



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JONATAS DE OLIVEIRA SOUZA SILVA

SENSORES ELETROQUÍMICOS BASEADOS EM BIOCARVÃO
DE MORINGA PARA A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE
CARBAMATOS

ELECTROCHEMICAL SENSORS BASED ON BIOCHAR FROM
MORINGA FOR THE SIMULTANEOUS DETERMINATION OF
CARBAMATES





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JONATAS DE OLIVEIRA SOUZA SILVA

SENSORES ELETROQUÍMICOS BASEADOS EM BIOCARVÃO
DE MORINGA PARA A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE
CARBAMATOS

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
Química, da Universidade Federal de
Sergipe, para a obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Eliana Midori Sussuchi

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino-Junior

ELECTROCHEMICAL SENSORS BASED ON BIOCHAR FROM
MORINGA FOR THE SIMULTANEOUS DETERMINATION OF
CARBAMATES

*Master dissertation presented to the
PostGraduate Program in Chemistry
of the Federal University of Sergipe to
obtain MSc. in Chemistry.*



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S586s Silva, Jonatas de Oliveira Souza
Sensores eletroquímicos baseados em biocarvão de moringa para a determinação simultânea de carbamatos / Jonatas de Oliveira Souza Silva ; orientadora Eliana Midori Sussuchi. - São Cristóvão, 2023.
136 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2023.

1. Pesticidas. 2. Moringa oleifera. 3. Pirólise. 4. Voltametria. I. Sussuchi Eliana Midori orient. II. Título.

CDU 544.6



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Jonatas de Oliveira Souza Silva apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 24/07/2023.

Prof^a. Dr^a. Eliana Midori Sussuchi
Departamento de Química - UFS

Prof^a. Dr^a. Iara de Fatima Gimenez
Departamento de Química - UFS

Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda
Universidade Tiradentes

RESUMO

A utilização de sensores eletroquímicos modificados com biocarvão é uma alternativa viável para a determinação de espécies como pesticidas. Neste contexto, a *Moringa oleifera* Lamarck (moringa; MO) apresenta características físico-químicas que possibilitam seu uso na detecção de contaminantes, sendo a casca de sua vagem um material com propriedades altamente adsorptivas, o que favorece a interação entre o material e compostos alvo. Neste trabalho, cascas das vagens da MO foram coletadas, processadas e submetidas à pirólise (400 °C) para obtenção de biocarvão (MOB). As amostras de MO e MOB foram caracterizadas por técnicas espectroscópicas, morfológicas, eletroquímicas, titulométricas, entre outras, sendo observada a presença de grupos funcionais e cavidades na superfície do MOB. Eletrodos modificados com o MOB (MOB/E) foram obtidos e aplicados com sucesso na determinação simultânea de carbendazim e carbaril. Após a otimização dos parâmetros das análises eletroquímicas, observaram-se incrementos de aproximadamente 30 e 45 vezes nos sinais analíticos do carbendazim e carbaril, respectivamente. Os estudos de reprodutibilidade e repetibilidade do MOB/E indicaram alta estabilidade e homogeneidade na composição dos eletrodos, através dos valores de desvio padrão relativo menores que 6% entre as intensidades de correntes obtidas. Uma curva analítica foi construída através de adições consecutivas e simultâneas dos analitos, e foram obtidos pelo método desenvolvido valores de limites de detecção iguais a 0,08 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para carbendazim e 1,28 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para carbaril. O método provou ser seletivo para os analitos na presença de diferentes espécies orgânicas e inorgânicas e foi aplicado com sucesso para quantificação direta (sem extração ou filtração) em amostras de água de rio, do mar, da torneira e mineral, com recuperações entre 86,8% e 110,9%. O método desenvolvido foi avaliado comparativamente com a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detector de arranjo de diodos e espectrômetro de massas, a qual não conseguiu determinar satisfatoriamente o carbendazim nas concentrações avaliadas devido ao alto efeito de matriz, destacando a eficiência e aplicabilidade do MOB/E.

Palavras-chave: Pesticidas. *Moringa oleifera*. Pirólise. Voltametria. Carbendazim. Carbaril.

ABSTRACT

The use of electrochemical sensors modified with biochar is a viable alternative for the determination of species as pesticides. In this context, Moringa oleifera Lamarck (moringa; MO) has physicochemical characteristics that enable its use in the detection of contaminants, with the husks of its pods being a material with highly adsorptive properties, which favors the interaction between the material and target compounds. In this work, MO pods husks were collected, processed, and subjected to pyrolysis (400 °C) to obtain biochar (MOB). MO and MOB samples were characterized by spectroscopic, morphological, electrochemical, titrimetric techniques, among others, observing the presence of functional groups and cavities on the MOB surface. Electrodes modified with MOB (MOB/E) were successfully obtained and applied in the simultaneous determination of carbendazim and carbaryl. After optimizing the electrochemical analysis parameters, increases of approximately 30 and 45 times were observed in the analytical signals of carbendazim and carbaryl, respectively. The studies of reproducibility and repeatability of the MOB/E indicated high stability and homogeneity in the composition of the electrodes, through values of relative standard deviation smaller than 6% between the intensities of currents obtained. An analytical curve was built through consecutive and simultaneous additions of the analytes, and limits of detection values equal to 0.08 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for carbendazim and 1.28 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for carbaryl were obtained by the developed method. The method proved to be selective for analytes in the presence of different organic and inorganic species and was successfully applied for direct quantification (without extraction or filtration) in river, sea, tap and mineral water samples, with recoveries between 86.8% and 110.9%. The developed method was evaluated comparatively with high performance liquid chromatography coupled to a diode array detector and mass spectrometer, which failed to determine carbendazim in the evaluated concentrations due to the high matrix effect, highlighting the efficiency and applicability of MOB/E.

Keywords: Pesticides. *Moringa oleifera*. Pyrolysis. Voltammetry. Carbendazim. Carbaryl.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1.	Biomassas e biocarvões	3
1.2.	<i>Moringa oleifera</i> Lamarck.....	7
1.3.	Métodos voltamétricos	10
1.3.1.	Sensores eletroquímicos	13
1.4.	Agricultura e a problemática dos pesticidas em corpos hídricos	15
1.5	Estado da arte	18
2	OBJETIVOS	21
2.1.	Objetivo Geral	22
2.2.	Objetivos Específicos	22
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1.	Reagentes.....	24
3.2.	Processamento da biomassa e do biocarvão.....	25
3.3.	Caracterizações da biomassa e do biocarvão.....	26
3.3.1.	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-EC)	26
3.3.2.	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	26
3.3.3.	Estimativa de grupos funcionais ácidos totais	26
3.3.4.	Análise termogravimétrica	27
3.3.5.	Análises de composição elementar	27
3.3.6.	Análises de adsorção e dessorção de nitrogênio	28
3.3.7.	Difratometria de raios X (DRX)	28
3.4.	Preparo de soluções	28
3.4.1	Soluções eletrolíticas.....	28
3.4.2.	Soluções estoque dos analitos	29

3.5.	Procedimentos eletroquímicos	29
3.5.1.	Obtenção dos eletrodos.....	29
3.5.2	Análises voltamétricas	30
3.5.3	Análises de espectroscopia de impedância eletroquímica	34
3.6	Obtenção, preparo e análise das amostras.....	34
3.7	Análises por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detector arranjo de diodos e espectrômetro de massas (HPLC-DAD-MS)	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1	Caracterizações físico-químicas da biomassa e biocarvão.....	37
4.1.1.	Características termogravimétricas.....	38
4.1.2.	Composição elementar	39
4.1.3.	Espectros de absorção na região do infravermelho.....	40
4.1.4.	Estimativa dos grupos ácidos totais.....	42
4.1.5.	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-EC)	43
4.1.6.	Análise de adsorção e dessorção de nitrogênio (N ₂).....	45
4.1.7.	Análise de difratometria de raios X	46
4.2	Estudos eletroquímicos	47
4.2.1.	Caracterização dos eletrodos	49
4.2.2.	Estudo do comportamento voltamétrico do carbendazim e do carbaril	52
4.2.3.	Curvas de saturação.....	55
4.2.4.	Estudo da composição das células eletroquímicas	57
4.2.5.	Composição da pasta de carbono modificada.....	60
4.2.6.	Avaliação dos parâmetros da técnica voltamétrica.....	61
4.2.7.	Curva analítica.....	66
4.2.8.	Estudo da repetibilidade e reprodutibilidade do método	70
4.2.9.	Estudo dos processos interfaciais	72

4.2.10. Estudo da seletividade do método	74
4.2.11. Determinação simultânea de CBZ e CBR em amostras aquosas	75
5 CONCLUSÕES	83
6 PERSPECTIVAS DO TRABALHO.....	85
7 PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	87
8 REFERÊNCIAS	92
9 APÊNDICES.....	110

*Dedico este trabalho à minha família,
que tem sido a luz do luar em minhas
noites escuras.*

“Costumo imaginar que os elementos se assemelham às palavras, e que com suas particularidades, ambos escrevem e contam histórias.

Narram fatos, tecem tramas, sussurram sobre o que já passou e o que ainda virá.

Os elementos se unem, separam, reagrupam, constroem. E não é o mesmo que acontece com as palavras?

Os elementos dão vida, alimentam, nutrem, mas também destroem, apagam estrelas, encerram ciclos... assim como as palavras.

A consciência, a sabedoria e o discernimento nos instruem sobre como usar os elementos, e dos mesmos recursos devemos fazer uso quando se tratar das palavras.”

(Jonatas de Oliveira Souza Silva)

AGRADECIMENTOS

Sou grato a Deus por me abençoar, proteger e conceder sabedoria e forças ao longo desta caminhada. À minha família que tem sido meu suporte e luz, em especial, minha mãe Adriana, meus tios Daiana, Victor e Andrea, meus avós Elenildes e José Luiz, e às minhas amigas Iasmim e Rosanna, que têm feito parte da minha família há mais de 10 anos.

Agradeço a todos os meus amigos do GPSEnM, destacando Brenda, Erica, Honnara, José Carlos, José Fernando, Lucas Lima, Maria Eduarda, Miriellen e Wandson, que me auxiliaram, encorajaram e acompanharam, seja durante os cafés ao longo do dia ou nas madrugadas em que ficamos fazendo análises. Agradeço especialmente a José Felipe, que constantemente me auxiliou desde os primeiros passos que dei no mestrado. À Acácia, Ava, Jéssica, Joyce, Mércia e Sanny que têm me ensinado e apoiado durante todos esses anos.

Gratidão à minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Eliana Midori Sussuchi, que abriu as portas do LCNT/SEnM e me apresentou o universo acadêmico. Obrigado por todas as oportunidades, palavras e ensinamentos. Ao meu coorientador, Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino-Junior, pelo acolhimento e cuidado comigo e com o meu trabalho. Ao Prof. Dr. Márcio Fernando Bergamini, que tanto contribuiu para o desenvolvimento deste projeto. E à Prof^a. Dr^a. Lisiane dos Santos Freitas, pelo biocarvão produzido em seu laboratório e por toda a disponibilidade em me auxiliar. À comissão examinadora da minha qualificação e defesa pelas discussões e contribuições que culminaram neste trabalho.

Ao PPGQ, LCNT, LabSense, LAC, LMDCEM, NEREES, CLQM, LCE, Thiago Loeser, Msc. Clécia Andrade, Dr. Diego Fonseca e à Dr^a. Roberta Menezes, por todo o suporte desde a produção do biocarvão até a realização das análises necessárias para a construção desta dissertação. Assim, também sou grato à CAPES pelo suporte financeiro concedido.

Agradeço a mim por ter sido perseverante e resiliente, mesmo quando os dias foram tempestuosos. Sou grato por ser capaz de seguir em frente diante do cansaço, das frustrações e das quedas que fizeram parte do processo. A todos que de alguma forma me ajudaram, meu muito obrigado.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- Anvisa** – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- BET** – Brunauer-Emmett-Teller
- BMJ** – Barrett-Joyner-Halenda
- B-R** – Britton-Robinson
- CBR** – Carbaril
- CBZ** – Carbendazim
- CHN** – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
- CLQM/UFS** – Centro de Laboratórios de Química Multiusuários da Universidade Federal de Sergipe
- DRX** – Difractometria de raios X
- DTG** – Derivada termogravimétrica
- E** – Potencial
- EDX** – Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
- EIS** – Traduzido do inglês *electrochemical impedance spectroscopy* como espectroscopia de impedância eletroquímica
- EM** – Elementos minoritários
- EPC** – Eletrodo de pasta de carbono
- FTIR** – Traduzido do inglês *fourier transform infrared spectroscopy* como Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
- HPLC-DAD-** Traduzido do inglês *high performance liquid chromatography coupled to diode array detector and mass spectrometer* como cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detector arranjo de diodos e espectrômetro de massas
- MS** –
- I** – Corrente elétrica
- IUPAC** – Traduzido do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry* como União Internacional de Química Pura e Aplicada
- LAC** – Laboratório de Análises Cromatográficas
- LCE** – Laboratório de Caracterização Estrutural
- LCNT** – Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia

- LD** – Limite de detecção
- LMDCEM** – Laboratórios Multiusuário do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais
- LMR** – Limite máximo de resíduos
- LQ** – Limite de quantificação
- MEV-EC** – Traduzido do inglês *Scanning Electron Microscopy with Field Emission Gun* como Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo
- MO** – Biomassa de *Moringa oleifera*
- MOB** – Biocarvão das cascas das vagens da *Moringa oleifera*
- MOB/E** – Eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão das cascas das vagens da *Moringa oleifera*
- NEREES** – Núcleo de Energias Renováveis e Eficiência Energética de Sergipe
- NUPEG** – Núcleo Regional de Competência em Petróleo, Gás e Biocombustíveis de Sergipe
- PARA** – Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos
- pH** – Potencial hidrogeniônico
- pK_a** – Logaritmo da constante de dissociação ácida
- R_{ct}** – Resistência à transferência de carga
- TG** – Termogravimetria
- UFS** – Universidade Federal de Sergipe
- VC** – Voltametria cíclica
- VPD** – Voltametria de pulso diferencial
- v** – Velocidade de varredura

