisão. O sensor apresentou alta tolerância na presença de diferentes espécies interferentes dos agroquímicos mais utilizados sendo eles o clorpirifós, dimetoato, glifosato e tiametoxam. Sendo assim, é uma aplicabilidade promissora do sensor proposto nas agências reguladoras de alimentos, a fim de

tomar decisões rápidas sobre a contaminação de amostras agrícolas, se houver, com MTZ. (Fatah *et al* 2022).

Lima *et al.* Realizaram estudos comparativos com eletrodos de carbono vítreo e pasta de carbono com Nujol, com objetivo de comparar os resultados, quantificar e degradar Metribuzin. Por meio de medidas de voltametria cíclica o autor observou na presença se duas regiões eletroquimicamente ativas, uma região de redução e uma de oxidação empregando e obteve um limite de detecção de  $1.16 \times 10^{-4}$  M utilizando apenas o carbono vítreo. Sob condições otimizadas após o processo de redução o autor optou por utilizar voltametria de onda quadrada para quantificação na região de oxidação, e obteve um limite de detecção para o sensor construído de pasta de carbono e nujol de  $3.76 \times 10^{-6}$  M.

**Tabela 4-** Comparação de diferentes sensores eletroquímicos para determinação de metribuzin.

<b>Eletrodo de Trabalho</b>	<b>Técnica</b>	<b>Faixa linear (M)</b>	<b>LD (M)</b>	<b>LD (ug/mL)</b>	<b>Referência</b>
<b>Eletrodo de carbono (ECV)</b>	VC	$3.2 \times 10^{-7} - 5.8 \times 10^{-9}$	$1,16 \times 10^{-4}$	-	Lima <i>et al.</i> 2009
<b>Eletrodo de mercúrio</b>	DPADSV	$5.0 \times 10^{-9} - 1.4 \times 10^{-7}$	$1.26 \times 10^{-9}$	0.0003	Skopalová <i>et al.</i> 2001
<b>Pasta de carbono/Nujol</b>	VPD	$1.0 \times 10^{-6} - 4.0 \times 10^{-4}$	$3.76 \times 10^{-6}$	0.804	Lima <i>et al.</i> 2009
<b>NTCPM/MIP-EPC</b>	VPD	$10^{-9} - 10^{-4}$	$5.00 \times 10^{-10}$	0.0001	Fatah <i>et al.</i> 2022
<b>Eletrodo de filme de bismuto</b>	VPD	$1.0 \times 10^{-5} - 2.0 \times 10^{-4}$	$6.0 \times 10^{-6}$	1,29	Moreno <i>et al.</i> 2009
<b>CS-PC/BPE/ECV</b>	VPD	-	$7 \times 10^{-9}$	-	Ranganatha <i>et al.</i> 2022
<b>NTO-eGR/ECV</b>	VPD	$1 \times 10^{-11} - 1,6 \times 10^{-7}$	$1,62 \times 10^{-9}$	-	Yamuna <i>et al.</i> 2022
<b>DNA/GCE</b>	-	$1 \times 10^{-6} - 5,43 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-6}$	-	Brett, Serrano, Gutz, and La-Scalea (1997)
<b>Cu-poly(Cys)/GCE</b>	-	$5 \times 10^{-7} - 4 \times 10^{-4}$	$3,7 \times 10^{-7}$	-	Gu <i>et al.</i> (2015)
<b>Eletrodo de microdisco de fibra de carbono</b>	-	$1 \times 10^{-6} - 2,2 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-7}$	-	Bartlett, Ghoneim, El-Hefnawy, and El-Hallag (2005)

**Fonte:** Autor, 2023

Todos estes métodos apresentados oferecem uma boa seletividade, segurança na quantificação de não apenas de Metribuzin, mas também outros tipos de defensivos agrícolas. Porém, requerem equipamentos de custo elevado

e difícil operação, além de requererem muitas vezes etapas exaustivas de preparo de amostra previamente a análise. Atualmente as técnicas eletroquímicas vêm se destacando na quantificação de defensivos agrícolas e

diversos tipos de outros poluentes por dispensarem muitas vezes etapas de preparo de amostra, demandarem pouco tempo de análise, possuírem instrumentação de custo relativamente baixo, operação simples, são “ambientalmente corretas” pois dispensam o uso de grandes quantidades de solventes e possuem elevada sensibilidade. (SILVA, 2018).

#### 4 DETERMINAÇÃO DE MTZ PELO EMPREGO DE SENSORES QUÍMICOS

A seguir, serão apresentados alguns resultados referentes a determinação de MTZ pelo emprego de sensores eletroquímicos. Serão apresentados dados experimentais para cada técnica empregada, o tipo de sensor empregado e discutindo os perfis voltamétricos, limite de detecção e sua faixa linear obtidos para três estudos selecionados. A partir destes dados, será possível perceber a viabilidade do emprego dos sensores eletroquímicos para determinação do MTZ.

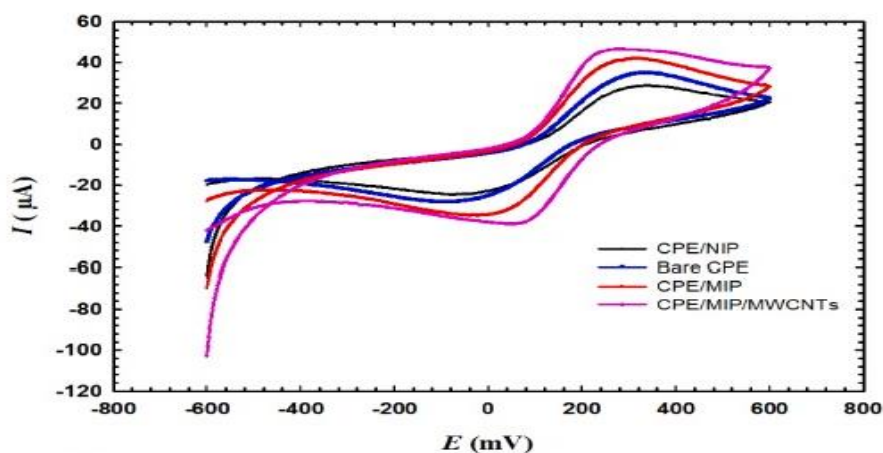
Na Figura 8, são apresentados dois voltamogramas cíclicos relativos a estudo realizado por Fatah et al. 2022, onde foi aplicada uma técnica eletroanalítica voltametria cíclica. Para a construção desse sensor químico foi preparada uma solução padrão de MTZ  $1 \times 10^{-6}$  M, em solução tampão ácida, 0,1 M tampão BR (Britton-Robinson) pH 2. A velocidade de varredura empregada foi de  $250 \text{ mVs}^{-1}$  e a faixa de potencial de  $-0,6$  a  $+0,6$  V.

Para a modificação do eletrodo foram utilizadas diferentes composições de MIP-EPCs, preparadas em diferentes porcentagens de MIP (1, 3, 5, 7 e 10%) na pasta de carbono e teve um aumento significativo em seu conteúdo de MIP de (1 a 5%) atingindo seu pico em 5%. E para determinar a quantidade ideal de NTCPMs para modificar o EPC proposto, várias porcentagens de NTCPMs (1 a 10%) foram adicionadas a um sensor de pasta de carbono, modificado com 5% de MIP para melhorar sua condutividade e examinar a influência dos NTCPMs na resposta de o MTZ-MIP / NTCPMs/EPC preparado para MTZ.

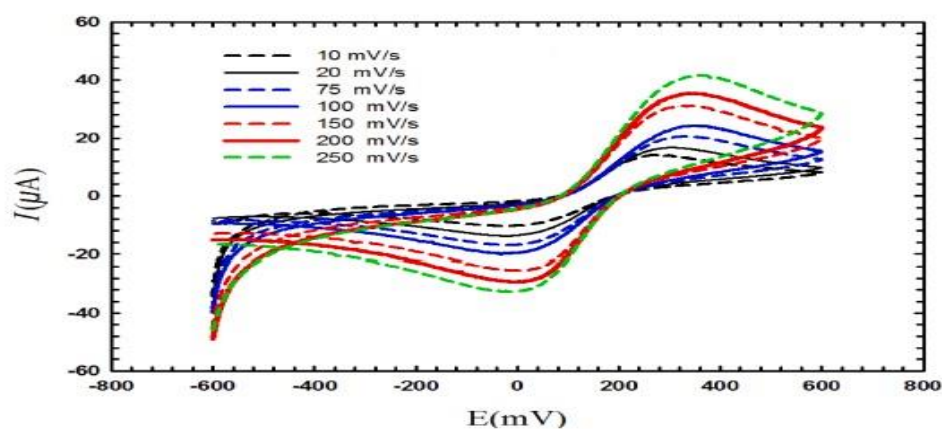
A resposta do eletrodo modificado NTCPMs/MIP otimizado foi comparada com outros eletrodos testados, EPC simples, EPC-NIP e EPC-MIP. Os alimentos coletados como amostras para análise MTZ foram de tomate e batata, coletadas em um mercado local, que inicialmente foram lavados em água e deixados para secar em temperatura ambiente, sem serem pré-tratados com o pesticida testado, conforme indicado pelo teste direto de MTZ nas amostras vegetais.