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação de diferentes fontes de biomassas.....	4
Figura 2 – Representação da estrutura lignocelulósica de uma biomassa vegetal.....	5
Figura 3 – Representação esquemática do processo de obtenção de biocarvão via pirólise.	6
Figura 4 – Representação do efeito da temperatura de pirólise nas propriedades físico-químicas dos biocarvões.	7
Figura 5 – Árvore de moringa, suas partes constituintes e possíveis aplicações.	8
Figura 6 – Representação de uma célula eletroquímica composta por três eletrodos e alguns exemplos.....	11
Figura 7 – Aplicação de potencial em voltametria cíclica com varredura em forma de escada e em forma linear (a) . Voltamograma cíclico representativo a um sistema reversível (b) . Aplicação de potencial em voltametria de pulso diferencial (c) . Voltamograma de pulso diferencial representativo (d)	12
Figura 8 – Representação da modificação da superfície de um eletrodo base e da potencialização gerada no sinal eletroquímico.....	14
Figura 9 – Representação esquemática da aplicação, das fórmulas estruturais dos pesticidas carbendazim e carbaril e dos meios que podem ser atingidos.	17
Figura 10 – Representação esquemática da obtenção do eletrodo de pasta de carbono sem modificação.....	30
Figura 11 – Representação das metodologias das análises <i>in-situ</i> e <i>ex-situ</i>	31
Figura 12 – Curvas e derivadas das análises termogravimétricas obtidas para MO (a) ; e MOB (b)	38

Figura 13 – Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de biomassa e biocarvão em pastilhas de KBr.	41
Figura 14 – Curvas titulométricas e primeira derivada para amostras de biomassa (a) e biocarvão (b) tituladas com NaOH.....	42
Figura 15 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo obtidas para MO (a, b, c) e MOB (d, e, f). com magnificação de 150x, 600x e 1200x, respectivamente.....	44
Figura 16 – Difrátogramas de raios X obtidos para as amostras de biomassa e biocarvão.....	46
Figura 17 – Representação das estruturas idealizadas para MO (a); e MOB (b).	47
Figura 18 – Voltamogramas cíclicos em solução $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ obtidos para EPC (a); e MOB/E (b) empregando diferentes velocidades de varredura (i – 10; ii – 20; iii – 50; iv – 100; v – 200; vi – 300 mV s^{-1}) em metodologia <i>in-situ</i> . Gráficos de I_p versus $v^{1/2}$, obtidos utilizando EPC (c); e MOB/E (d).....	49
Figura 19 – Diagramas de Nyquist obtidos para EPC e MOB/E na presença de solução Ferri/Ferro, sob condição de potencial de circuito aberto, frequência de 100 kHz a 0,1 Hz e amplitude de 10 mV em metodologia <i>in-situ</i>	52
Figura 20 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR + 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ, utilizando diferentes eletrodos em metodologia <i>ex-situ</i> (a). Intensidades relativas de corrente de pico anódico dos analitos obtidas pelo EPC e MOB/E (b).	53
Figura 21 – Mecanismos de oxidação propostos para CBR (a); e CBZ (b).....	54
Figura 22 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ utilizando EPC em metodologia <i>in-situ</i> com tampão B-R em diferentes valores de pH.	55

Figura 23 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença do nível 1 de concentração ($100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR + $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ) (a); e nível 2 ($200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR + $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ) (b), utilizando diferentes tempos de acumulação em metodologia *ex-situ*. (c) Gráfico da variação na intensidade de corrente em função da presença de $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ (i), $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR (ii), $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ (iii) e $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR (iv), utilizando diferentes tempos de acumulação..... **56**

Figura 24 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR + $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ em diferentes eletrólitos (a); e em diferentes valores de pH para tampão acetato (b); em metodologia *ex-situ*..... **57**

Figura 25 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR + $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ em diferentes eletrólitos (a); e em diferentes valores de pH para tampão fosfato (b); em metodologia *ex-situ*. **58**

Figura 26 – Gráficos da variação do potencial de oxidação em função da variação do pH para CBZ (a); e CBR (b). **59**

Figura 27 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR + $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ com MOB/E em diferentes teores de modificação, em metodologia *ex-situ* (a). Intensidades relativas de corrente de pico anódico dos analitos obtidas nas diferentes composições do MOB/E (b). **61**

Figura 28 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR + $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ (a); utilizando diferentes amplitudes de pulso em metodologia *ex-situ*. Gráfico da variação na intensidade de corrente em função de diferentes amplitudes de pulso para CBZ (b); e CBR (c)..... **62**

Figura 29 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR + $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ (a) utilizando diferentes tempos de pulso em metodologia *ex-situ*. Gráfico da variação na intensidade de corrente em função de diferentes tempos de pulso para CBZ (b); e CBR (c). . **63**

Figura 30 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR + $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ (a) utilizando diferentes velocidades de varredura em metodologia *ex-situ*. Gráfico da variação na intensidade de corrente em função de diferentes velocidades de varredura para CBZ (b); e CBR (c)..... **64**

Figura 31 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para CBZ e CBR sob condições de análise iniciais e otimizadas (a). Intensidades relativas de corrente de pico anódico dos analitos obtidas sob condições de análise iniciais e otimizadas (b)..... **66**

Figura 32 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos sob condições de análise otimizadas na presença de diferentes concentrações de CBZ e CBR (a). **Inserido:** Ampliação dos voltamogramas obtidos para o CBZ. Intensidades de corrente de pico anódico em função da concentração do CBZ (b); e do CBR (c). **67**

Figura 33 – Intensidades de corrente obtidas para as análises de repetibilidade do sinal analítico do CBZ (a); e do CBR (b); e da reprodutibilidade no sinal analítico do CBZ (c); e do CBR (d). **71**

Figura 34 – Representação da estrutura da dupla camada elétrica (a) adaptada de [46]. Dependência do logaritmo da corrente de pico anódico (I_{pa}) em função do logaritmo da velocidade de varredura (v) para CBZ (b); e CBR (c). **73**

Figura 35 – Intensidades de corrente de pico anódico em função da concentração de CBZ (a) e CBR (b) em água da torneira; CBZ (c) e CBR (d) em água de rio; CBZ (e) e CBR (f) em água do mar; e CBZ (g) e CBR (h) em água mineral. As análises foram realizadas com as amostras diluídas em eletrólito suporte na proporção 1:20 (amostra:tampão acetato 4,00). **76**

Figura 36 – Cromatograma obtido na presença de 26,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ e 24,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR (a). Espectro de massas obtido na análise do CBZ (b); e CBR (c). **79**

Figura 37 – Cromatogramas obtidos na presença de CBZ e CBR nas amostras fortificadas de água do mar (a); da torneira (b); mineral (c); e de rio (d). **81**

Figura 38 – Espectro de massas obtido na análise do CBZ e CBR na amostra de água de rio. **82**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes utilizados e suas respectivas procedências e purezas.	24
Tabela 2 – Composição elementar percentual e razão composicional obtidas para MO e MOB através das análises de CHN e EDX.....	39
Tabela 3 – Propriedades texturais da MO e MOB.	45
Tabela 4 – Valores obtidos para o ΔE_p e I_{pa}/I_{pc} para EPC e MOB/E.....	50
Tabela 5 – Parâmetros iniciais, variações realizadas e condições otimizadas de análise obtidas para o método.	65
Tabela 6 – Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) e coeficiente de correlação linear (R^2) obtidos para CBZ e CBR utilizando o MOB/E.....	68
Tabela 7 – Figuras de mérito de eletrodos desenvolvidos para determinação simultânea de pesticidas.	69
Tabela 8 – Recuperações obtidas para o pico de oxidação de $6,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de carbendazim (CBZ) e $30,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de carbaril (CBR) na presença de diferentes níveis de espécies orgânicas e inorgânicas.	74
Tabela 9 – Valores de recuperação obtidos para detecção simultânea de CBZ e CBR em amostras de água ($n = 3$). As análises foram realizadas com as amostras diluídas em eletrólito suporte na proporção 1:20 (amostra:tampão acetato 4,00).	77
Tabela 10 – Níveis de concentração de carbendazim e carbaril nas quais as amostras de matrizes aquosas foram fortificadas para análise através de HPLC-DAD-MS.	80

1 INTRODUÇÃO

A *Moringa oleifera* Lamarck (MO) ou moringa é uma planta que pode ser encontrada no Brasil e em diversos outros países de clima tropical e subtropical, e devido às suas características físico-químicas possui diversas aplicações de interesse em diferentes setores como na produção de biodiesel, alimentos, medicamentos, cosméticos, remoção de contaminantes e outros [1,2]. A valorização de biomassas através da exploração de suas propriedades, é um fator que tem sido considerado, sendo o aproveitamento destas através de sua conversão em um material de valor agregado, uma alternativa para minimização de impactos ambientais [2,3].

A casca da vagem da moringa se apresenta como um potencial resíduo agroindustrial, visto que é descartada após a remoção das sementes para extração de seu óleo, sendo um material de grande aplicabilidade devido às suas propriedades como capacidade adsorvente, garantida pela sua constituição estrutural porosa e pela presença de grupos funcionais [4]. Além disso, há uma tendência para a potencialização das suas características de interesse, como o aumento da área superficial e estabilidade, quando submetida à tratamento térmico, implicando em um favorecimento da interação entre o material e compostos inorgânicos e orgânicos, a exemplo de pesticidas [4,5].

Devido ao desenvolvimento do agronegócio no Brasil, desde 2008, o país vem sendo um dos maiores consumidores de agrotóxicos no mundo fazendo com que o monitoramento destes seja de grande interesse para manutenção da qualidade de vida da população e segurança no consumo dos alimentos [6]. De acordo com a monografia de agrotóxicos, disponibilizada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), o carbendazim (CBZ) é um fungicida, sendo geralmente aplicado em cultivos de arroz, feijão, trigo, milho, algodão, maçã e citros. O carbaril (CBR), é um inseticida e regulador de crescimento utilizado em lavouras como feijão, algodão, maçã, abacaxi, repolho e tomate [7]. Desta forma, se faz necessário o acompanhamento destes pesticidas tanto em produtos agrícolas, quanto nos meios que podem ser atingidos por eles como os corpos hídricos.

A utilização de sensores eletroquímicos é uma alternativa viável para o monitoramento de diversas espécies de interesse como os pesticidas, visto que apresentam menor custo associado, geração de menos resíduos, possibilidade

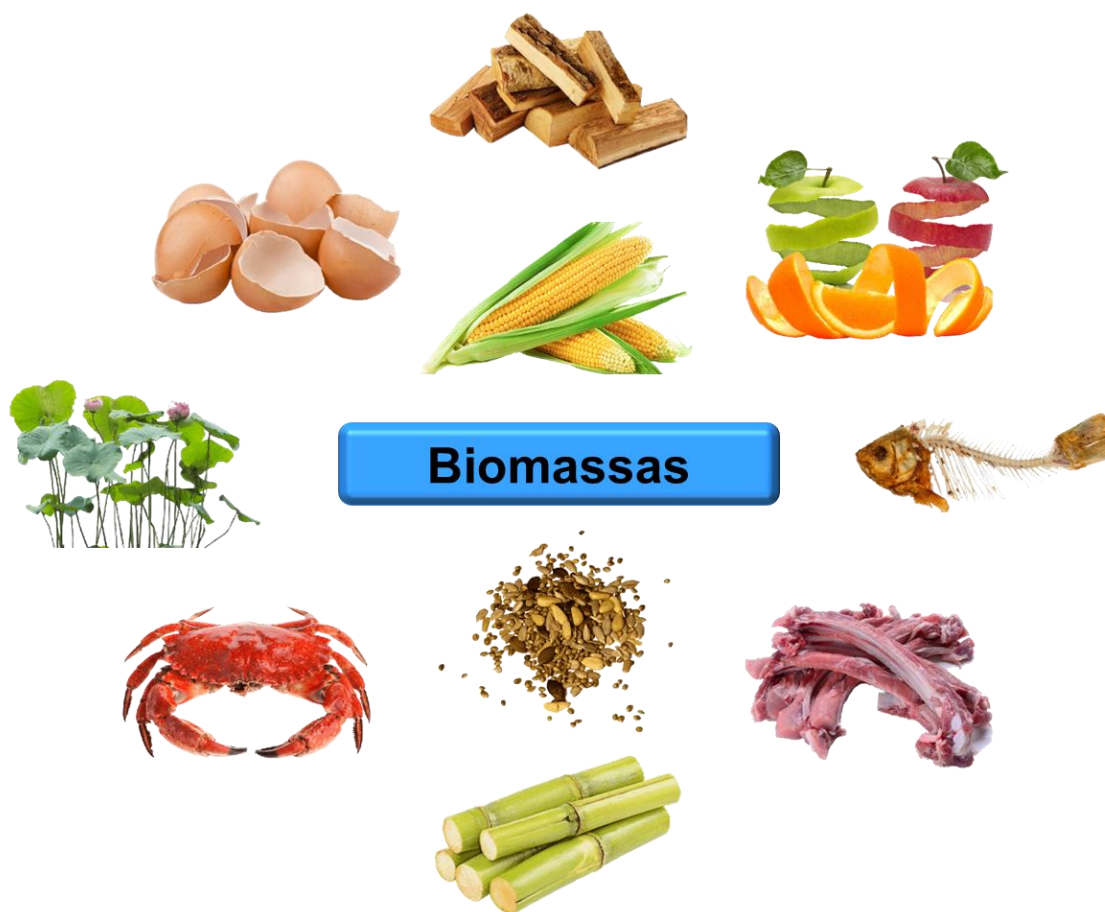
de determinação direta, e limites de detecção e quantificação equiparáveis aos métodos cromatográficos e espectrométricos [8–11].

Assim, a determinação simultânea destes pesticidas por metodologias sensíveis e seletivas nos meios de aplicação e ambientes que podem ser atingidos por eles, a exemplo de rios e efluentes, é de grande interesse. A utilização de uma ferramenta de fácil preparo baseada em biocarvão proveniente de biomassa da casca da vagem da moringa, configura-se também, como uma excelente opção para minimização de custos e de tempo de análise, além de assegurar determinações de valores de resíduos mais próximos do real, pela simplicidade ou ausência do tratamento de amostras e obtenção de dados.