**Figura 8-** CVs de EPCs simples, NIP, MIP e NTCPMs/MIP modificados usando FCN 2,5 mM em solução de KCl 0,1 M na taxa de varredura potencial de  $50 \text{ mVs}^{-1}$

<sup>1</sup> / (b) CVs de solução FCN 2,5 mM para Epcs modificados com 5% MIP (1:5:30) em várias taxas de varredura potenciais variando de 10 a 250 mV/s<sup>-1</sup>.



(a)



(b)

**Autor:** Fatah et al. 2022

O sensor foi caracterizado usando mediações CV e EIS. Para isso FCN 2,5 Mm em solução de KCl 0,1 M foi usado como material eletroativo da sonda. Os voltamogramas cíclicos dos eletrodos preparados mostram dois picos redox únicos que correspondem ao processo reversível de transferência de elétrons do FCN. Como mostrado na **figura 8 (a)**, as respostas do EPCs simples, NIP, MIP e NTCPMs/MIP foram comparadas. Observa-se que o pico de corrente do EPC modificado por NTCPMs/MIP otimizado foi significativamente maior que os picos dos outros eletrodos, comprovando o efeito sinérgico do MIP em termos de alta capacidade de reconhecimento, além das melhores propriedades elétricas dos

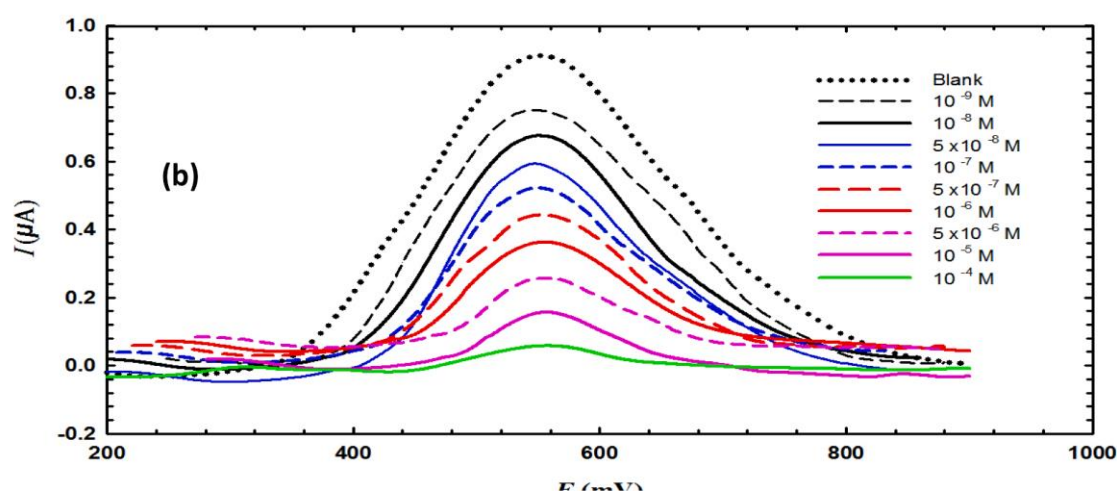
NTCPMs, que aumentam a área de superfície do eletrodo e melhora a transferência de elétrons (Metwally, Shehab, Ibrahim, & El Nashar, 2022).

Os voltamogramas cíclicos para a variação da taxa de varredura variando de 10 a 250  $\text{mV/s}^{-1}$  com corrente foram registrados para FCN 2,5 mM em solução de KCl 0,1 M. na **figura 8 (b)**, onde fica claro que à medida que a taxa de varredura foi aumentada, as correntes de pico anódica ( $I_{pa}$ ) e catódica ( $I_{pc}$ ) para a resposta do sensor modificado NTPMs/MIP aumentaram constantemente e atingiram o pico em 250  $\text{mV/s}^{-1}$ .

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram calculados em  $5 \times 10^{-10} \text{M}$  e  $1 \times 10^{-4}$ , respectivamente. Neste estudo é apresentado um sensor eletroquímico MTZ sensível, simples, de baixo custo e altamente seletivo baseado em impressão molecular. O sensor desenvolvido mostrou uma ampla faixa de aplicação de  $10^{-9}$  a  $10^{-4}$  M, com alta reprodutibilidade e precisão. Tudo que foi mencionado acima é uma indicação da eficiência e aplicabilidade promissora do sensor proposto nas agências reguladoras de alimentos, a fim de tomar decisões rápidas sobre a contaminação de amostras agrícolas, se houver, com MTZ.

Foi realizado uma varredura utilizando a técnica de voltametria por pulso diferencial, na qual pode observar picos devido à ocupação das cavidades de reconhecimento com moléculas de MTZ, que na medida em que se aumentava a concentração à sua corrente de pico diminuía, conforme ilustra a figura 9 abaixo.

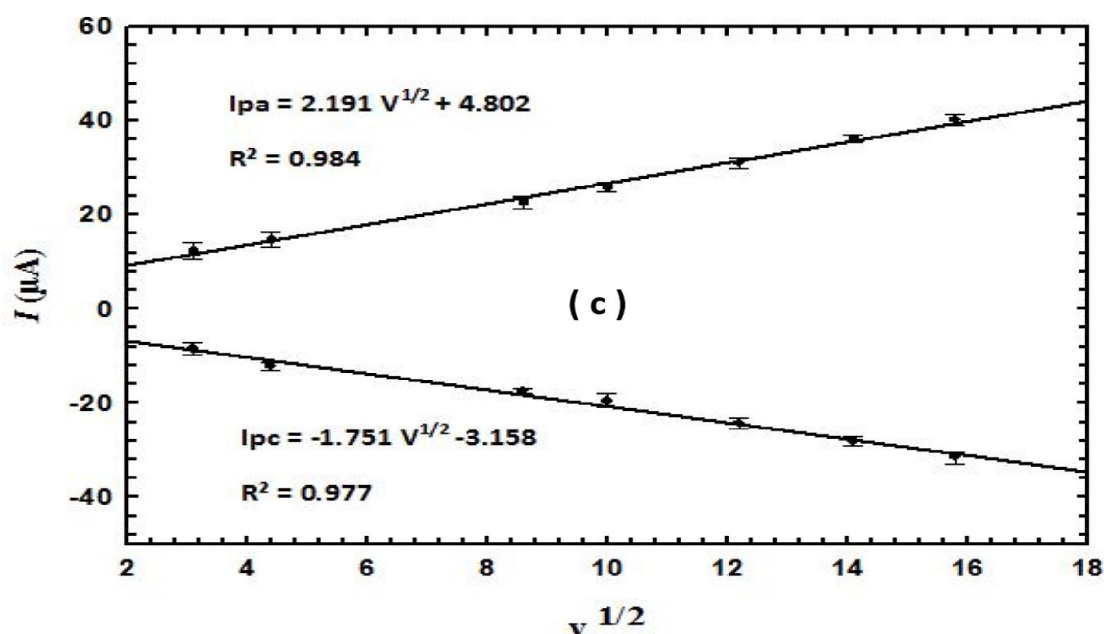
**Figura 9-** Picos de DPV de 1 mM DCPIP em solução BR (pH 2) do sensor impresso após incubação com várias concentrações de MTZ.



Fonte: (FATAH, 2022)

Trata-se de um processo controlado por difusão porque, segundo Fatah, descobriu-se que a corrente de pico aumenta linearmente em função da raiz quadrada da taxa de varredura (Ji, Zhou, Zhao, Sun, & Sun, 2015), e o processo eletroquímico de transferência de elétrons é quase irreversível. Observa-se que o ECV modificado NTCPMs / MIP que a taxa de transferência de elétrons é grandemente aumentada com a modificação de NTCPs, conforme ilustra a figura 10.