1.1. Biomassas e biocarvões

Recentemente, a preocupação acerca do impacto ambiental causado pela má destinação de resíduos, tem sido o combustível responsável por estimular o desenvolvimento de pesquisas voltadas para a utilização de biomassas e de seus derivados [12,13]. A matéria orgânica advinda de seres vivos como os animais e vegetais pode ser classificada como uma biomassa (Figura 1). Devido à ampla diversidade de fontes disponíveis, o interesse tem crescido na utilização destes materiais em uma variedade de setores, incluindo a produção de biomateriais, combustíveis, agricultura e outros [12–15].

Figura 1 – Representação de diferentes fontes de biomassas.



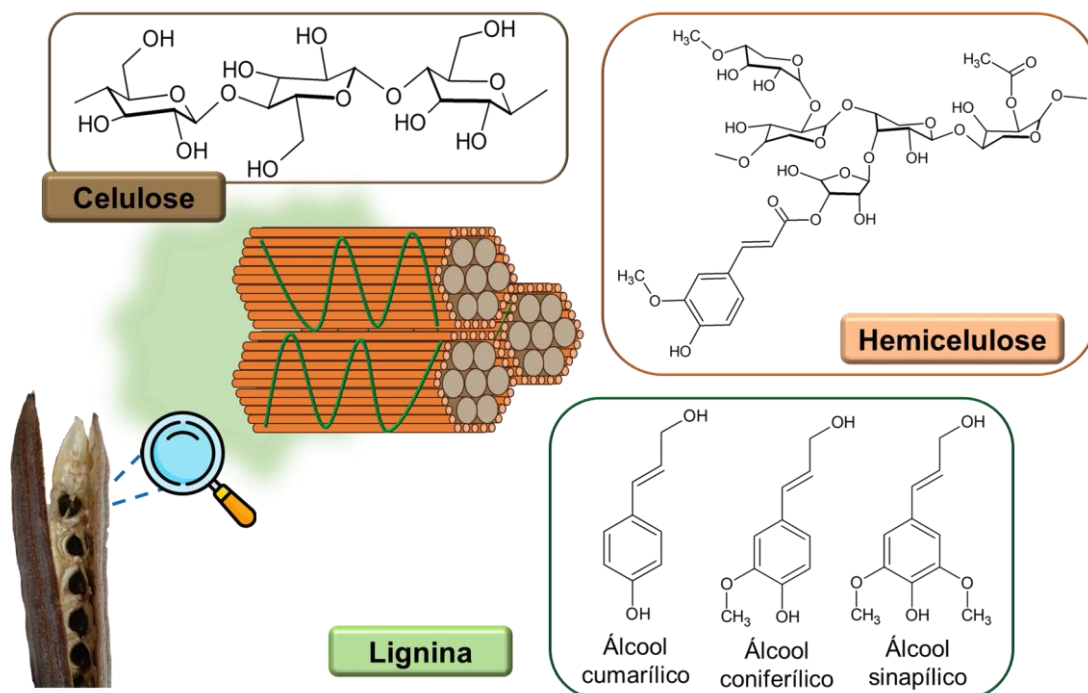
Fonte: Autoria Própria.

A transformação de biomassa tem sido objeto de estudo em várias áreas do conhecimento [16,17], dada a possibilidade de obtenção de produtos de valor agregado, utilizando esse material carbonáceo como precursor. Neste contexto, a conversão térmica de biomassas que seriam descartadas, como bagaços, sementes, folhas, esterco e cascas, se destaca devido às suas inúmeras propriedades e aplicações, a exemplo de sua utilização na remediação de solos e ambientes aquáticos, na produção de biocombustíveis, como meio de cultura para geração de pigmentos microbianos e lipases microbianas, e em sensores eletroquímicos [16,18–21].

As biomassas obtidas de fontes vegetais têm a sua parede celular composta, majoritariamente, por hemicelulose, celulose e lignina. Além disso, nota-se em sua estrutura a presença de diversos outros constituintes, a exemplo dos compostos fenólicos, aldeídos, ácidos carboxílicos e álcoois [22,23]. A hemicelulose são polímeros amorfos compostos de polissacarídeos. A celulose

é um polímero de unidades de D-glicose que possui uma maior organização estrutural, representada pela presença de fases cristalinas. Já a lignina são polímeros amorfos complexos e ramificados de compostos aromáticos, como os álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico, por exemplo [24]. A representação destas estruturas pode ser observada na Figura 2.

Figura 2 – Representação da estrutura lignocelulósica de uma biomassa vegetal.



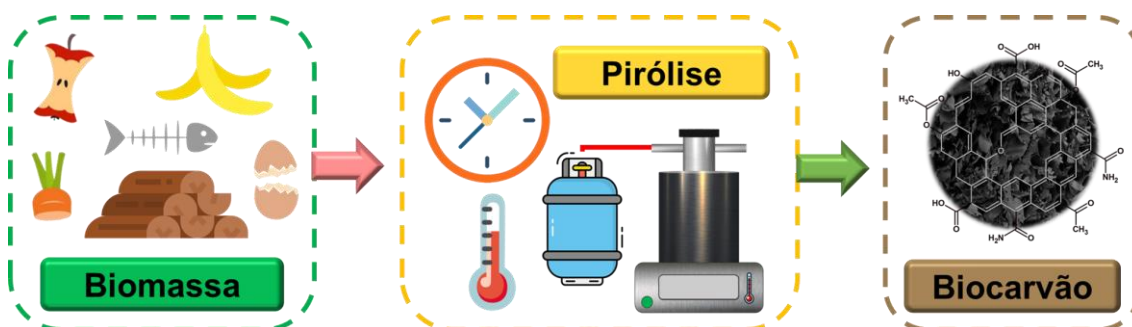
Fonte: Autoria Própria.

A utilização de biomassa residual para obtenção de produtos de valor agregado tem gerado impactos em diversos setores, tais como o econômico e o ambiental. A valorização destas fontes renováveis é responsável por auxiliar em processos como a formação de carbono recalcitrante e de diversos insumos da indústria química, possibilitando a obtenção de produtos de interesse de forma mais sustentável [17,22,25].

O emprego de processos térmicos para a transformação de biomassas, como a pirólise (Figura 3), tem sido um dos meios de se agregar valor a estes materiais, sendo por eles obtidos diversos tipos de compostos químicos. A pirólise é um processo que consiste na conversão térmica de biomassas na ausência parcial ou total de oxigênio sob temperaturas superiores à 250 °C. As

frações líquida e gasosa, observadas na forma de subprodutos destes processos, são vastamente empregadas nos setores de geração de energia e combustíveis [12,17,22,26].

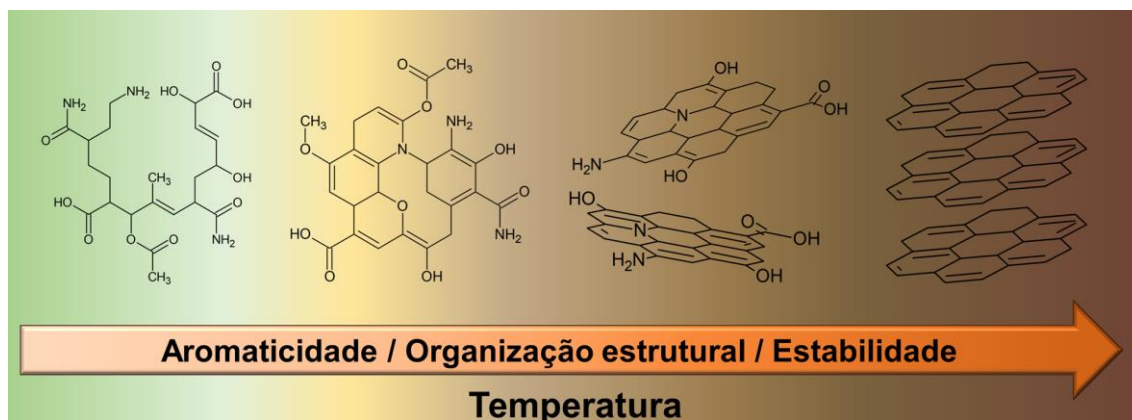
Figura 3 – Representação esquemática do processo de obtenção de biocarvão via pirólise.



Fonte: Autoria Própria.

Através da pirólise, além das porções líquida e gasosa, também é obtida uma fração sólida, a qual é comumente conhecida como biocarvão ou *biochar*. Este material possui diversas características físico-químicas de interesse, como capacidade adsortiva, alta razão área superficial por volume de material e habilidade de troca iônica, as quais são frutos da sua estrutura rica em grupos funcionais e porosidade. As suas propriedades são oriundas de parâmetros do processo de obtenção, como a temperatura e o tempo de residência, associados à composição da biomassa, visto que a variação destes durante a degradação térmica das estruturas, acarretará a obtenção de produtos com diferentes graus de funcionalização, aromaticidade e estabilidade do derivado, como representado na Figura 4. Assim, o biocarvão tem encontrado aplicações, principalmente, na agricultura, adsorção, remoção de contaminantes e no desenvolvimento de sensores químicos [27–33].

Figura 4 – Representação do efeito da temperatura de pirólise nas propriedades físico-químicas dos biocarvões.



Fonte: Autoria Própria.

O biocarvão também é de grande importância ambiental, visto que a estabilidade de sua estrutura impede a liberação na atmosfera do carbono que o compõe, reduzindo a emissão de gases causadores do aquecimento global, que poderiam ter a sua origem na degradação natural das biomassas [25]. Além disso, a sua estrutura porosa e funcionalizada pode ser aplicada com êxito na fertilização, na retenção de água no solo, remoção de contaminantes em diversos ambientes, e no desenvolvimento de sensores eletroquímicos [17,34–36].

Dentre as biomassas que têm sido bastante exploradas devido às suas propriedades e potencialidade para a obtenção de materiais como o biocarvão, destaca-se a *moringa*, a qual vem sendo empregada em campos diversos como na produção de cosméticos, alimentos e materiais adsorventes [5].

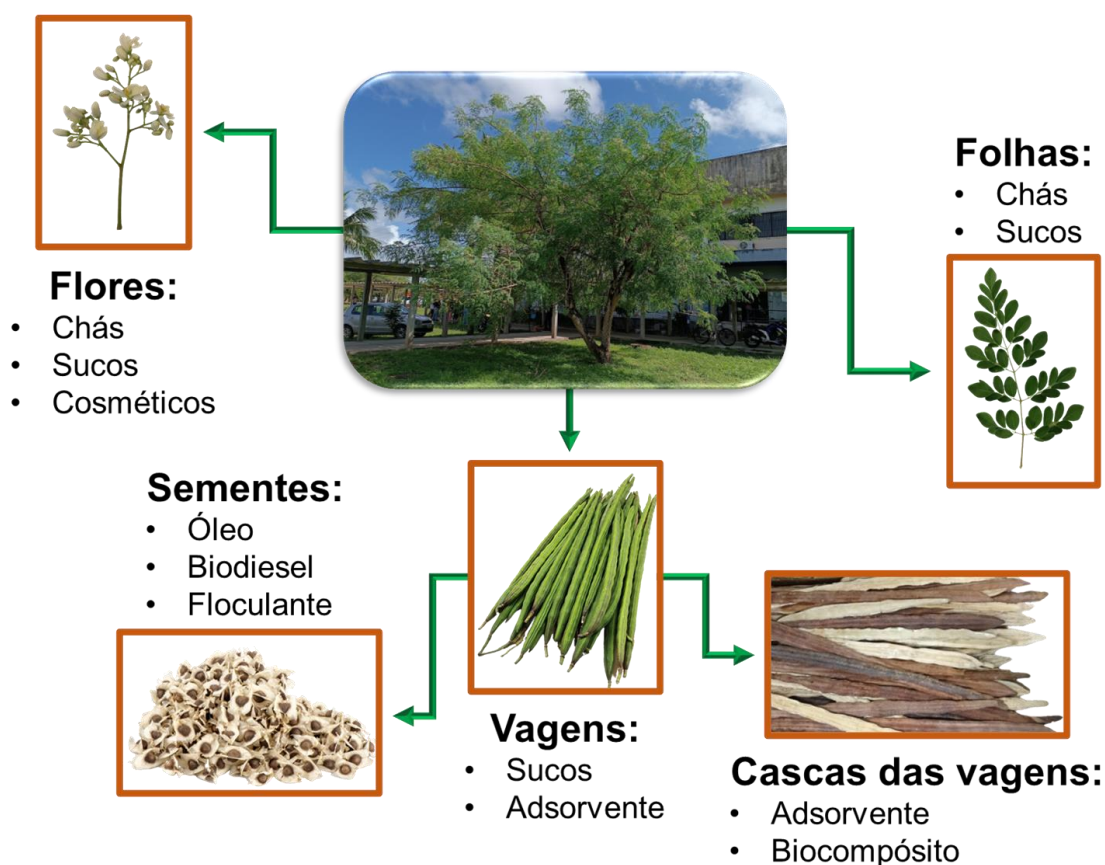
1.2. *Moringa oleifera* Lamarck

A *Moringa oleifera* Lamarck (MO) é uma planta da família Moringaceae, sendo também conhecida como moringa, acácia branca, quiabo de quina, árvore da vida, dentre outras denominações. A MO é originária do nordeste da Índia, e atualmente, pode ser encontrada em diversas partes do mundo, como no México, Egito, Filipinas, Peru e Brasil. Além disso, o seu fácil cultivo em ambientes de clima semiárido, tropical ou subtropical associado à sua alta

potencialidade de desenvolvimento, fazem com que a moringa seja de grande interesse para diversos setores [37].

Todas as partes de sua árvore são comestíveis, e inúmeras aplicações de seus constituintes ou derivados são discutidas na literatura [5], não somente para alimentação animal e humana, mas também na medicina, indústria e agronomia, como representado na Figura 5. Suas folhas são, principalmente, utilizadas como fármacos, pesticidas e fertilizantes, as raízes são comumente usadas como condimento e analgésico, as flores possuem atividades inseticida e larvicida. As vagens (frutos) possuem alto valor nutricional, atividade anti-inflamatória e adsorvente, o que justifica o seu constante uso na remoção de contaminantes. As sementes são aplicadas no tratamento de água e o seu óleo é de interesse para as indústrias de cosméticos, biocombustíveis, além de possuir usos medicinais [5,37,38].

Figura 5 – Árvore de moringa, suas partes constituintes e possíveis aplicações.



Fonte: Autoria Própria.

A produção de vagens por uma única árvore pode chegar, em condições de cultivo específicas, a cerca de 70 kg/ano [39]. Além disso, a presença de diversos grupos funcionais e poros nas estruturas das cascas das vagens são responsáveis por propiciar a sua aplicação na adsorção e biorremediação de compostos contaminantes [4,5]. Quando esse material é submetido a tratamento térmico, o biocarvão gerado tem as funções químicas potencializadas em relação à biomassa precursora, favorecendo uma maior interação com substâncias orgânicas e inorgânicas, o que é de grande interesse em sistemas de análises baseados em sensores eletroquímicos, como na eletroanalítica [5,40,41].

Cusioli *et al.* [42] desenvolveram um adsorvente para o pesticida atrazina utilizando como matéria-prima as cascas das sementes de moringa. As cascas, após lavadas, foram submetidas a tratamento químico com HNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) seguido de tratamento térmico em mufla à 300°C . O material obtido foi capaz de adsorver $10,321 \text{ mg g}^{-1}$ de atrazina à 45°C , tendo a possibilidade de ser regenerado por três ciclos. Coldebella *et al.* [43] compararam o desempenho da biomassa da vagem da moringa sem tratamento (MOP_{un}), da vagem tratada com HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (MOPC) e da MOPC submetida à tratamento térmico à 300°C (MOPT), na adsorção de atrazina. Os tratamentos da biomassa foram responsáveis por aumentar a capacidade adsortiva dos materiais, sendo o maior potencial adsortivo obtido para MOPT ($7,47 \text{ mg g}^{-1}$) e o menor para MOP_{un} , ($0,63 \text{ mg g}^{-1}$) estando tais resultados associados ao aumento dos sítios de interação do material com a atrazina.

Bagheri *et al.* [44] realizaram a pirólise do pó da semente de moringa à 450°C e trataram quimicamente com H_3PO_4 para obtenção de um material adsorvente. O novo adsorvente foi empregado na remoção de diclofenaco, alcançando uma capacidade máxima de adsorção de $100,876 \text{ mg g}^{-1}$ com possibilidade de reutilização por quatro ciclos. Roy *et al.* [45] obtiveram um adsorvente à base de biocarvão (300°C) da semente da moringa modificado com quitosana e óxido de zinco. O desempenho do material na adsorção de azul de metileno foi avaliado e apresentou uma remoção de 89,7% com capacidade máxima de adsorção de $135,20 \text{ mg g}^{-1}$.

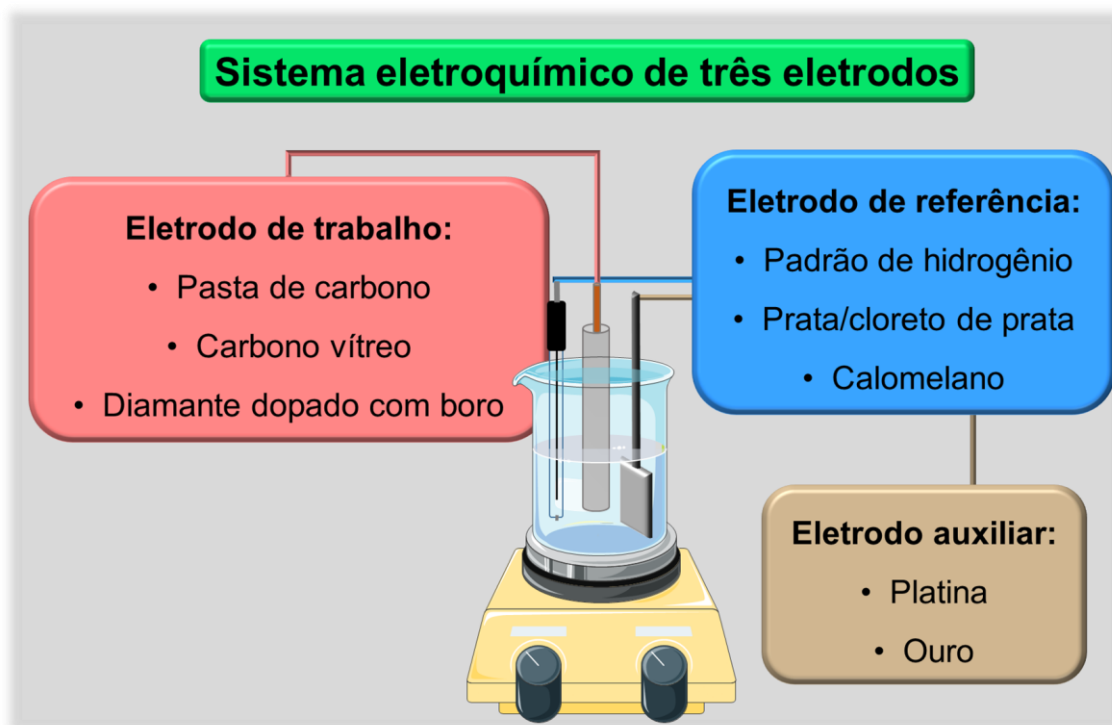
1.3. Métodos voltamétricos

Os métodos voltamétricos utilizam-se de medidas de propriedades elétricas como corrente elétrica e diferenças de potencial, originadas por meio de processos redox causados por interações químicas e/ou físicas de espécies nos sensores. A percepção de tais interações ocorre, quando perturbações são aplicadas ao sistema eletroquímico, como uma diferença de potencial entre os eletrodos que a compõem [46]. Tais métodos permitem a correlação e identificação de espécies de interesse, o que é justificado pela vasta aplicação dos métodos eletroanalíticos no monitoramento ambiental de fármacos, metais, pesticidas, dentre outras espécies [47,48].

Os sinais analíticos gerados são registrados na forma de voltamogramas que são gráficos que associam a variação da corrente elétrica (I) em função do potencial (E). As intensidades das correntes obtidas estão relacionadas com os elétrons transferidos durante os processos redox e podem ser atribuídas à quantidade de analito presente na superfície do eletrodo e, consequentemente, na célula eletroquímica [47,49].

Existem sistemas eletroquímicos baseados em configurações contendo diferentes quantidades de eletrodos, sendo as mais comuns, as células eletroquímicas com dois e três eletrodos. A composta por dois eletrodos (trabalho e referência) é limitada, pois a corrente gerada nos processos eletródicos passa pelo eletrodo de referência, podendo causar alterações no mesmo. Assim, a introdução do eletrodo auxiliar formando um sistema de três eletrodos, visa minimizar tais efeitos e, portanto, costuma ser a mais aplicada nestes métodos (Figura 6) [49].

Figura 6 – Representação de uma célula eletroquímica composta por três eletrodos e alguns exemplos.



Fonte: Autoria própria.

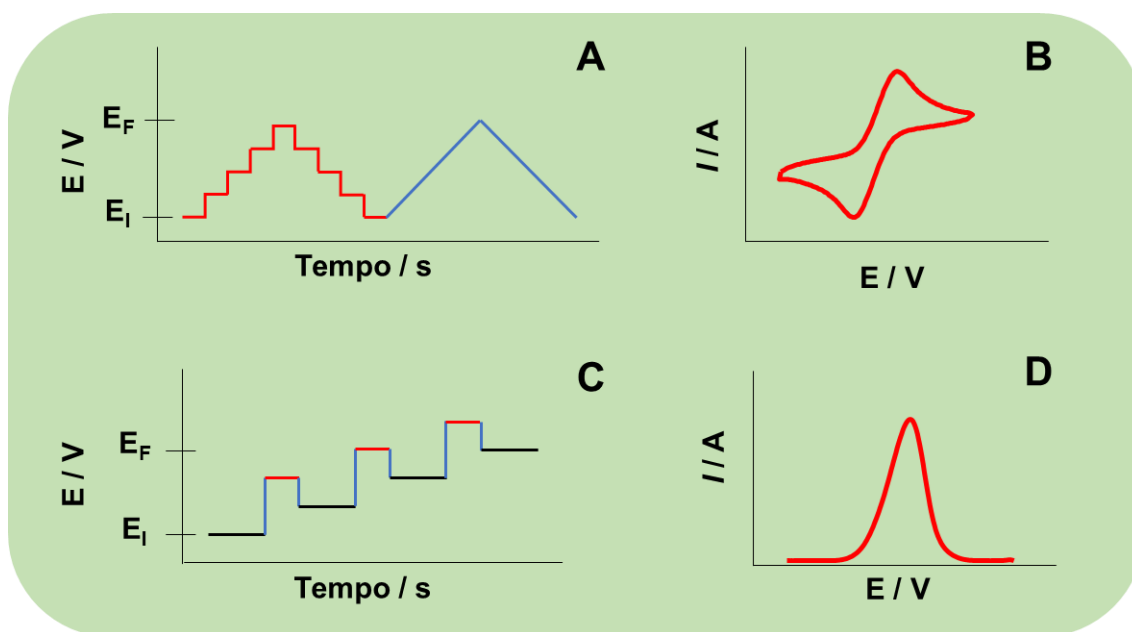
O eletrodo de trabalho pode ser composto de metais, carbono vítreo, diamante dopado com boro, pasta de carbono, tintas condutoras, resinas entre outros materiais. Os eletrodos de referência mais aplicados nestes sistemas são os de prata/cloreto de prata saturado ($\text{Ag/AgCl/KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$) e mercúrio/cloreto de mercúrio saturado (calomelano) e como eletrodo auxiliar emprega-se, geralmente, platina, ouro, dentre outros [48].

O eletrodo de trabalho é onde as interações com o analito e processos redox ocorrem e o potencial é aplicado. O eletrodo de referência mantém-se inerte durante os processos e controla o potencial empregado no sistema. Enquanto o eletrodo auxiliar (contra-eletrodo), atua aumentando a resistência do eletrodo de referência à transferência de cargas, fazendo com que a corrente passe entre o auxiliar e o de trabalho, inibindo a ocorrência de perturbações no eletrodo de referência [49].

A voltametria é uma das técnicas eletroquímicas e está pautada nas reações ocorridas no campo de interação entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada de solução eletrolítica próxima à superfície (interface). A

obtenção do sinal analítico é proporcionada pela medida da magnitude da corrente elétrica que se origina entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, quando uma diferença de potencial é aplicada entre o eletrodo de trabalho e o de referência [47]. Dentre as técnicas existentes, como voltametria de varredura linear e de onda quadrada, destacam-se a voltametria cíclica (VC) e a de pulso diferencial (VPD). A VC é fortemente utilizada para fins qualitativos e é capaz de fornecer informações sobre o comportamento redox das espécies. Nela, o potencial é variado no eletrodo de trabalho, frente ao eletrodo de referência, linearmente ou em forma de escada ao longo do tempo (Figura 7a), o qual alterna entre o sentido crescente e decrescente, gerando em sistemas que possuem algum grau de reversibilidade, um voltamograma como o da Figura 7b [47,48].

Figura 7 – Aplicação de potencial em voltametria cíclica com varredura em forma de escada e em forma linear (a). Voltamograma cíclico representativo a um sistema reversível (b). Aplicação de potencial em voltametria de pulso diferencial (c). Voltamograma de pulso diferencial representativo (d).



Fonte: Autoria própria.

A VPD é muito aplicada na quantificação de espécies químicas em baixas concentrações, e devido a menor contribuição da corrente capacitiva, os sinais analíticos possuem um maior componente faradáico proveniente dos processos redox sofridos pelos analitos, o que é de interesse para o aumento na sensibilidade do método. Os sinais são obtidos através da aplicação de pulsos

com amplitude fixa sobrepostos em uma rampa de potencial crescente ao eletrodo de trabalho (Figura 7c). A medida de corrente é gerada antes e depois do pulso, o que permite que ocorra a minimização da corrente capacitiva, pois esta decai mais rapidamente em comparação com a corrente faradáica, e a diferença entre elas é registrada junto ao potencial para a geração do voltamograma como ilustrado na Figura 7d [47,48].

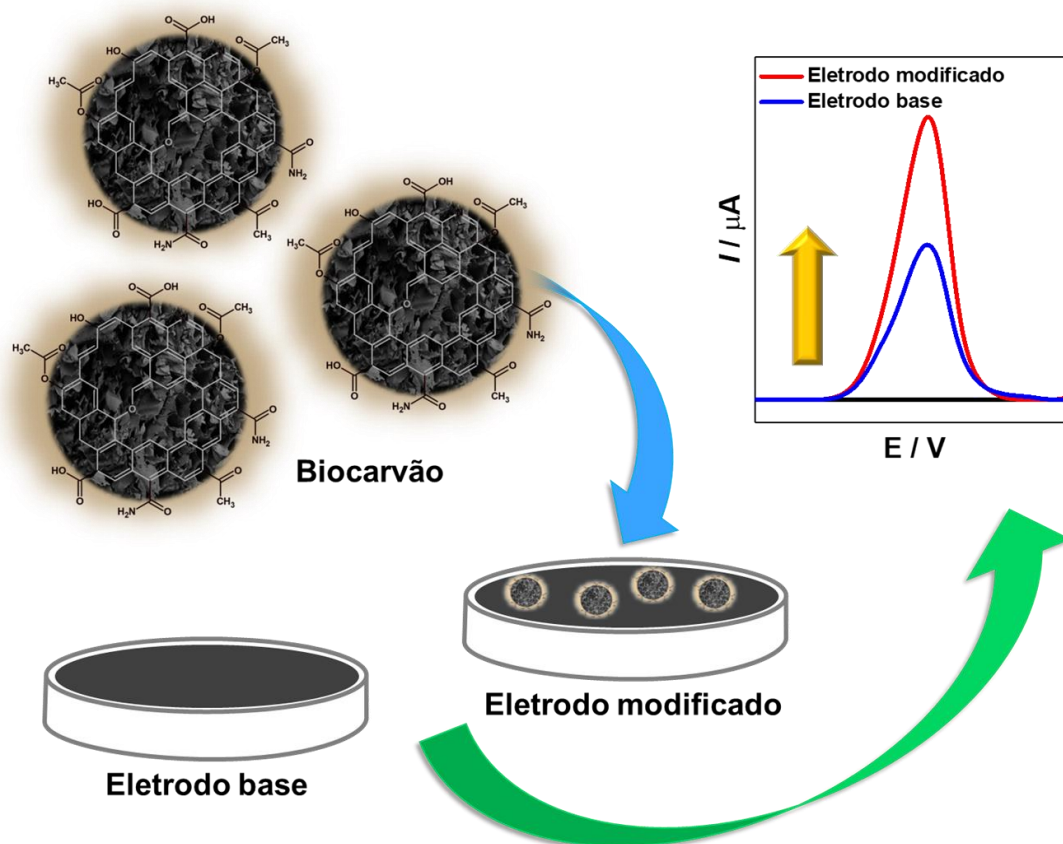
No campo das eletroanálises, houve um grande avanço no desenvolvimento de eletrodos de trabalho desde o eletrodo gotejante de mercúrio, até os dias atuais onde diversos materiais são usados como base para a sua obtenção. Tais evoluções proporcionaram o surgimento de eletrodos mais sensíveis, seletivos e estáveis através de modificações em sua composição [47,49].