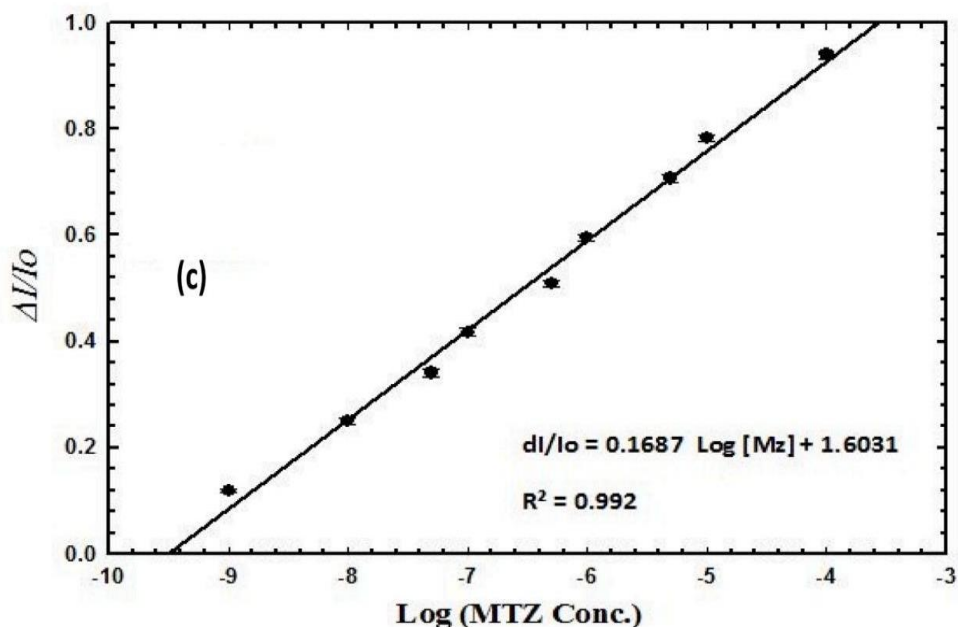
**Figura 10-** Picos de corrente como uma função da raiz quadrada da taxa de varredura ( $n = 3$ ).



Fonte: (FATAH, 2022)

A curva de calibração foi obtida traçando a diminuição relativa da corrente ( $\Delta I/I_0$ ) com a alteração da concentração de MTZ em vez de usar o valor real de diminuição da corrente  $\Delta I$  para garantir que qualquer variação na área efetiva de trabalho dos sensores de um EPC para o outro não afetará a credibilidade dos dados utilizados para a construção da curva de calibração (LIU, SONG & WANG, 2009). A figura X, ilustra a curva de calibração.

**Figura 11-** Curva de calibração correspondente.

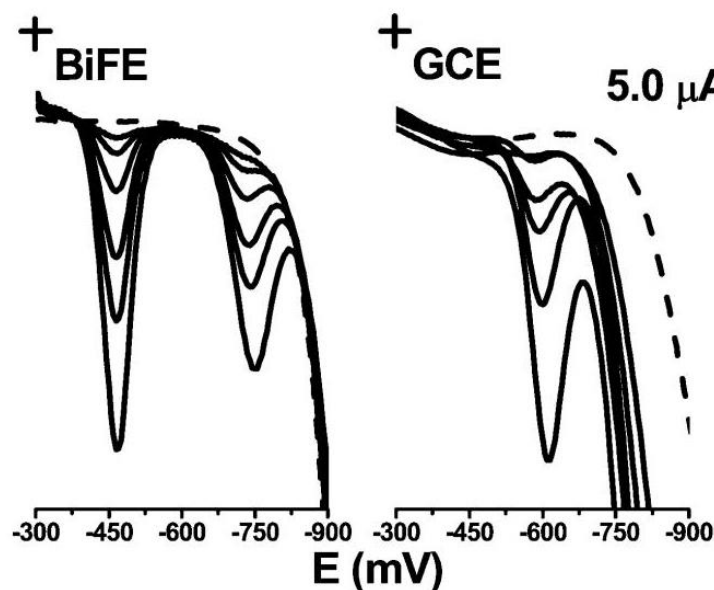


Fonte: (FATAH, 2022)

Uma relação linear foi observada ao longo da faixa de concentração de MTZ testada, ( $R^2 = 0,992$ ;  $n = 3$ ) com uma regressão linear conforme dado na equação:  $[\Delta I/I_0 = 0.1687 \text{ Log}[Mz] + 1.6031]$ , sendo assim, indicando uma excelente correlação linear entre concentração e pico de MTZ. Portanto, com base na relação sinal-ruído, foi obtido o limite de detecção.

Na figura 12, são apresentados dois voltamogramas de onda quadrada, estudo realizado por Moreno, 2009. Para a construção desse sensor e determinação da concentração de MTZ, foi utilizado uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 0,10 M e uma solução de 200 mM. E a técnica eletroanalítica utilizada foi a voltametria de onda quadrada, em sensor construído com um eletrodo de filme de bismuto (BiFE), que é um elemento ecologicamente correto, com baixíssima toxicidade e propriedades eletroquímicas vantajosas. Como também, a construção desse sensor para a determinação de MTZ contou com um substrato à base de carbono CGE (carbono vítreo).

**Figura 12-** Efeito da concentração de metribuzin sobre o sinal VPD em BiFE e ECV em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10 M. Concentração de metribuzin: a) 0, b) 9,0, c) 18, d) 36, e) 90, f) 125, g) 200 mM.



Fonte: Moreno, 2009

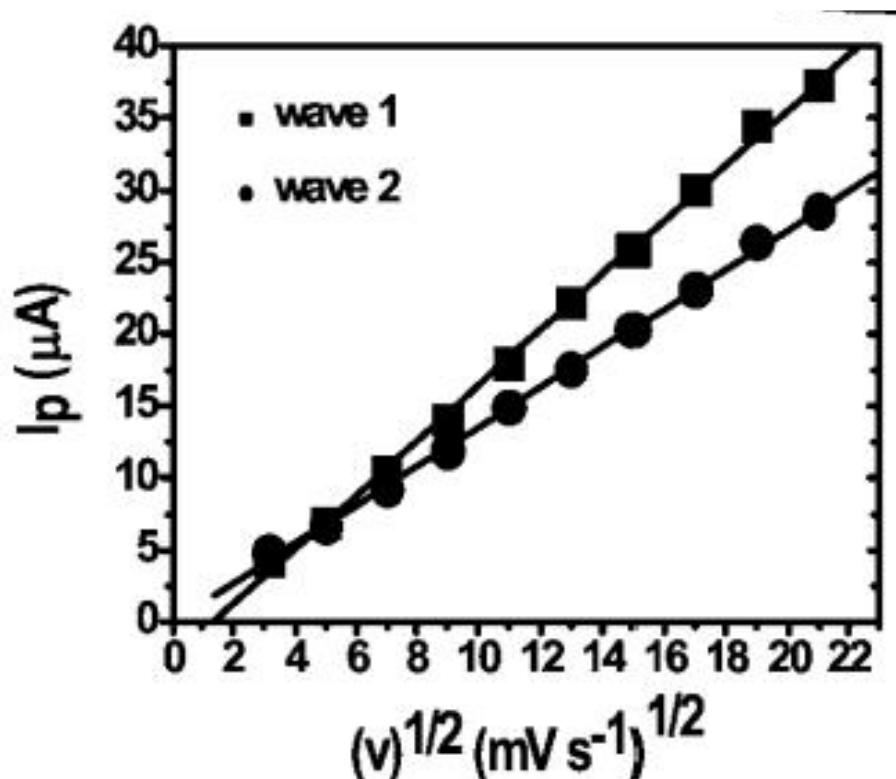
Existem muitos herbicidas orgânicos com porções redutoras apenas eletroativas em meio ácido, portanto o desempenho do BiFE foi estudado neste meio, cuja exploração era raramente abordada. Experimentos de otimização foram realizados para encontrar as melhores condições experimentais (eletrodo substrato, composição da solução de plaqueamento, potencial de plaqueamento e tempo de plaqueamento) para a formação do filme de bismuto que forneça BiFE adequado para a análise voltamétrica em meio ácido, utilizando o sinal do herbicida.

Picos bem definidos e nítidos com fundo relativamente baixo foram obtidos usando o eletrodo de bismuto em contraste com os sinais ECV mais amplos e mais baixos, severamente interferidos pelo oxigênio dissolvido. O gráfico de calibração correspondente ao BiFE mostra uma linearidade na faixa de  $1 \times 10^{-5}$  a  $1 \times 10^{-4}$  M. O desempenho favorável do BiFE é apoiado pelo valor do limite de detecção (LD) de  $6 \times 10^{-6}$  M, cerca de quatro vezes menor que o encontrado para o eletrodo de carbono vítreo ( $2,2 \times 10^{-5}$  M).

Os voltamogramas obtidos no BiFE (**Figura 12**) mostram duas ondas catódicas que mudaram para um potencial mais negativo com a taxa de varredura, enquanto as correntes de pico têm uma relação linear com a raiz quadrada da taxa de varredura (**figura 13**). Esse comportamento indica que a

redução do metribuzin é um processo eletroquímico irreversível e controlado por um processo de difusão, na qual, a taxa de transferência de elétrons é aumentada quando ele modificado com BiFE.