1.3.1. Sensores eletroquímicos

Sensores eletroquímicos são dispositivos analíticos bastante aplicados para o monitoramento de espécies química. Isto se deve, principalmente, ao baixo custo das análises realizadas, pois estas envolvem menores tempos e consumo de reagentes quando comparados aos métodos convencionais de sensoriamento, como cromatográficos e espectrométricos [8,29]. Além destas características, os sensores eletroquímicos possuem portabilidade, alta sensibilidade e seletividade, o que atrai a atenção para o seu desenvolvimento e utilização [8,29,50].

Há a possibilidade do emprego de modificações nos eletrodos por meio da alteração de toda a sua composição ou apenas da superfície (Figura 8), utilizando um ou mais agentes modificantes [36,51], visando a inibição, geração ou potencialização de propriedades físico-químicas de interesse. Assim, comumente são utilizadas enzimas, sítios ativos ou de complexação, além de modificantes com alta área superficial ou condutividade elétrica, objetivando o melhor desempenho de sensores eletroquímicos [51].

Figura 8 – Representação da modificação da superfície de um eletrodo base e da potencialização gerada no sinal eletroquímico.



Fonte: Autoria própria.

A versatilidade de fontes para obtenção de biocarvão tem culminado numa literatura diversificada, quando se trata do emprego destes como agentes modificantes de eletrodos [18,36,52,53]. Suas propriedades físico-químicas têm possibilitado a obtenção de métodos eletroanalíticos sensíveis e baratos, fazendo com que esses materiais sejam de grande interesse para a detecção de compostos orgânicos e inorgânicos nos mais diversos meios [36,54–56].

Os eletrodos obtidos por meio de modificações empregando biocarvão são versáteis, podendo interagir com espécies metálicas e compostos orgânicos como fármacos e pesticidas. Além disso, costumam apresentar estabilidade, facilidade, rapidez e baixo custo envolvido em seu preparo, tornando o uso de eletrodos à base de biocarvão ainda mais atrativos para o monitoramento de agrotóxicos, por exemplo [9,36,57].

Kalinke *et al.* [18] obtiveram eletrodos modificados utilizando biocarvão (400 °C) proveniente de bagaços de mamona com e sem ativação (HNO₃ e/ou H₂O₂). Os eletrodos tiveram seus desempenhos avaliados em comparação à um eletrodo não modificado na determinação de diferentes espécies orgânicas (paraquate e metil paration) e inorgânicas (Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ e Pb²⁺). Os resultados obtidos mostraram que a utilização dos diferentes biocarvões na modificação dos eletrodos foi responsável por aumentar a detectabilidade dos diferentes analitos, por meio da melhor interação eletrodo–analito.

Sant' Anna *et al.* [29] desenvolveram um sensor eletroquímico à base de biocarvão de aguapé obtido à 400 °C (B) e óxido de grafeno reduzido (rGO) para detecção de carbendazim (CBZ). O sensor desenvolvido apresentou limite de detecção (LD) de 2,3 nmol L⁻¹. Sendo assim, foi aplicado para quantificação de CBZ em amostras de suco de laranja, folhas de alface, água potável e água residual, obtendo valores de recuperação no intervalo entre 77,7–122,0%. Tais resultados, estão atrelados à atividade adsortiva e catalítica dos modificantes, que atuaram aumentando a sensibilidade e seletividade do eletrodo desenvolvido ao pesticida carbendazim.

1.4. Agricultura e a problemática dos pesticidas em corpos hídricos

A utilização de pesticidas tem aumentado, principalmente, em países em desenvolvimento, devido à necessidade de uma grande produção agrícola para garantia de alimentação para a população [58,59]. No Brasil, esse aumento é refletido nos dados referentes ao uso de pesticidas no ano de 2020, os quais mostram o uso de um volume de agrotóxicos 6,6% maior que no ano de 2019, estando essa utilização voltada, principalmente, nos cultivos de *commodities* para a exportação, como soja, citros, cana-de-açúcar e milho. Em complemento, no ano de 2021, um número recorde de agrotóxicos (562) foi liberado no Brasil, em comparação à dados obtidos desde 2000, quando o Ministério da Agricultura iniciou este monitoramento [58–60]. No ano de 2022, mais uma vez este recorde foi superado com a liberação de 652 agrotóxicos, sendo parte deles considerados de alto risco toxicológico [61].

Fungicidas e inseticidas, como o carbendazim (metil benzimidazol-2-il carbamato – CBZ) e o carbaril (1-naftil-*N*-metilcarbamato – CBR), representam em torno de 48% dos agrotóxicos utilizados mundialmente [62]. De acordo com o relatório mais recente (2017-2018) do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), coordenado pela Anvisa, aproximadamente 11% das amostras de alimentos avaliadas para presença de CBZ, apresentaram limite máximo de resíduo (LMR) superior ao permitido pela legislação [63]. Apesar de representar apenas cerca de 0,1% das amostras analisadas com LMR acima do permitido, o CBR foi banido na União Europeia desde 2007, devido aos potenciais riscos da exposição à substância [63,64].

O carbendazim é um carbamato de grande consumo em países como o Brasil, e devido à presença do anel benzimidazol em sua estrutura, é considerado de difícil degradação fazendo com que permaneça no ambiente por longos períodos [65]. Associado à sua persistência, alguns estudos têm relacionado a sua presença à problemas na reprodução animal, mutagenicidade, mal formação e danos ao organismo, dado o seu potencial carcinogênico [66–68].

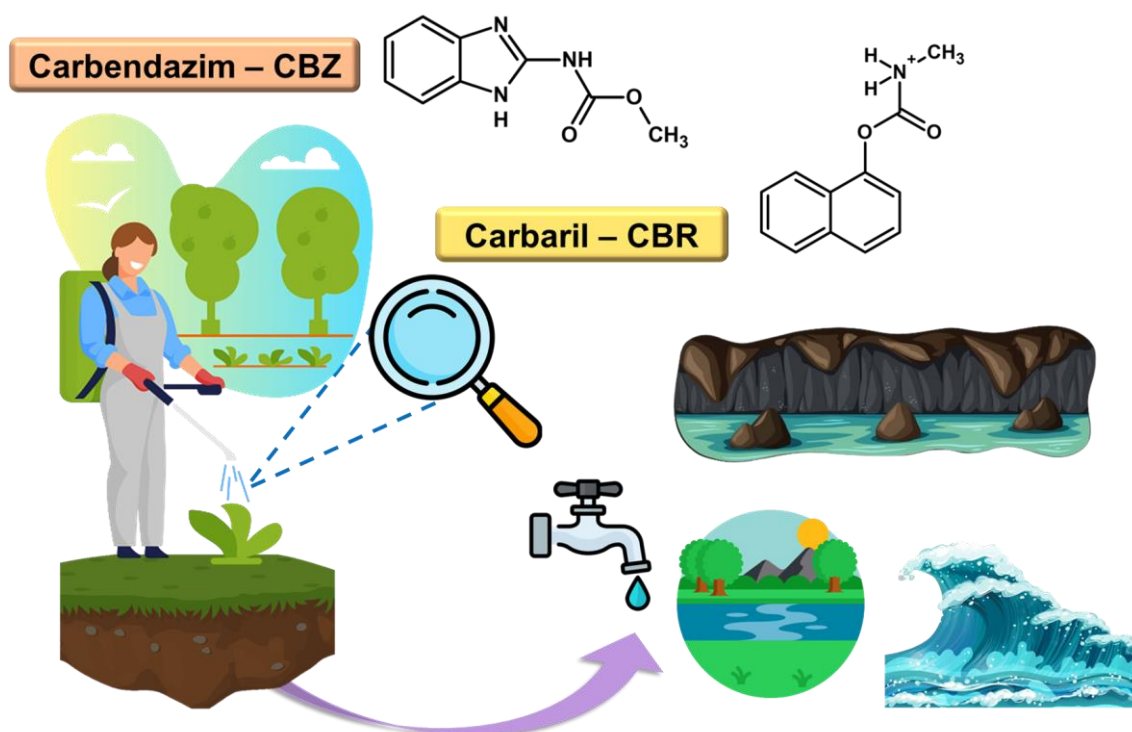
No Brasil, na Resolução da Diretoria Colegiada Nº 739 publicada pela Anvisa em agosto de 2022, foi definida a proibição de importação, produção comércio e utilização de CBZ em produtos agrotóxicos [69]. Apesar de todas as problemáticas associadas à sua utilização, o Projeto de Decreto Legislativo Nº 312/22 de autoria do deputado José Mário Schreiner (MDB-GO), tramita na câmara dos deputados objetivando a anulação da determinação da Anvisa [70].

O carbaril é um princípio ativo amplamente utilizado na formulação de diversos agrotóxicos que são empregados para controle de pragas, sendo persistente à degradação no meio ambiente [71,72]. Aos efeitos toxicológicos causados pelo CBR, somam-se riscos aos sistemas endócrino e imune, levando ainda à problemas de ordem neurológica dada a sua interação com a enzima acetilcolinesterase, a qual é responsável pela catálise da acetilcolina, afetando a transmissão dos impulsos nervosos e podendo levar à morte [71–74].

Quando aplicados em culturas agrícolas, os agrotóxicos estão suscetíveis à lixiviação, devido à sua alta solubilidade em água, podendo se infiltrar no solo

e atingir reservatórios subterrâneos. Além disso, podem chegar aos rios e mares pela ação da chuva e às torneiras, já que os processos de tratamento de água geralmente não são capazes de remover substâncias complexas como os agrotóxicos. Assim, já existem vários relatos da presença de níveis elevados de CBZ e CBR em águas subterrâneas, rios, mares e água potável (Figura 9), destacando a importância de se desenvolver métodos para controlar os níveis destas substâncias, devido aos riscos de exposição e bioacumulação em organismos [75–81].

Figura 9 – Representação esquemática da aplicação, das fórmulas estruturais dos pesticidas carbendazim e carbaril e dos meios que podem ser atingidos.



Fonte: Autoria própria.

No Brasil, constantemente são noticiados casos de intoxicações causadas por pesticidas, já tendo sido encontrados por meio de um estudo, vinte e sete diferentes agrotóxicos em amostras de água considerada potável [82]. A legislação brasileira regula a presença de quarenta princípios ativos de agrotóxicos em água para consumo humano, porém, ela apresenta diversas lacunas quando se trata da pequena quantidade de espécies monitoradas e do LMR permitido. Enquanto na União Europeia, o LMR é de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para a soma da concentração dos pesticidas, o Brasil, possui apenas regulamentação para as substâncias individualmente, podendo neste caso, se chegar à uma concentração de até $1677,13 \mu\text{g L}^{-1}$ quando considerada a soma dos LMR individuais, o que abre precedentes para o monitoramento ineficaz ou inexistente destes compostos [83–85].

1.5 Estado da arte

A literatura especializada no campo do desenvolvimento de sensores eletroquímicos modificados, com o objetivo de detectar pesticidas como o carbendazim e o carbaril, possui uma ampla contribuição proveniente de várias regiões do mundo, ressaltando a importância do monitoramento desses compostos. Nesse contexto, a pesquisa de novos materiais modificadores e processos tem como meta aprimorar as propriedades de interesse, juntamente com a facilidade e a economia na obtenção e aplicação dos referidos sensores.

Lima *et al.* [86] empregaram um eletrodo de diamante dopado com boro, tratado de forma anódica e catódica, para a determinação simultânea de carbendazim e carbaril em infusão de folhas de *Mikania glomerata*. A técnica utilizada foi a voltametria de onda quadrada, que permitiu a obtenção de uma faixa linear de concentração para o CBZ de $6,80$ a $80 \mu\text{mol L}^{-1}$ e para o CBR de $4,97$ a $56,7 \mu\text{mol L}^{-1}$. Os limites de detecção foram calculados em $1,49 \mu\text{mol L}^{-1}$ para o CBZ e $2,09 \mu\text{mol L}^{-1}$ para o CBR. Para validar o método desenvolvido, foram realizadas análises de três amostras diferentes contendo cada pesticida. Os resultados mostraram valores de recuperação entre $102,7\%$ e $117,9\%$, indicando que o método é preciso e eficiente para a determinação dos pesticidas em questão.

Sant' Anna *et al.* [87] desenvolveram um eletrodo de pasta de carbono modificado com um híbrido de biocarvão de aguapé (obtido a 400 °C) e óxido de grafeno reduzido e o utilizaram para a determinação simultânea de CBZ e CBR. O método empregou a técnica de voltametria de pulso diferencial e apresentou uma resposta linear na faixa de concentração de 0,2 a 3,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para CBZ e de 30,0 a 100,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para CBR. Os limites de detecção foram iguais a 0,16 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para CBZ e 11,80 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para CBR. É importante ressaltar que o método proposto não foi aplicado na análise de amostras contendo os pesticidas em questão.

Li *et al.* [88] prepararam um eletrodo de carbono vítreo modificado através da eletrodeposição de um polímero molecularmente impresso, que consistiu em um compósito contendo nanopartículas de ouro depositadas em biocarvão obtido a partir de folhas de abacaxi (800 °C). Esse sensor foi empregado na determinação de carbendazim utilizando duas técnicas: espectroscopia de impedância eletroquímica e voltametria de pulso diferencial. O método voltamétrico demonstrou uma faixa linear de concentração de 1,0 nmol L^{-1} a 15 $\mu\text{mol L}^{-1}$, e o limite de detecção foi calculado em 0,30 nmol L^{-1} . Esse método foi utilizado para quantificar o analito na presença de repolho, pêssigo, maçã e água do lago. As recuperações obtidas em três níveis de concentração ficaram entre 85,8% e 108%. Esses resultados indicam que o eletrodo modificado se mostrou eficiente na determinação de carbendazim em diversas matrizes de amostras, permitindo a quantificação precisa do analito em concentrações variadas.

Jemai *et al.* [72] conduziram um processo de pirólise da fécula de batata ativada com ácido sulfúrico a uma temperatura de 700 °C, resultando em um nanocompósito obtido pela incorporação de paládio e óxido de zinco. O material produzido foi utilizado para modificar um eletrodo de carbono vítreo e aplicado na determinação de carbaril. Utilizando a voltametria de onda quadrada, o método desenvolvido apresentou comportamento linear no intervalo de concentração de 0,01 a 5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com limite de detecção de 0,01 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O método foi aplicado na análise de carbaril em amostras de água potável e suco de tomate, resultando em recuperações entre 90% e 105% para dois níveis de concentração do carbaril nas amostras. Esses resultados indicam que o eletrodo

de carbono vítreo modificado com o nanocompósito obtido apresenta boa sensibilidade e precisão na determinação de carbaril em diferentes matrizes de amostras, mostrando-se promissor para aplicações analíticas.

Até o presente momento, a literatura científica não apresenta registros sobre a aplicação de biocarvão derivado de qualquer parte da *Moringa oleifera* Lamarck para a modificação de eletrodos. Embora alguns estudos tenham mencionado a detecção e quantificação simultânea dos pesticidas carbendazim e carbaril, utilizando eletrodos de diamante dopado com boro e pasta de carbono modificada com um híbrido contendo biocarvão, ainda não há referências sobre a obtenção e uso de eletrodo modificado apenas com biocarvão de moringa para a determinação simultânea desses pesticidas, bem como não foram relatados resultados de recuperações bem-sucedidas em amostras nestas condições.

A utilização de biocarvão da *Moringa oleifera* Lamarck como modificante de eletrodos para a detecção simultânea de CBZ e CBR, bem como o sucesso na recuperação desses pesticidas em amostras, portanto, ainda não foi abordada pela comunidade científica. Isso representa uma oportunidade de pesquisa promissora para o desenvolvimento de novos métodos analíticos para a determinação eficiente de pesticidas em diferentes matrizes ambientais. Assim, este trabalho tem como objetivo, o desenvolvimento de sensores eletroquímicos à base de biocarvão das cascas de vagens de moringa para a determinação simultânea, rápida e seletiva dos pesticidas carbendazim e carbaril, visando um monitoramento mais eficaz da sua presença em amostras de águas. Desta forma, sendo possível fornecer uma metodologia para o acompanhamento dos efeitos das dosagens aplicadas em campo, buscando assim, minimizar os impactos causados pela utilização de pesticidas acima do nível seguro.

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Desenvolver sensores eletroquímicos modificados com biocarvão derivado da biomassa de moringa para a determinação simultânea dos pesticidas carbendazim e carbaril em amostras de matrizes aquosas.

2.2. Objetivos Específicos

- Realizar coleta e processamento da biomassa das cascas de vagens de moringa (*Moringa oleifera* Lamarck) e obter amostras de biocarvão por meio do tratamento térmico (400 °C) da biomassa de moringa;
- Determinar as propriedades químicas e morfológicas das amostras de biomassa e biocarvão por meio de técnicas de caracterização;
- Desenvolver eletrodos de pasta de carbono modificados com o biocarvão (MOB/E) e caracterizá-los por meio de técnicas eletroquímicas;
- Avaliar o desempenho do MOB/E em relação a um eletrodo não modificado (EPC) na detecção simultânea de carbendazim (CBZ) e carbaril (CBR);
- Otimizar os parâmetros do meio de análise (pH, eletrólito suporte, teor de MOB e tempo de pré-concentração) e da técnica de voltametria de pulso diferencial (tempo e amplitude de pulso e velocidade de varredura);
- Avaliar o desempenho dos eletrodos modificados por meio de ensaios de reprodutibilidade, repetibilidade e construção de curva analítica;
- Avaliar o método proposto na recuperação de três níveis de concentração de CBZ e CBR em amostras de água de rio, do mar, de torneira e mineral;
- Estudar o efeito de espécies concomitantes orgânicas e inorgânicas nos picos de oxidação do CBZ e do CBR; e
- Avaliar comparativamente o desempenho do método proposto frente à cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detector arranjo de diodos e espectrômetro de massas (HPLC-DAD-MS).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes

Os reagentes utilizados para a caracterização dos materiais e no preparo das soluções empregadas nos procedimentos eletroquímicos estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes utilizados e suas respectivas procedências e purezas.

Reagente	Fórmula molecular	Fabricante	Grau de pureza
Acetato de sódio trihidratado	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Dinâmica	99,5%
Acetonitrila	CH_3CN	Sigma-Aldrich	99,9%
Ácido acético	CH_3COOH	Neon	99,7%
Ácido bórico	H_3BO_3	Neon	99,5%
Ácido clorídrico 37%	HCl	Neon	P.A.
Ácido <i>orto</i> -fosfórico 85%	H_3PO_4	Sigma-Aldrich	99,9%
Água ultrapura	H_2O	Milli-Q	-
Biftalato de potássio	$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$	Neon	99,6%
Brometo de potássio	KBr	Merck	99,5%
Carbaril	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$	Sigma-Aldrich	99,5%
Carbendazim	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$	Sigma-Aldrich	99,2%
Cloreto de potássio	KCl	Dinâmica	99,5%
Ferricianeto de potássio	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	J.T. Barker	99,5%
Ferrocianeto de potássio trihidratado	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Carlos Erba	99,0%

Fosfato de sódio dibásico anidro	Na_2HPO_4	Neon	99,0%
Fosfato de sódio monobásico anidro	NaH_2PO_4	Neon	99,0%
Grafite em pó	C	Sigma- Aldrich	99,9%
Hidróxido de sódio	NaOH	Sigma- Aldrich	98,0%
Óleo mineral	-	Nujol	100,0%

3.2. Processamento da biomassa e do biocarvão

As vagens maduras de moringa foram coletadas em árvores situadas nas dependências da Universidade Federal de Sergipe (UFS) – Cidade Universitária Professor José Aloísio de Campos (10° 55' 22.415" S; 37° 5' 59.184" W). Após a coleta, a biomassa passou por uma triagem onde foram removidas as sementes e a parte esponjosa, sendo então as cascas submetidas à lavagem em água corrente para remoção de impurezas e insetos, seguida de lavagem com água destilada. A biomassa lavada foi mantida em estufa (65 °C) durante 24h para secagem. Em seguida, foi triturada com o uso de liquidificador doméstico e peneirada para obtenção de partículas com diâmetro entre 0,5 e 1,0 mm.

As amostras de biocarvão foram preparadas pelo Laboratório de Análises Cromatográficas (LAC) da Universidade Federal de Sergipe, situado no Núcleo Regional de Competência em Petróleo, Gás e Biocombustíveis de Sergipe (NUPEG), coordenado pela Profa. Dra. Lisiane dos Santos Freitas. A pirólise da biomassa foi realizada à 400 °C durante 1h em um forno tubular em aço inoxidável, com pintura epóxi e revestido termicamente por massa refratária, tendo aquecimento elétrico através de resistência de Kanthal. O reator de aço inoxidável de leito fixo, com rosca concêntrica, diâmetro interno de 5,3 cm, diâmetro externo de 6,6 cm e comprimento de 30,0 cm, possui duas entradas, sendo uma superior por onde foi introduzida a biomassa (30 g), uma na lateral

por onde o sistema foi conectado à um fluxo de gás N₂ de 10 mL min⁻¹ e uma saída pela qual os produtos gasosos da pirólise foram liberados.

3.3. Caracterizações da biomassa e do biocarvão

3.3.1. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-EC)

Na caracterização por MEV-EC as amostras de biomassa e biocarvão foram metalizadas com ouro. As imagens foram obtidas por meio de um microscópio da marca Philips, modelo XL-30 FEG localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural da Universidade Federal de São Carlos (LCE/UFSCar), operado sob vácuo e com aceleração do feixe de elétrons de 20 kV.

3.3.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos para amostras de biomassa e biocarvão na região entre 4000 e 400 cm⁻¹, com o auxílio de um espectrofotômetro Spectrum Two FTIR da Perkin Elmer, disponibilizado pelo Núcleo de Energias Renováveis e Eficiência Energética de Sergipe (NEREES), utilizando o brometo de potássio (KBr) como agente dispersante.

3.3.3. Estimativa de grupos funcionais ácidos totais

Na quantificação de grupamentos ácidos totais presentes nas superfícies da biomassa e do biocarvão foram realizadas titulações potenciométricas seguindo o método de Boehm [89]. Para tal, aproximadamente 50,0 mg de MO ou MOB foram adicionados em um béquer de 10 mL e, em seguida, foram adicionados 5,0 mL de uma solução de NaOH (0,099 mol L⁻¹), padronizada com biftalato de potássio, para realizar a neutralização dos grupamentos ácidos oxigenados presentes nos materiais. O sistema foi mantido sob agitação constante por um período de 24h. Posteriormente, foi realizada a filtração simples das amostras, seguida da adição ao filtrado de 10,0 mL de uma solução de HCl padronizada (0,096 mol L⁻¹). Por fim, foi realizada uma titulação

potenciométrica com NaOH (0,099 mol L⁻¹) como titulante para a determinação indireta dos grupos funcionais ácidos presentes nas amostras. As variações do pH foram monitoradas com o auxílio de um pHmetro de bancada PHOX modelo P1000 localizado no Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT/NUPEG).

3.3.4. *Análise termogravimétrica*

As análises termogravimétricas das amostras foram realizadas em um equipamento da Shimadzu modelo TGA-50 disponível no CLQM/UFS. Um cadinho de platina foi utilizado para comportar as amostras. Uma faixa de temperatura, a partir da temperatura ambiente até 1000 °C foi utilizada, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e fluxo de N₂ de 50 mL min⁻¹.

3.3.5. *Análises de composição elementar*

As medidas de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX) foram realizadas em um equipamento da Shimadzu modelo EDX-720 presente no CLQM/UFS. A análise elementar (CHN) foi realizada sob atmosfera de hélio (99,99%) e oxigênio (99,99%) com temperatura do forno primário de 950°C e pós-combustão de 850°C em um equipamento LECO CHN628 disponível no CLQM/UFS. Os dados foram analisados com o auxílio do software CHN628 versão 1.30. A calibração do equipamento foi feita com padrão de EDTA (41,0% C, 5,5% H e 9,5% N) usando a faixa de massa entre 10 e 200 mg. Para as análises de CHN, foram utilizados aproximadamente 50 mg das amostras dispostas em folhas de estanho. Para o cálculo do teor de oxigênio das amostras de biocarvão e biomassa, foi aplicada a Equação 1. Os elementos determinados através das análises de EDX (K, S, Ca, P, Cl, Fe, Ni, Mn) foram designados como elementos minoritários (EM) e foram considerados no cálculo. Após, foram determinadas as razões molares H/C e O/C a fim de conhecer melhor a distribuição dessas proporções para a biomassa e biocarvão.

$$\%O = [100 - (\%C + \%H + \%N + \%EM)] \quad \textbf{Equação 1}$$

$\%C$ = Teor de carbono;

$\%H$ = Teor de hidrogênio;

$\%N$ = Teor de nitrogênio;

$\%EM$ = Teor de elementos minoritários.

3.3.6. Análises de adsorção e dessorção de nitrogênio

As análises de adsorção e dessorção de N₂ foram realizadas para obtenção de informações acerca das propriedades texturais dos materiais utilizando um analisador Quantachrome modelo ASIQM00-4, com porosímetro NOVA 1200 localizado no CLQM/UFS. Área superficial, volume de poro e diâmetro do poro foram determinadas por meio das análises. Para tal, cerca de 30,0 mg de amostra foram previamente secos à 150 °C sob vácuo por 3 horas. As isotermas foram obtidas na faixa de pressão relativa (P/P_0) de 0,05 a 0,99. O método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi usado para calcular a área para faixa de P/P_0 de 0,05–0,3. O volume de poro foi determinado pela adsorção de nitrogênio em pressão relativa de 0,99 e o diâmetro do poro das amostras de biocarvão foi calculado através do ramo da isoterma de adsorção pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

3.3.7. Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos através de um equipamento da Shimadzu LabX XRD-6000 equipado com um tubo de Cu operando a 40 kV e 40 mA disponibilizado pelos Laboratórios Multiusuário do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (LMDCEM) da UFS. As análises foram feitas com radiação CuK α com passo de 0,02° e velocidade de 5 °min⁻¹ na faixa de 05–90°.

3.4. Preparo de soluções

3.4.1 Soluções eletrolíticas

A solução de tampão B-R (Britton-Robinson) foi obtida com 4,6400 g de ácido bórico, 4,35 mL de ácido acético e 5,05 mL de ácido *orto*-fosfórico em um balão volumétrico de 500 mL, o qual teve o seu volume ajustado com água ultrapura até o menisco.

A solução tampão fosfato foi preparada utilizando 7,0975 g de fosfato de sódio dibásico anidro e 11,9965 g de fosfato de sódio monobásico anidro em um balão volumétrico de 500 mL que foi ajustado ao menisco com água ultrapura.