**Figura 13-** Picos de corrente como uma função de raiz quadrada da taxa de varredura.



Fonte: (MORENO, 2009)

Pode-se, observar na **tabela 5** que seu gradiente de concentração quando o eletrodo é modificado pelo BiFE tem um coeficiente de regressão superior ao ECV sem qualquer modificação.

**Tabela 5-** Tabela do Sistema Difusional.

Sistema Difusional – Gradiente de Concentração	
	Regressão
BiFE (wave 1)	0,997

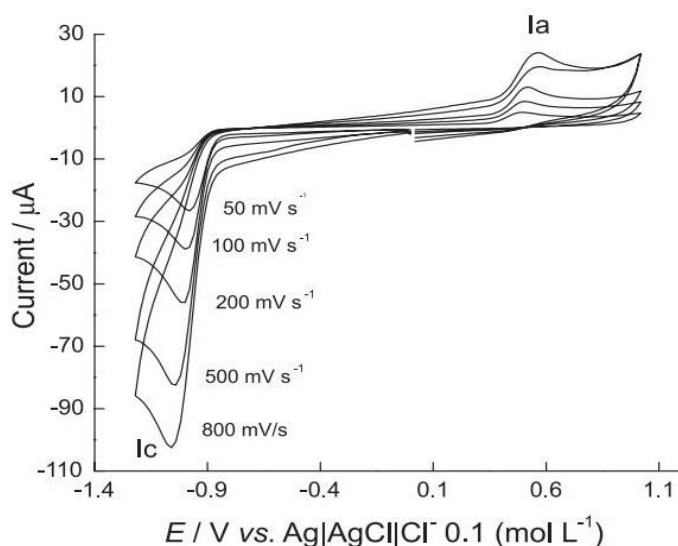
CGE (wave 2)	0,98
--------------	------

Fonte: (MORENO, 2009)

Portanto, a curva de calibração o autor determinou a partir da voltametria de onda quadrada, obtendo picos bem definidos, nítidos e relativamente baixos. Porém, não foi demonstrado no presente trabalho, mas destaca que a calibração corresponde ao BiFE uma ótima linearidade na faixa de 10mM a 200 mM.

Na figura 14, é apresentado um voltamograma cíclico que foi realizado por Lima, 2009. Para a construção desse sensor e a determinação da concentração de MTZ, foi utilizado um tampão acetato com uma concentração de 0,2 Mol L<sup>-1</sup> em pH 4,0 em um eletrodo de carbono vítreo sem presença de um substrato de carbono, apenas contendo o MTZ com uma concentração de 1 mmol L<sup>-1</sup> em uma faixa de varredura de - 1 a + 0,1 V em diferentes velocidades.

**Figura 14-** ECV de 1 mmol L<sup>-1</sup> de MTZ em tampão acetato pH 4,0 no eletrodo de GC. Efeito da taxa de varredura.



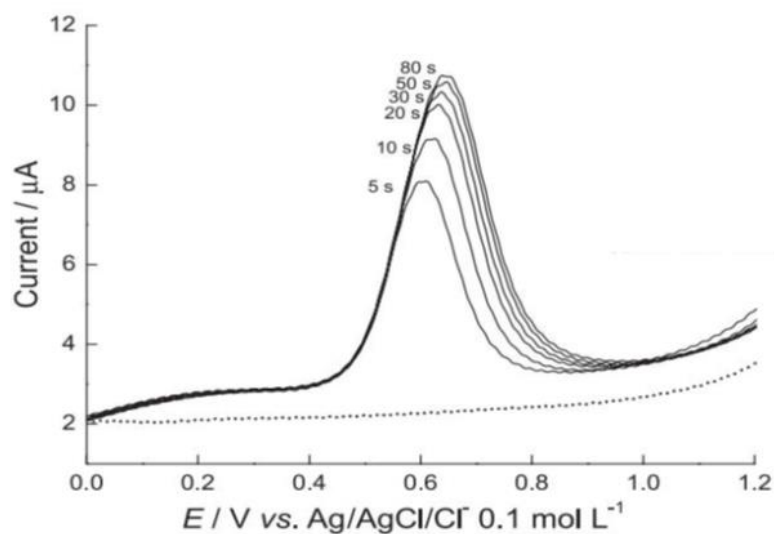
Fonte: Lima, 2009

Segundo, (LIMA, 2009), o comportamento do MTZ foi estudado em meio tampão acetato 0,2 mol L<sup>-1</sup> em pH 4,0 com ECV estático. O voltamograma cíclico exibiu uma única onda catódica irreversível em  $E_{pc} = -1,0$  V a 0,100 V s<sup>-1</sup> **figura**

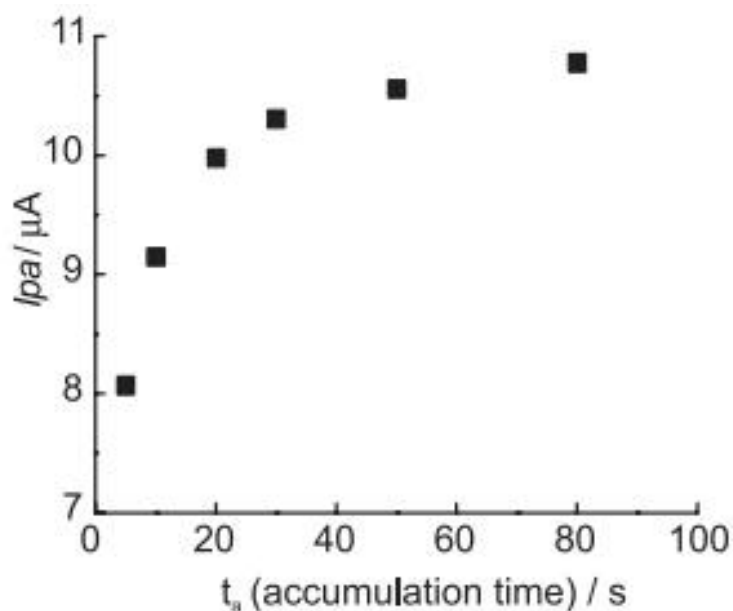
8, que mudou para potenciais mais negativos com o aumento da taxa de varredura ( $y$ ). O potencial de pico ( $E_p$ ) e a corrente de pico ( $I_p$ ) e obteve uma faixa linear de  $3.2 \times 10^{-7}$ – $5.8 \times 10^{-9}$  M e um limite de detecção LD de  $1,16 \times 10^{-4}$  M.

A curva de calibração foi obtida por meio da voltametria de onda quadrada onde reduziu a  $-1$  V em sua faixa do MTZ **figura 15 (a)**, e otimizou o tempo acumulado de MTZ por 30s **figura 15 (b)** e a partir dai obteve o limite de detecção LD, utilizando uma faixa de oxidação de 0,0V a +1,0V.

**Figura 15-** (a) VPD de uma solução de MTZ 1,0 mmol L<sup>-1</sup> em tampão acetato 0,2 mol L<sup>-1</sup>, pH 4,0, obtida sem modificação. (b) Tempo de acumulação VS  $I_{pa}$ .



(a)



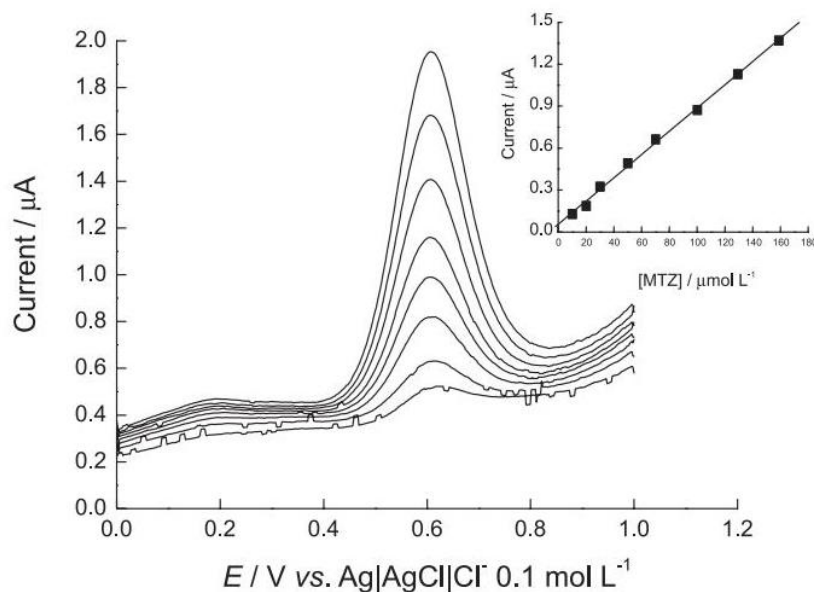
(b)

Fonte: (Lima, 2009)

Lima (2009), desenvolveu também um sensor para determinação de MTZ comparando com ECV, porém esse eletrodo de trabalho foi constituído por EPC/Óleo de rícino. Com base nos voltamogramas com quantidades crescentes de MTZ usando parâmetros otimizados, descobriu-se que a corrente de pico aumentou com a concentração do analito em uma faixa de  $1 \times 10^{-6}$  a  $4,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, com todos eletrodos exibindo uma boa linearidade. Os valores do LD demonstrado na **tabela 4** demonstra que o o eletrodo PC/Óleo de rícino produziu melhores resultados, apresentando limites de detecção mais baixos e de maior sensibilidade em relação ao eletrodo de carbono vítreo. E o limite de detecção foi determinado a partir de uma relação  $3SD/\text{inclinação}$ , onde SD é o desvio padrão do valor médio para 3 varreduras.