A solução tampão acetato foi obtida com 1,63 mL de ácido acético, 0,8203 g de acetato de sódio e 5,2596 g de cloreto de sódio em um balão volumétrico de 500 mL que foi ajustado ao menisco com água ultrapura.

O pH das soluções tampão foi ajustado através da adição de alíquotas de soluções de HCl 3,00 mol L⁻¹ e/ou NaOH 3,00 mol L⁻¹.

A solução Ferri/Ferro foi obtida dissolvendo 0,0329 g de ferricianeto de potássio, 0,0422 g de ferrocianeto de potássio e 7,4552 g de cloreto de potássio em um balão volumétrico de 100 mL, o qual teve o seu volume ajustado com água ultrapura até o menisco.

3.4.2. Soluções estoque dos analitos

Uma solução estoque de carbendazim foi preparada pela dissolução do padrão analítico em acetonitrila:tampão B-R (pH = 2,00) na proporção 1:9, respectivamente, a fim de obter uma solução de concentração igual a 1,00 mmol L⁻¹.

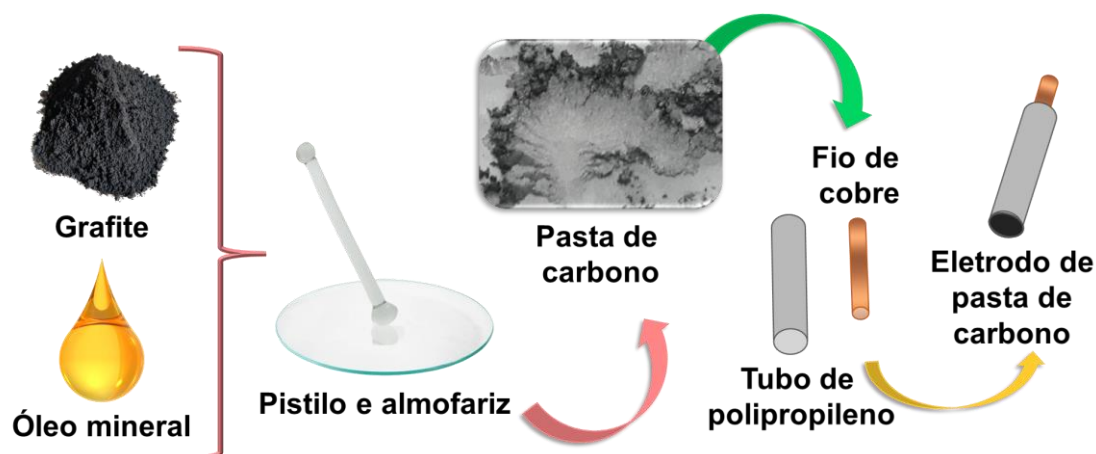
No preparo da solução estoque de carbaril, o padrão analítico foi dissolvido em acetonitrila para obtenção de uma solução estoque do analito com concentração de 10,0 mmol L⁻¹. Soluções menos concentradas de CBZ e CBR foram preparadas através de diluição em eletrólito suporte.

3.5. Procedimentos eletroquímicos

3.5.1. Obtenção dos eletrodos

O eletrodo de pasta de carbono apresenta fácil preparo e foi modificado com biocarvão para a determinação dos pesticidas carbaril e carbendazim. Para efeito comparativo, foi preparada uma pasta de carbono sem modificação (EPC) para qual foram macerados pó de grafite e óleo mineral, na proporção 7:3 (m:m), durante 20 minutos, com auxílio de pistilo e almofariz de vidro para formação de uma pasta homogênea (presença de uma única fase de cor preta e aspecto brilhante), como representado na Figura 10.

Figura 10 – Representação esquemática da obtenção do eletrodo de pasta de carbono sem modificação.



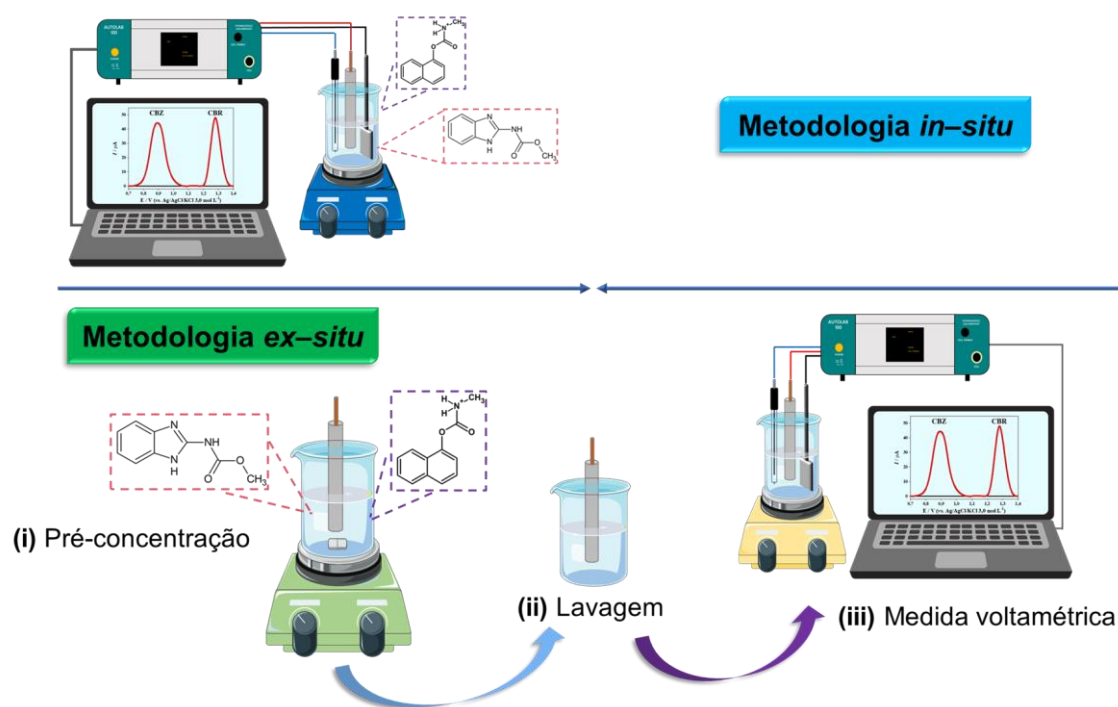
Fonte: Autoria própria.

Para a obtenção dos eletrodos modificados (MOB/E) foram utilizados grafite em pó e biocarvão, em proporções variáveis de acordo com o objetivo da análise, com teor fixo de 30% de óleo mineral, que de forma análoga ao EPC, foram misturados até a completa homogeneização. A pasta obtida foi introduzida em tubo de polipropileno de 4,8 mm de diâmetro interno, contendo um cilindro de cobre giratório com 3,0 mm de diâmetro para estabelecer o contato elétrico. A renovação de superfície foi realizada após cada uma das análises, de forma mecânica sobre uma folha de papel filtro, com o intuito de remover resíduos de substâncias depositadas na superfície do eletrodo que pudessem interferir nas análises. Todos os experimentos foram realizados em triplicata à temperatura e pressão ambientes.

3.5.2 Análises voltamétricas

As análises eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato Metrohm AutoLab modelo Autolab 100 e monitoradas pelo *software* NOVA 2.1.6 por meio do qual foi realizado o pré-tratamento e coleta dos dados, como ajuste de linha base, intensidades de corrente, potenciais redox, largura à meia altura, dentre outros. Para estes estudos, as metodologias de análises *in-situ* e *ex-situ* [9,29] em voltametria de pulso diferencial foram utilizadas como representado na Figura 11.

Figura 11 – Representação das metodologias das análises *in-situ* e *ex-situ*.



Fonte: Autoria própria.

Na metodologia *ex-situ*, um pré-tratamento dos eletrodos foi realizado através da aplicação de +1,25 V (vs. Ag/AgCl) durante 15 segundos, antes da etapa de pré-concentração (acumulação), visando a remoção de possíveis interferências nos sinais analíticos obtidos (Apêndice P1). A etapa de pré-concentração do eletrodo (i) foi realizada em uma célula eletroquímica independente, a qual continha apenas o eletrólito suporte (10,0 mL) e os analitos estudados, sob condição de potencial de circuito aberto. Posteriormente, o eletrodo foi cuidadosamente submetido à lavagem (ii) através da imersão em uma célula eletroquímica contendo apenas o eletrólito suporte (10,0 mL) de mesma composição da célula de medida. Então, a medida voltamétrica (iii) foi realizada numa célula eletroquímica composta por eletrólito suporte (10,0 mL) e três eletrodos: o eletrodo de trabalho utilizado na pré-concentração (EPC ou MOB/E), um fio de platina que atuou como eletrodo auxiliar e um eletrodo de prata/cloreto de prata saturado (Ag/AgCl/KCl 3,00 mol L⁻¹) como eletrodo de referência. Na metodologia *in-situ*, não foi realizado pré-tratamento dos eletrodos de trabalho e todas as etapas (pré-concentração e medida voltamétrica) foram realizadas na mesma célula eletroquímica na presença de três eletrodos, de forma análoga ao que ocorreu na etapa iii da metodologia *ex-situ*. As medidas

dos brancos foram realizadas utilizando EPC e/ou MOB/E na ausência dos analitos.

Os parâmetros empregados para voltametria de pulso diferencial, antes das otimizações, foram similares aos determinados em um artigo previamente publicado pelo grupo de pesquisa [29]. Assim, empregou-se: 10% de teor de modificador no MOB/E, tempo de acumulação de 3 minutos, célula de acumulação (tampão B-R, pH = 4,00), célula de medida (tampão B-R, pH = 7,00), amplitude de pulso de 40 mV, tempo de pulso de 10 ms e velocidade de varredura de 30 mV s⁻¹ em metodologia *ex-situ*.

As análises relacionadas à construção do método analítico, incluindo as etapas de otimização e validação, foram conduzidas utilizando a metodologia *ex-situ*. Essa abordagem foi escolhida devido à necessidade de condicionar a superfície do eletrodo modificado, conforme mencionado anteriormente, através da aplicação de potencial. Essa estratégia foi adotada com o objetivo de eliminar o sinal de oxidação associado ao biocarvão, o qual ocorre na mesma faixa de potencial do carbendazim (Apêndice P2). Essa etapa de condicionamento do eletrodo permitiu alcançar maior rigor analítico no método e assegurar que os resultados obtidos fossem confiáveis e precisos, possibilitando a determinação eficiente e livre de interferências para o carbendazim.

Os ensaios foram realizados com uma diferença substancial entre as concentrações de carbendazim e carbaril, e isso ocorreu devido a uma menor sensibilidade do eletrodo em relação ao carbaril. Essa diferença na sensibilidade pode estar relacionada ao tipo de interação entre a superfície do eletrodo e o analito, como observado anteriormente no estudo de Sant' Anna *et al.* [87], e pode ser influenciada pela técnica voltamétrica utilizada. Essa diferença na sensibilidade do eletrodo em relação aos dois analitos é um fator importante a ser considerado, pois pode impactar diretamente na precisão e na faixa de detecção do método analítico.

Na avaliação do tempo de acumulação, curvas de saturação foram construídas na presença de diferentes concentrações de CBZ e CBR e em diferentes tempos de pré-concentração. O nível 1 de concentração, corresponde à presença de 5,00 µmol L⁻¹ de CBZ e 100 µmol L⁻¹ de CBR na célula de pré-

concentração, enquanto o nível 2, indica o emprego de 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ e 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR na célula de pré-concentração. Os tempos avaliados foram de 3, 5, 7, 10 e 20 minutos em metodologia *ex-situ*.

No cálculo das áreas efetivas dos eletrodos, a equação de Randles–Ševčík (Equação 2) foi usada. A solução Ferri/Ferro foi utilizada nestas análises (*in-situ*), sendo então considerado, que para a reação do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ apenas um elétron está envolvido no processo de oxirredução, e o coeficiente de difusão é igual a $7,60 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

$$I_{pa} = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad \text{Equação 2}$$

I_{pa} = Corrente de pico anódico (A);

n = Número de elétrons envolvidos na reação;

A = Área efetiva do eletrodo (cm^2);

D = Coeficiente de difusão da espécie eletroativa ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$);

C = Concentração da espécie eletroativa (mol cm^{-3}); e

v = Velocidade de varredura (V s^{-1}).

Os valores para limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados através das Equações 3 e 4, respectivamente.

$$LD = 3,3 \times (S_b \div b) \quad \text{Equação 3}$$

$$LQ = 10 \times (S_b \div b) \quad \text{Equação 4}$$

S_b = Desvio padrão entre as análises dos brancos ($n = 3$); e

b = Inclinação da curva analítica.

O estudo dos processos interfaciais foi realizado através da técnica de voltametria linear em metodologia *in-situ* com a análise dos pesticidas sendo realizada individualmente em diferentes velocidades de varredura (v). Para tal, foi empregado tampão fosfato ($\text{pH} = 5,00$) como eletrólito suporte, MOB/E foi modificado com 30% de biocarvão, tempo de acumulação de 3 min e $\text{step} = 2,44 \text{ mV}$. Para CBZ, o eletrodo foi pré-concentrado uma única vez na presença de uma concentração igual à 19,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ do analito, e em seguida,

foi realizada a variação da v entre 30 e 90 mV s^{-1} continuamente. Para o CBR, antes de cada variação na v (10–80 mV s^{-1}), o eletrodo teve a sua superfície renovada e foi realizada novamente a pré-concentração na presença de 476 $\mu\text{mol L}^{-1}$ do pesticida.

3.5.3 Análises de espectroscopia de impedância eletroquímica

As análises de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas usando EPC e MOB/E na presença de solução Ferri/Ferro (1,0 mmol L^{-1} de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em 1,00 mol L^{-1} de solução de KCl) sob condição de potencial de circuito aberto, faixa de frequência de 100 kHz a 0,1 Hz e amplitude de 10 mV, com polarização do eletrodo em condição de potencial de pico em metodologia *in-situ*.

3.6 Obtenção, preparo e análise das amostras

A amostra de água mineral da marca Itagy foi adquirida em supermercado local. A amostra de água da torneira foi coletada no laboratório nas dependências da Universidade Federal de Sergipe. A amostra de água do mar foi obtida na praia da Atalaia no município de Aracaju, Sergipe (10° 59' 54.0" S; 37° 03' 00.7" W). A amostra de água de rio foi obtida com um produtor rural do município de Tobias Barreto, Sergipe (11° 09' 01.4" S 37° 49' 52.0" W).