A curva de calibração do eletrodo PC/ óleode rícino, foi obtido por meio da voltametria de onda quadrada, onde reduziu a -1V e acumulou por um determinado de tempo de 30s, conforme ilustra a **figura 16**.

**Figura 16-** Voltametria de onda quadrada de solução de MTZ 1,0 mmol L<sup>-1</sup> em tampão acetato 0,2 mol L<sup>-1</sup>, pH 4,0, no eletrodo PC/óleo rícino. A inserção gráfica I<sub>pa</sub> vs. [MTZ] (Curva de Calibração).



Fonte: (LIMA, 2009)

Ranganathana (2019), construiu um sensor eletroquímico para a determinação de um medicamento empregado no tratamento de doenças causados por protozoários, metronidazol (MNZ), e um herbicida, metribuzin (MTZ), realizando uma detecção simultânea. A novidade nessa construção está na utilização de materiais baratos e simples, onde preparou um eletrodo de carbono vítreo modificando com biopolieletrólitos (BPE)/quitosana (CS)/pectina (PC) para a detecção simultânea de MNZ e MTZ em amostras reais simuladas e testadas.

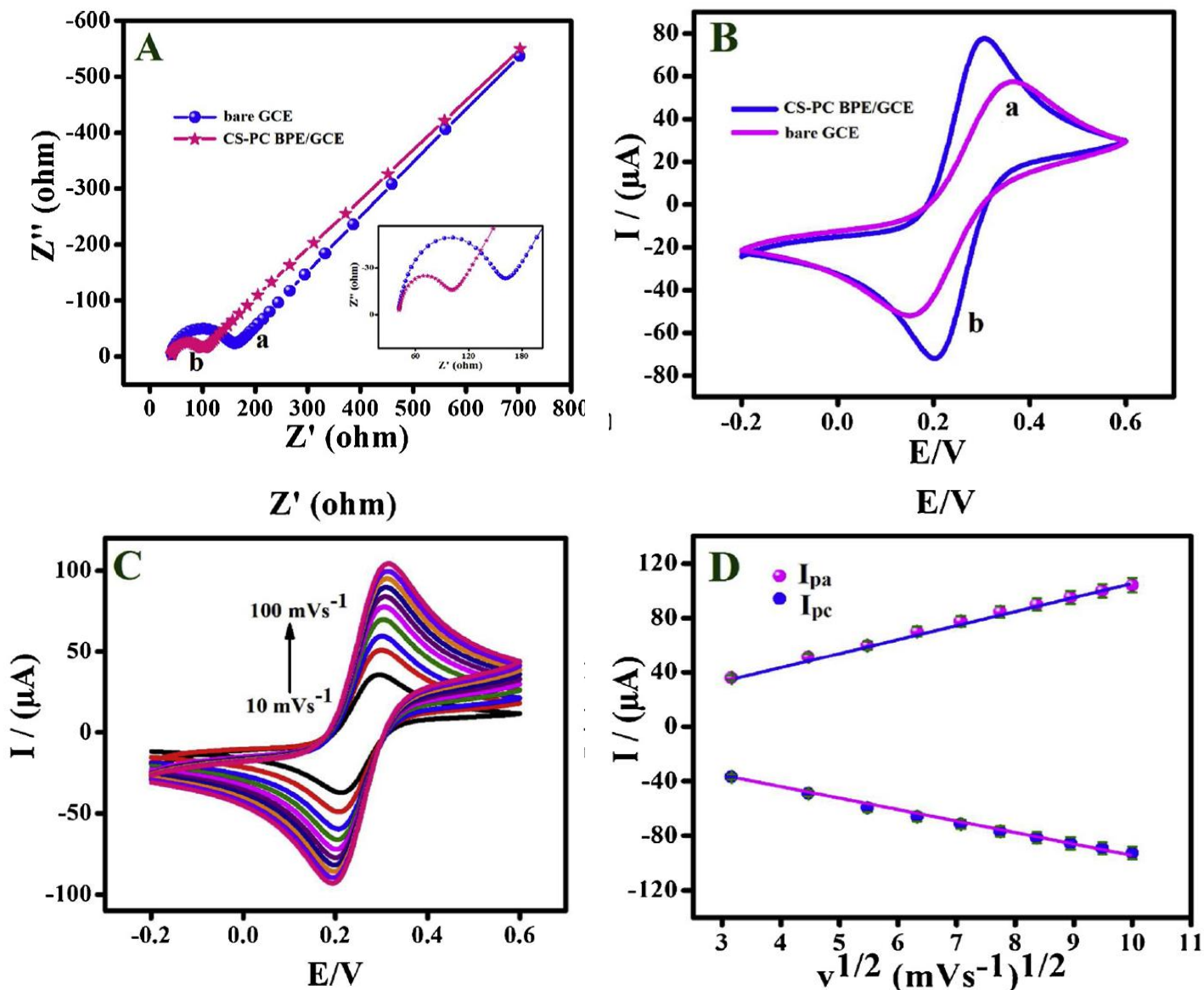
O CS- PC BPE foi preparado conforme adaptação do método de Bigucci *et al.* (2008) e Maciel *et al.* (2015). CS e PC foram dissolvidos separadamente em solução tampão de acetado (pH = 5). 25 mL de solução CS foram então adicionados a 25 mL de solução PC respectivamente e agitados à temperatura ambiente durante 24 h, obtendo-se assim CS/PC/BPE. O precipitado BPE foi separado por ultracentrifugação a 6.000 rpm por 30 minutos a  $5 \pm 1^\circ\text{C}$ , lavado com água bidestilada e seco sob vácuo ( $40^\circ\text{C}$  por 12 h). Por último, o precipitado foi redisperso em água para novas experiências.

Ranganathana (2019), realizou varredura à fim de determinar o comportamento eletroquímico do ECV limpo e modificado CS-PC BPE/ECV sem a presença do analito. Na Figura 17 **(A)** exibiu o gráfico de Nyquist de ECV limpo (a) e CS-PC BPE/ECV (b) em  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  contendo KCl 0,5 M com frequência de 100 MHz a 1 kHz. O valor da resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ) do ECV limpo foi observado em  $119\Omega$  devido ao lento elétron cinética de transferência. Após a modificação com CS-PC/BPE na superfície do ECV, o valor  $R_{ct}$  foi de cerca de  $59\Omega$ , o que ilustrou que o CS-PC BPE/ECV manifestou sua capacidade de transferência rápida de elétrons do que o ECV limpo.

Os voltamogramas cíclicos (VC) foram empregados para examinar as respostas eletroquímicas de ECV puro (a) e CS-PC BPE/ECM (b) em 5 Mm  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  contendo KCl 0,5 M a uma velocidade de  $50 \text{ mVs}^{-1}$  Figura 17**(B)**. No eletrodo modificado obteve um par de picos redox bem definidos (anódico ( $I_{pa}$ ) e catódico ( $I_{pc}$ )) em CS-PC BPE/ECV com magnitudes de correntes de pico notavelmente mais altas ( $I_{pa} = 78.59 \mu\text{A}$  e  $I_{pc} = -72.42\mu\text{A}$ ) e menor separação pico a pico ( $\Delta E_p = 0,099 \text{ V}$ ) do que o ECV puro ( $I_{pa} = 58.38 \mu\text{A}$  e  $I_{pc} = -51,67 \mu\text{A}$ ). De acordo com os resultados, o valor mais baixo de  $\Delta E_p$  e as correntes de pico redox aprimoradas ilustram que o CS-PC BPE/ECV possui cinética de transferência de elétrons rápida e grande área de superfície eletroativa do que o ECV limpo.

**Figura 17-** (a) Gráfico de Nyquist de ECV limpo e (b) CS-PC BPE/ECV em 5mM  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  contendo KCl 0,5 M a 100 MHz a 1 kHz **(A)**; VC de ECV limpo (a) e (b) CS-PC BPE/ECV a  $50 \text{ mVs}^{-1}$  **(B)**; VCs de CS-PC BPE/ECV em 5 mM  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  contendo 0,5 KCl 0,5 M em diferentes faixas de varredura de 10 a  $100 \text{ mVs}^{-1}$

(C) e o gráfico linear entre a corrente de pico vs raiz quadrada da taxa de varredura ( $v^{1/2}(\text{mV}^{-1})^{1/2}$ )(D).



Fonte: (RANGANATHANA, 2019)

Além disso, a atividade electrocatalítica de CS-PC BPE/ECV foi empregada em  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  aumentando a taxa de varredura de  $10\text{-}100 \text{ mVs}^{-1}$  como pode ser visto na Figura 17 (C), o aumento das correntes de pico redox com o aumento das faixas de varredura vs correntes de pico redox Figura 17 (D) implica que o processo cinético electroquímico foi um processo controlado por difusão. A equação de regressão linear para correntes de pico redox pode ser expressa como:  $I_{pa} (\mu\text{A}) = 10,006 v^{1/2} (\text{mVs}^{-1})^{1/2} + 5,7167$ ; ( $R^2 = 0,997$ ) e  $I_{pc} = -8,0932x - 13,312$ ; ( $R^2 = 0,995$ ), respectivamente.

Finalmente, a seguinte equação de Randles-Sevcik, foi utilizada para calcular a área de superfície ativa do ECV limpo e CS-PC BPE/ECV.

$$I_{pa} = 2,69 \times 10^5 AD^{1/2} n^{3/2} \nu^{1/2} C$$

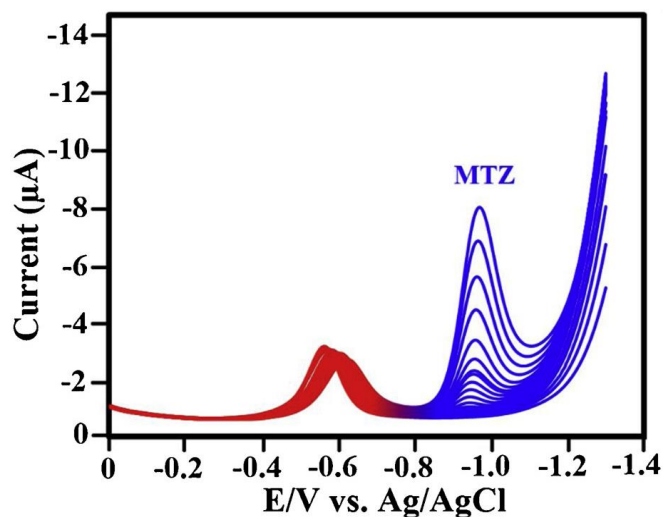
Onde  $I_{pa}$  é a corrente de pico anódica,  $A$  é uma área de superfície eletroativa,  $D$  é o coeficiente de Difusão,  $n$  é o número de elétrons,  $\nu$  é a taxa de varredura, e  $C$  é a concentração da solução a granel. A área de superfície ativa calculada para ECV limpo e CS-PC BPE/ECV como  $0,051\text{cm}^2$  e  $0,098\text{cm}^2$ , respectivamente. Observa-se que claramente o eletrodo modificado tem grande área superficial e cinética de transferência de elétrons rápida detectar MNZ e MTZ do que o ECV limpo. Conseqüentemente, a atividade eletrocatalítica aumentou dramaticamente na superfície CS-PC BPE/ECV.

Ranganathana (2019), para determinar o MTZ em CS-PC BPE/CGE que é o objeto de estudo deste trabalho, foi realizado a técnica de voltametria por pulso diferencial para a análise quantitativa, devido a maior sensibilidade à corrente que os VCs. Para a construção desse sensor o autor utilizou um tampão acetato  $0,1\text{ M}$  com pH  $5,0$  a uma taxa de varredura de  $50\text{ mVs}^{-1}$ .

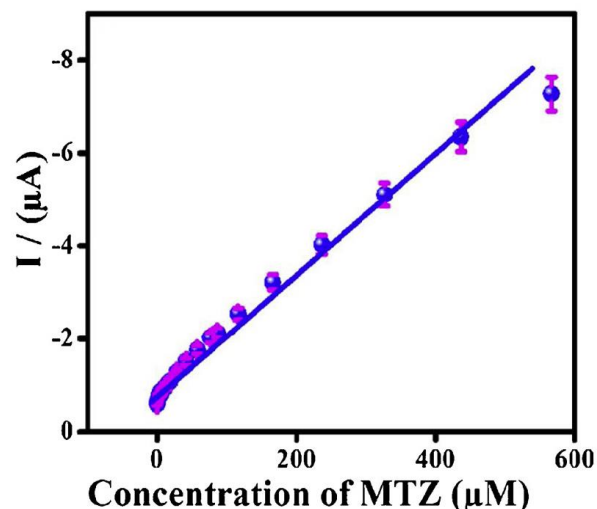
A Figura 17 **C** exibe diferentes concentrações de MTZ e as correntes de picos de redução de MTZ aumentaram gradualmente com a concentração de  $0,01$  a  $566\mu\text{M}$ . Na Figura 17 **D**, a equação de regressão linear foi  $I_{pc} (\mu\text{A}) = - 0,0123 (\text{MTZ}) - 0,8631$ ;  $R^2 = 0,987$ . O limite de detecção LD e a sensibilidade foi calculado em  $0,007\mu\text{M}/7 \times 10^{-9}\text{ M}$  e  $2,38\mu\text{A}\mu\text{M}^{-1}$ , respectivamente.

**Figura 18-** (A) VPD de MTZ com diferentes concentrações ( $0,01$ - $465\mu\text{M}$ ) na existência de  $50\mu\text{M}$  em tampão acetato  $0,1\text{ M}$  com pH  $5,0$  em CS-PC BPE/CGE

a 50 mVs<sup>-1</sup> ; (B)- Gráfico de calibração entre corrente de pico versus concentração de MTZ.



(A)



(B)

Fonte: (RANGANATHANA, 2019).

Uma síntese verde simples desenvolvida pelo autor em uma etapa de CS-PC BPE biocompatível foi desenvolvida e utilizado para eletro-redução simultânea na determinação de antibiótico (MNZ) e herbicida (MTZ), sendo o objeto de estudo o herbicida na qual foi apresentado neste trabalho. O CS-PC BPE foi simplesmente lançado no ECV para facilitar mutualmente a propriedade de transferência de elétrons e o modesto procedimento de preparação adotado resultou em um sensor MTZ com baixo valor de limite de detecção LD, em condições reais de amostra no solo com resultados satisfatórios.

Yamuna (2022), construiu um sensor eletroquímico para o monitoramento do resíduo de metribuzin em amostra de solo e água. Para a determinação do MTZ, foi realizado uma modificação em seu eletrodo de trabalho, contendo telurato de níquel ( $\text{Ni}_3\text{TeO}_6$ ), por ser preparado em um estado sólido em alta temperatura que produz cristais altamente ordenados com baixa área superficial e estes cristais podem não ter atividade eletroquímica suficiente (Newham e Meagher, 1967; Becker e Berger, 2006). Portanto, o autor utilizou um processo hidrotérmico de baixa temperatura para a preparação de  $\text{Ni}_3\text{TeO}_6$  oxidando  $\text{Ni}_2\text{Te}_3\text{O}_8$  usando grafite como oxidante (Karikalan et al. 2020). Logo, foi utilizado  $\text{Ni}_2\text{Te}_3\text{O}_8$  e grafite expandido (referido como NTO-eGR).

A síntese desses materiais foi sintetizado por um método hidrotérmico em um único recipiente utilizando NTO-eGR. Primeiro, foi colocado 50 mL de uma

solução de telúrio de sódio 10nM ( $\text{Na}_2\text{TeO}_3$ ) foram colocados em um béquer e 20 mg de eGR foram adicionados a ele e dispersos através de sonicação. Posteriormente, 50 mL de uma solução de nitrato de níquel 10 nM ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) foram adicionados à mistura acima e sonicados por 30 min. A mistura resultante foi transferida para uma configuração hidrotérmica de 100 ml e aquecida a 160 °C por 4 h. Por fim, centrifugada a 6.000 rpm para separação do precipitado, que foi lavado diversas vezes com água deionizada e seco em estufa de ar.

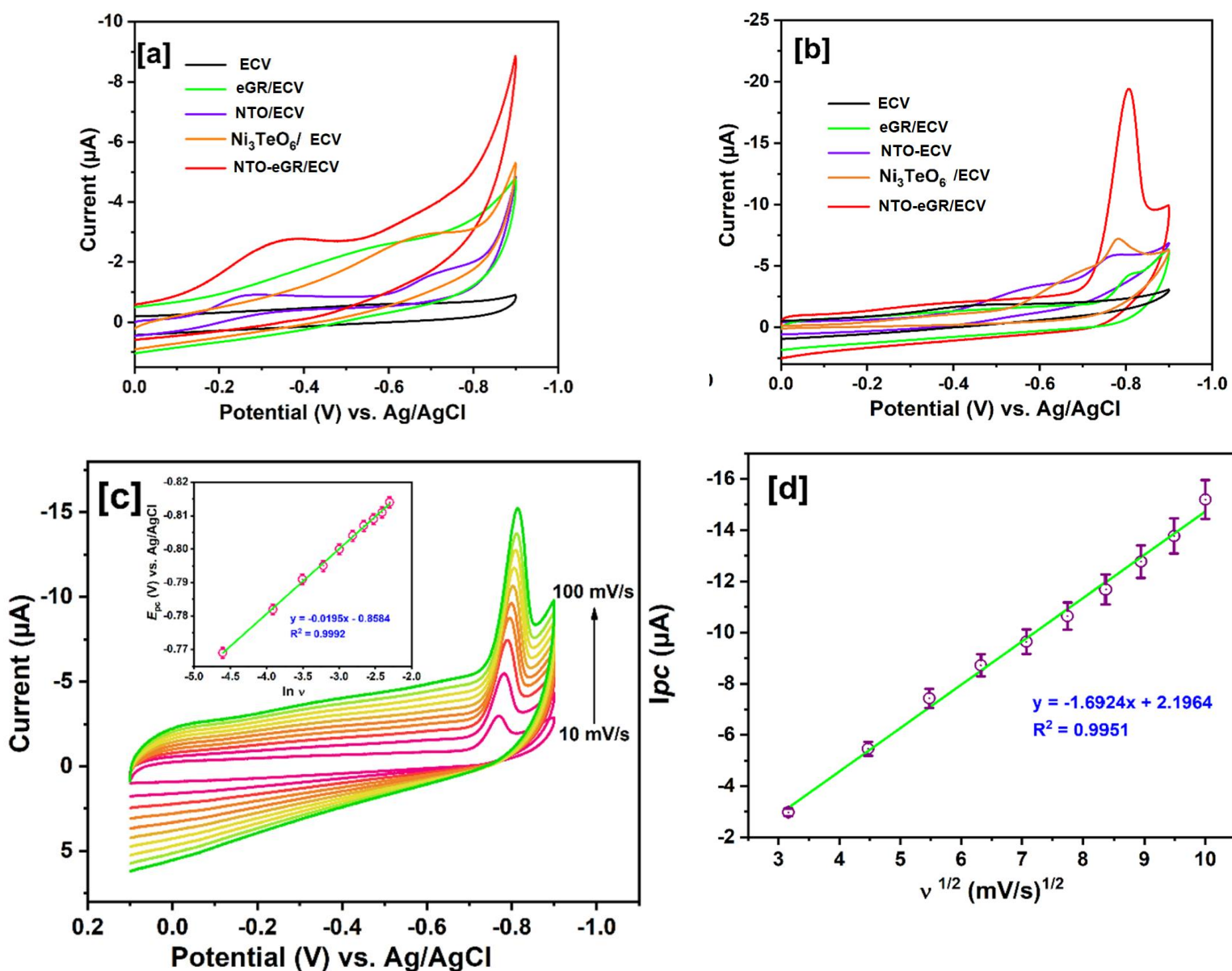
Para a realização da modificação do eletrodo, o autor realizou o procedimento de pilimento no ECV limpo para limpar a superfície. O método drop-cast foi seguido para modificação do eletrodo, em que a tinta catalisadora foi preparada misturando 2 mg de NTO-eGR e 1 mL de água. A tinta catalisadora foi sonicada durante 15 min para obter uma tinta finamente dispersa. Em seguida, 6µL de tinta catalisadora NTO-eGR foram lançados na superfície do ECV e secos a 50°C por 30 min. O ECV revestido com NTO-eGR é referido como NTO-eGR/ECV.

Yamuna (2022), realizou varreduras á fim de determinar seu comportamento eletroquímico, onde utilizou uma análise preliminar contendo apenas o ECV não modificado, utilizando a técnica de voltametria cíclica (VC) em tampão acetato, e também comparou com as respostas contendo NTO-eGR/ECV, NTO-ECV,  $\text{Ni}_3\text{TeO}_6$ /ECV, eGR/ECV na faixa de potencial de 0 a -0,9V a uma taxa de varredura de 50 mVs<sup>-1</sup> como demonstra a Figura 19 A.

Os sinais de fundo de cada eletrodo na faixa investigada fornecem informações sobre seu comportamento de redução no tampão acetato 0,1 M (pH 5). O sensor NTO-eGR/ECV apresentou um sinal de fundo mais alto com dois picos de redução consecutivos. Ese sinal de fundo mais alto foi devido à capacitância de camada dupla do eGR.

A Figura 19 B, mostra a redução eletroquímica de MTZ em diferentes ECVs modificado em tampão acetato 0,1 M contendo MTZ 100µM. Para o sensor NTO-eGR/ECV, um pico catódico irreversível distinto apareceu no potencial de -0,8V com alta corrente de eletrorredução de 19,4 µA. Em comparação, o NTO/ECV,  $\text{Ni}_3\text{TeO}_6$  e eGR/ECV exibiram correntes de pico relativamente baixas de 4,34; 7,33 e 5,94 µA, respectivamente.

**Figura 19-** (a) ECVs de NTO-eGR/ECV, NTO-ECV,  $\text{Ni}_3\text{TeO}_6/\text{ECV}$ , eGR/ECV e ECV puro em tampão acetato 0,1 M (pH 5) a uma taxa de varredura de 50 mV/s. (b) ECVs de NTO-eGR/ECV, NTO/ECV,  $\text{Ni}_3\text{TeO}_6/\text{ECV}$ , eGR/ECV e ECV limpo em tampão acetato 0,1 M contendo 100  $\mu\text{M}$  de MTZ (pH 5) a uma taxa de varredura (10 – 100 mV/s); inserção: gráfico linear de  $E_p$  vs  $\ln v$ . (d) Gráfico linear de  $v^{1/2}$  vs  $I_{pc}$  e as barras de erro marcada para  $n = 5$

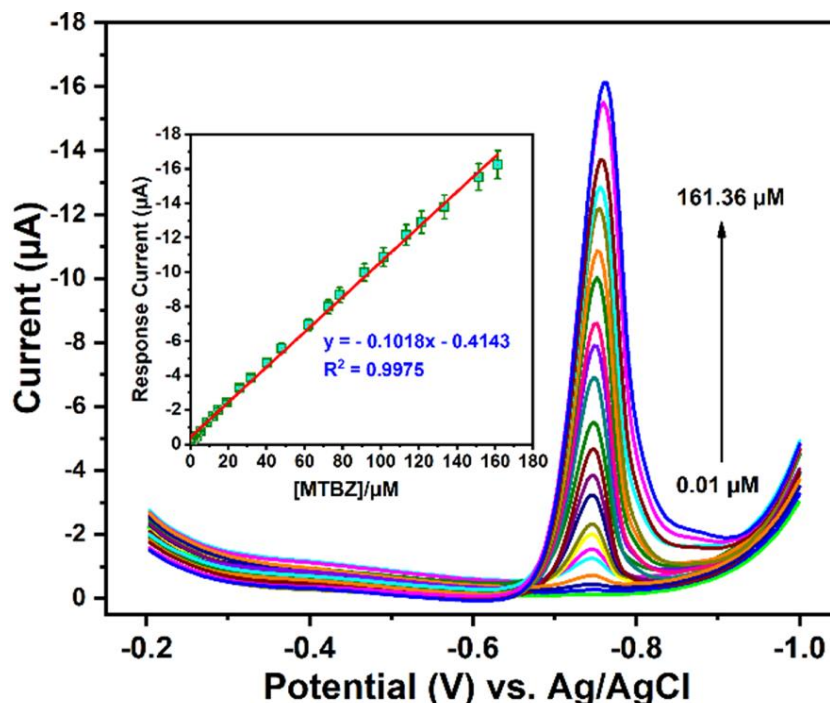


Fonte: (YAMUNA, 2022)

Além, disso a cinética de transferência de carga do MTZ no NTO-eGR/ECV foi investigado por um estudo de taxa de varredura Figura 19 **C**, mostra o perfil da taxa de varredura (10-100 mVs) da eletrorredução de MTZ no NTO-eGR/ECV. A redução irreversível da corrente de pico aumentou com a taxa da varredura . a corrente de pico mostrou linearidade em relação à raiz quadrada da taxa de varredura, conforme a Figura 19 **D**. Este resultado indica que é um processo controlado por difusão. Logo, o potencial de MTZ foi ligeiramente deslocado para um potencial mais catódico, e o coeficiente de transferência de carga ( $\alpha$ ) e o número de elétrons ( $n$ ) envolvidos na redução eletroquímica do MTZ foram analisados usando a equação de Laviron, correlacionando os potenciais de pico da redução ( $E_{pc}$ ) e o logaritmo natural da taxa de varredura (Figura 19 **C**). Os  $\alpha$  e  $n$  são derivados do gráfico linear de  $\ln$  vs  $E_{pc}$  que sugere que o coeficiente de transferência de carga é  $\alpha = 0,45$ , e o número de elétrons envolvidos na redução do MTZ é  $n = 2$ .

O autor, também utilizou voltametria de pulso diferencial (VPD), que foram realizadas para investigar as propriedades eletroanalíticas do sensor NTO-eGR/ECV na detecção de MTZ. A Figura 20 apresenta as respostas do VPD correspondentes à eletrorredução do MTZ no NTO-eGR/ECV em diferentes concentrações de MTZ (0,01 – 161,36  $\mu$ M) em tampão acetato 0,1 M (pH 5). O VPD foi realizado na janela de potencial de redução de -0,2 a -1V. Um pico de redução acentuado foi observado em -0,75 V para a eletrorredução do MTZ, que aumentou gradualmente de intensidade com aumento da concentração de MTZ.

**Figura 20-** VPD de NTO-eGR/ECV em tampão acetato 0,1 M (pH 5) com diferentes concentrações de MTZ (0,01-161,36  $\mu\text{M}$ ) e inserção mostra o gráfico de calibração, ou seja, a corrente de resposta vs concentração de MTZ).



Fonte: (YAMUNA, 2022.)

Aumentar a concentração do analito na interface eletrodo-eletrólito aumenta a resistência à transferência de carga, resultando em uma ligeira mudança de potencial de pico. As correntes de picos foram plotadas em relação à concentração de MTZ, e o gráfico de calibração poderia ser ajustado com uma linha de regressão linear com  $R^2 = 0,9975$  (Figura 20, inserção).

A inclinação do gráfico de calibração foi utilizada para determinar os parâmetros analíticos, ou seja, o limite de detecção mais baixo (LD) e a sensibilidade. O NTO-eGR/ECV atinge um bom LD de 1,62 nM e sensibilidade de  $1,454 \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$  na detecção de MTZ. Além da o NTO-eGR/ECV fornece uma faixa linear (0,01 – 161,36  $\mu\text{M}$ ) para a detecção de MTZ baseada em eletrorredução.

A construção desse sensor eletroquímico apresentou uma ótima resposta eletroanalítica, onde o autor utilizou NTO-Egr/ECV apresentando um menor limite de detecção, ou seja, demonstrando uma excelente seletividade na determinação do metribuzin, que servirá como uma das alternativas para a construção de um sensor de baixo custo.

## 5 CONCLUSÃO

Em decorrência ao alto índice de agroquímicos utilizados na produção agrícola, várias consequências nocivas ao meio ambiente e a saúde humana podem ser observadas. Nesse sentido, o monitoramento e controle constantes da presença de agroquímicos em alimentos e no meio ambiente é uma necessidade imprescindível. Nessa perspectiva, a utilização de sensores eletroquímicos, aliado ao emprego das técnicas eletroquímicas conforme apresentado nos artigos de revisão deste trabalho mostram a viabilidade e versatilidade das técnicas eletroanalíticas para a determinação de MTZ.

Dentre as revisões que foram apresentadas a que obteve melhor resposta e melhor seletividade foi de (Fatah, 2022) onde construiu o sensor a partir de NTCPM/MIP/EPC utilizando uma técnica de voltametria de pulso pulso diferencial (VPD) obtendo um menor limite de detecção (LD)  $5 \times 10^{-10}$  M demonstrando que o emprego de nanotubo de carbono nos eletrodos obtém uma melhor transferência de elétrons e uma excelente seletividade.

Os nanotubos de carbono utilizados como mediador para a construção do sensor eletroquímico, apresenta-se como uma alternativa promissora para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos para a determinação de Metribuzin.

## REFERÊNCIAS

- Ahammad, A. J. S. et al., **Electrochemical Sensors Based on Carbon Nanotubes**. *Sensors*, 9, 2289-2319, 2009.
- ANDRADE, F.R. **Determinação eletroanalítica dos herbicidas 2,4- D e metribuzin em amostras de solo utilizando um eletrodo composto de Grafite-Poliuretana**. 2008. 99f. Dissertação (de mestrado), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- Bathinapatla, A. et al., **Fabrication of copper nanoparticles decorated multiwalled carbon nanotubes as a high-performance electrochemical sensor for the detection of neotame**. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016.
- CARVALHO, L.B. **Herbicidas**. Lages, 2013.
- Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: Avaliação preliminar**. *Quím. Nova*, vol. 30, n. 3, p. 688-694, 2007.
- COSTAMAGNA, J et al. **Complexes of macrocycles with pendant arms as models for biological molecules**. *Coordination Chemistry Reviews*, 196: 125, 2000.
- ECOBICHON, D. J. **Pesticide use in developing countries**. *Toxicology*, 2001.
- FILHO, C.F.S. **Determinação de resíduos dos pesticidas pirimetanil, pirimicarbe e buprofezina em águas ambientais por spme e gc-ms**. 2009. 117f. Dissertação (de Mestrado), Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, 2009.
- Justino, C. I. L. et al., **Recent developments in recognition elements for chemical sensors and biosensors**. *Trends in Analytical Chemistry*, 68, 2–17, 2015.
- LOPES, C.B. **Desenvolvimento de sensores eletroquímicos com utilização de nanotubos de carbono e diferentes mediadores na determinação de peróxido de hidrogênio e epinefrina**. 2014. 104f. Tese (de Doutorado) Programa de pós-graduação em química e biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2014.
- MEDEIROS, J.F; ACAYABA, R.A; MONTAGNER, C.C. **A química na avaliação do impacto à saúde humana diante da exposição aos pesticidas**. *Química nova*. Vol. 44, No. 5. p.1-15, 2021.
- MORAES, F.C. **Nanotubos de carbono no desenvolvimento de sensores eletroquímicos**. 2010. 144f. Tese (de Doutorado), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- RAMU, A. G. et al. **Surface-tuned hierarchical  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-N-Rgo nanohydrogel for efficient catalytic removal and electrochemical sensing of toxic nitro compounds**. *Chemosphere*, v. 268, p. 128853, 2021.

Rotariu, L. et al., **Electrochemical biosensors for fast detection of food contaminants –trends and perspective**. Trends in Analytical Chemistry, 2016, In Press.

SILVA, L.V. **Desenvolvimento de sensores eletroquímicos baseados em nanotubos de carbono e polímeros de ácido ferúlico e capsaicina para detecção e quantificação de 3-NITRO-L-tirosina, epinefrina e dopamina**. 2017. 145f. Dissertação (de Doutorado) Programa de pós-graduação em química e biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2017.

SILVA, L.V. **Sensor amperométrico a base de nanotubos de carbono e ácido vanílico para determinação simultânea de ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico**. 2013. 104f. Dissertação (de Mestrado) Programa de pós-graduação em química e biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2013.

STEFANO, J.S et al. **Avaliação dos efeitos da funcionalização por tratamento ácido no desempenho eletroanalítico de eletrodos modificados com nanotubos de carbono de paredes múltiplas**. 2020.

VARELA, R.G. **Estudo do impacto do herbicida metribuzin sobre o crescimento de bactérias mesofílicas aeróbicas de solo virgem**. 2005. 67f. Dissertação (de Mestrado) Programa de pós-graduação em biotecnologia de produtos bioativos, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.

VEGA, A. B.; FRENICH, A. G.; VIDAL, J. L. M. **Monitoring of pesticides in agricultural water and soil samples from Andalusia by liquid chromatography coupled to mass spectrometry**. Anal. Chim. Acta, v. 538, p. 117-127, 2005.

Wang, Y et al.,. **Direct electrochemical DNA biosensor based on reduced graphene oxide and metalloporphyrin nanocomposite**. Sensors and Actuators B, 251, 40–48, 2017.

WONG, A. et al. **An Overview of Pesticide Monitoring at Environmental Samples Using Carbon Nanotubes-Based Electrochemical Sensors**. Journal of Carbon Research. C, v. 3, n. 1, p. 8, 2017.

YADAV, I.; DEVI, N. **Pesticides Classification and Its Impact on Human and Environment**. Environmental Science and Engineering, v. 6: Toxicol, n. February, p. 140–158, 2017.