Nas análises (*ex-situ*), a célula de pré-concentração foi composta por 9,5 mL de solução tampão acetato ($\text{pH} = 4,00$) e 0,5 mL da amostra, obtendo diluições 1:20 (amostra:eletrólito). Então, alíquotas das soluções padrão dos analitos foram adicionadas à célula de pré-concentração e curvas de recuperação foram obtidas. Foram alcançadas recuperações em três níveis de concentração. Os valores expressos para concentração adicionada e recuperada dos analitos, correspondem aos calculados com base no volume total da célula eletroquímica.

3.7 Análises por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detector arranjo de diodos e espectrômetro de massas (HPLC-DAD-MS)

As análises por HPLC-DAD-MS foram realizadas utilizando metodologia semelhante à reportada na literatura por Javaid *et al.* [77]. Para tal, foram utilizados um cromatógrafo Shimadzu modelo Nexera XR, um espectrômetro de massas LCMS 2020 e uma coluna Kinetex 2,6 μm C18 (100 x 2,1 mm) da Phenomenex. A fase móvel foi composta por (a) 1% de ácido fórmico em água ultrapura e (b) acetonitrila, com fluxo de 0,3 mL min⁻¹, tempo de análise de 8 min., tempos de retenção de 1,13 min. para carbendazim e 5,69 min. para carbaril, em modo scan com dois segmentos sendo o primeiro (0,01 – 4,00 min.) e o segundo (4,01 – 8,00 min.), volume de injeção de 5 μL e temperatura do forno de 40 °C. As amostras foram filtradas com o auxílio de filtro de seringa com membrana de 0,45 μm antes da fortificação para análise.

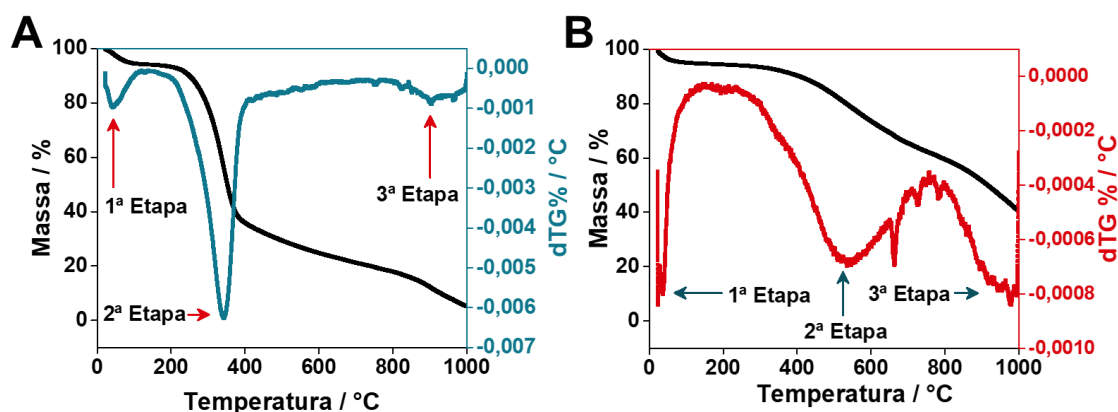
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DA BIOMASSA E BIOCARVÃO

4.1.1. Características termogravimétricas

Os resultados obtidos através das análises termogravimétricas realizadas para MO e MOB estão apresentados na Figura 12. Por meio destes, é possível observar a presença de três eventos de perda de massa, para ambos os materiais, na faixa de temperatura avaliada.

Figura 12 – Curvas e derivadas das análises termogravimétricas obtidas para MO (a); e MOB (b).



As biomassas lignocelulósicas, quando submetidas ao aquecimento, geralmente apresentam perfis característicos que indicam a degradação dos componentes majoritários na estrutura das paredes celulares das plantas [23]. Neste sentido, Freitas *et al.* [24], relatam que a hemicelulose por ser menos estável, sofre degradação num intervalo de temperatura entre 220 e 380 °C. Em seguida, a celulose é degradada na faixa de temperatura entre 380 e 550 °C. A lignina que possui alta estabilidade ao processo de conversão térmica costuma ser degradada até cerca de 950 °C.

Na Figura 12, a primeira etapa (25–150 °C) indicada está associada, principalmente, à perda de massa referente a liberação de água e de compostos orgânicos voláteis, em ambas as amostras. A segunda etapa, na qual a perda de massa é mais pronunciada para a biomassa, indica a decomposição térmica da hemicelulose e da celulose na região entre 200–400 °C, e para MOB (400–700 °C), a degradação térmica da estrutura da celulose, lignina e de estruturas remanescentes após a pirólise. A terceira etapa que têm seu máximo por volta de 900 °C, para ambos os materiais, pode estar relacionada com a degradação da lignina, a qual é uma estrutura mais estável [90–92].

4.1.2. Composição elementar

Os dados obtidos por meio das análises de composição elementar (CHN e EDX) estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição elementar percentual e razão composicional obtidas para MO e MOB através das análises de CHN e EDX.

Elemento	MO / %	MOB / %
<u>K</u>	0,465	1,503
<u>S</u>	0,134	0,265
<u>Ca</u>	0,101	0,317
<u>P</u>	0,054	0,179
<u>Cl</u>	0,076	0,069
<u>Fe + Ni + Mn</u>	-	0,005
C	46,679	68,918
H	6,537	4,245
N	1,727	2,164
O*	44,227	22,335
Razão		
H/C	0,140	0,062
O/C	0,947	0,324

*O teor de oxigênio foi calculado pela diferença. Os elementos minoritários foram indicados pelo sublinhado.

Os resultados de EDX mostram uma maior porcentagem de elementos minoritários (sublinhados na Tabela 2) no MOB em relação à MO. Tal fato pode estar associado à formação de óxidos e outros compostos durante a pirólise da MO resultando em um maior conteúdo de compostos inorgânicos (cinzas) sendo observados no MOB [93,94].

A análise de CHN demonstra um aumento no teor de carbono e nitrogênio em MOB, acompanhado da redução na quantidade de hidrogênio e de oxigênio, o que pode ser observado pelos menores valores das razões H/C e O/C para MOB em relação à MO. A perda de hidrogênio e oxigênio após a pirólise, pode estar relacionada com os processos de desidratação, descarboxilação, aromatização e degradação das estruturas primárias da biomassa que ocorrem

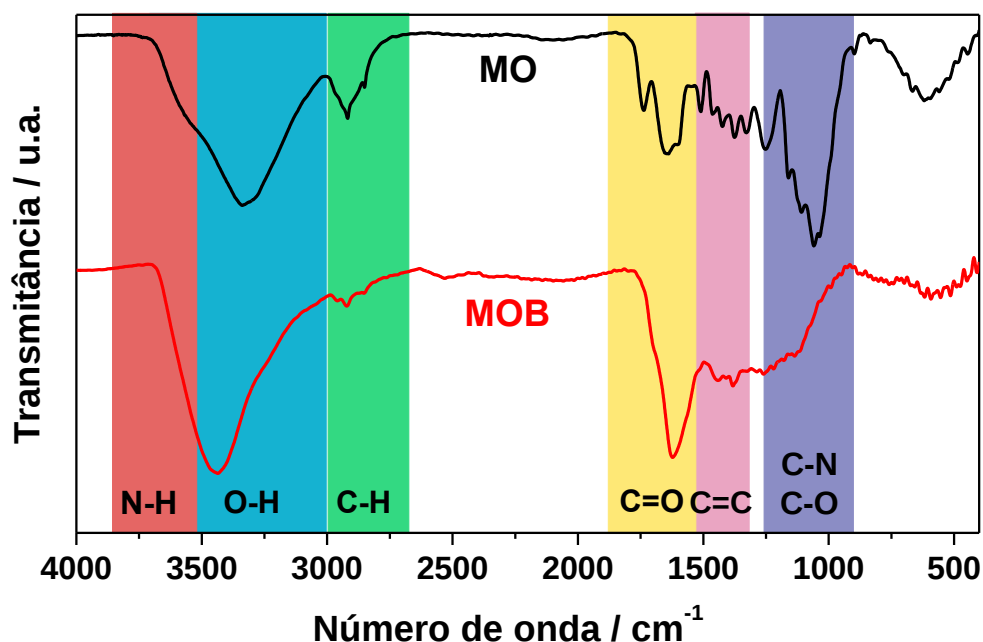
durante a formação do MOB. Assim, resultando em um material carbonáceo mais estável e na incorporação de heteroátomos, como nitrogênio, em sua estrutura [44]. Além disso, o aumento no teor de carbono é um fator que afeta diretamente a eficiência de adsorção dos materiais, sendo assim, o MOB apresenta uma composição suscetível a uma maior interação com compostos de interesse [95,96].

De acordo com a literatura, os valores encontrados para a razão O/C estão de acordo com os valores esperados para biomassas (biomassa $\geq 0,6$) e biocarvões ($0,2 \leq \text{biocarvão} \leq 0,6$), indicando uma maior estabilidade para MOB em relação à MO, visto que, este está mais próximo da razão observada para o grafite (0,0) [97,98].

4.1.3. Espectros de absorção na região do infravermelho

A Figura 13 apresenta os espectros de FTIR obtidos para a biomassa e biocarvão. No espectro da MO, é observada uma banda em $\sim 3580 \text{ cm}^{-1}$, a qual é referente ao estiramento da ligação N-H de amidas e aminas. Além disso, nota-se a presença de bandas em 3435 cm^{-1} (MOB) e em 3337 cm^{-1} (MO), que são atribuídas ao estiramento da ligação O-H de componentes da estrutura lignocelulósica, como compostos fenólicos e ácidos carboxílicos, ou à presença de água [43,99].

Figura 13 – Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de biomassa e biocarvão em pastilhas de KBr.



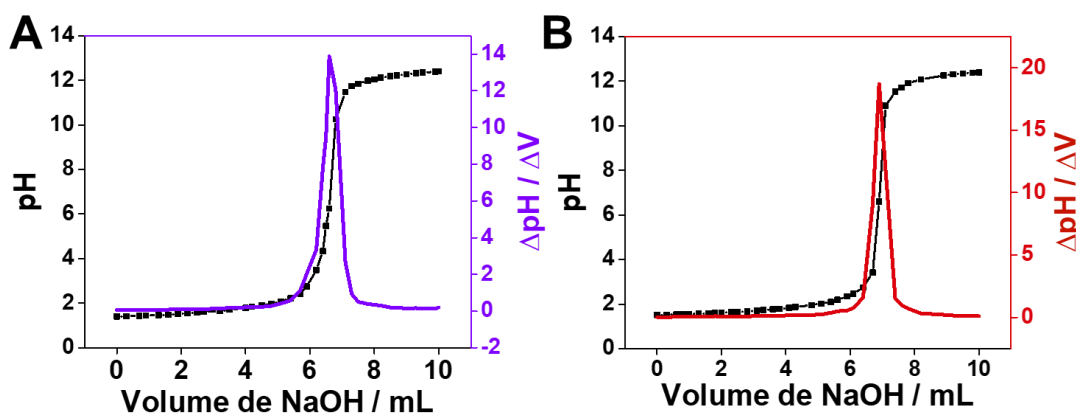
Em 2920 e 2850 cm^{-1} , para ambos os espectros, estão presentes as bandas referentes ao estiramento assimétrico e simétrico das ligações C-H e que estão associadas à compostos alifáticos, assim como à celulose e hemicelulose. É observado que estas bandas são menos intensas no espectro do MOB, o que corrobora com as observações feitas através das análises de CHN que indicam um menor teor de hidrogênio para MOB, estando isto, relacionado com o processo de degradação térmica da hemicelulose e celulose, como visto nas análises termogravimétricas [41,99].

As bandas referentes ao estiramento da ligação C=O podem ser observadas na região entre 1738–1622 cm^{-1} , em ambos os espectros, sendo atribuídas às carbonilas de amida, aldeído e/ou ácido carboxílico. Já, as bandas pouco intensas entre 1520–1377 cm^{-1} são referentes estiramento vibracional da ligação C=C presente em compostos aromáticos. O espectro do MO exibe bandas entre 1160–1058 cm^{-1} , as quais estão relacionadas com dobramentos e estiramentos da ligação C-O e/ou C-N, presentes na estrutura lignocelulósica do material e em compostos minoritários, os quais foram possivelmente degradados ou modificados durante a pirólise [41,43,99].

4.1.4. Estimativa dos grupos ácidos totais

Os grupos ácidos oxigenados totais das amostras de biocarvão e biomassa foram estimados através do método de titulação de Boehm (Figura 14). De modo geral, neste método, soluções de Na_2CO_3 , NaHCO_3 e NaOH , que apresentam diferentes valores de pK_a , são empregadas para reagir com grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos presentes na superfície do material analisado, e através de uma retrotitulação torna-se possível quantificá-los [89,100]. Neste trabalho, apenas a solução de NaOH foi empregada na titulação potenciométrica, com o objetivo de estimar a quantidade total de grupos ácidos presentes nas amostras, sem discriminá-los.

Figura 14 – Curvas titulométricas e primeira derivada para amostras de biomassa (a) e biocarvão (b) tituladas com NaOH .



Os resultados obtidos para MO ($4,22 \pm 0,16 \text{ mmol g}^{-1}$) e MOB ($4,61 \pm 0,11 \text{ mmol g}^{-1}$) mostram, um aumento de $0,39 \text{ mmol g}^{-1}$ no teor de grupos funcionais ácidos oxigenados no biocarvão em relação à biomassa. Estas informações e a diminuição nas razões O/C e H/C observadas para MOB em comparação com MO, sugerem que o tratamento térmico foi responsável pela liberação de oxigênio, principalmente, na forma de água e não por descarboxilação, dado o aumento no teor de carbono previamente observado para MOB. Além disso, tais resultados destacam o aumento na funcionalização do MOB em relação à MO, mesmo sem a realização de um processo de ativação química ou física do material.

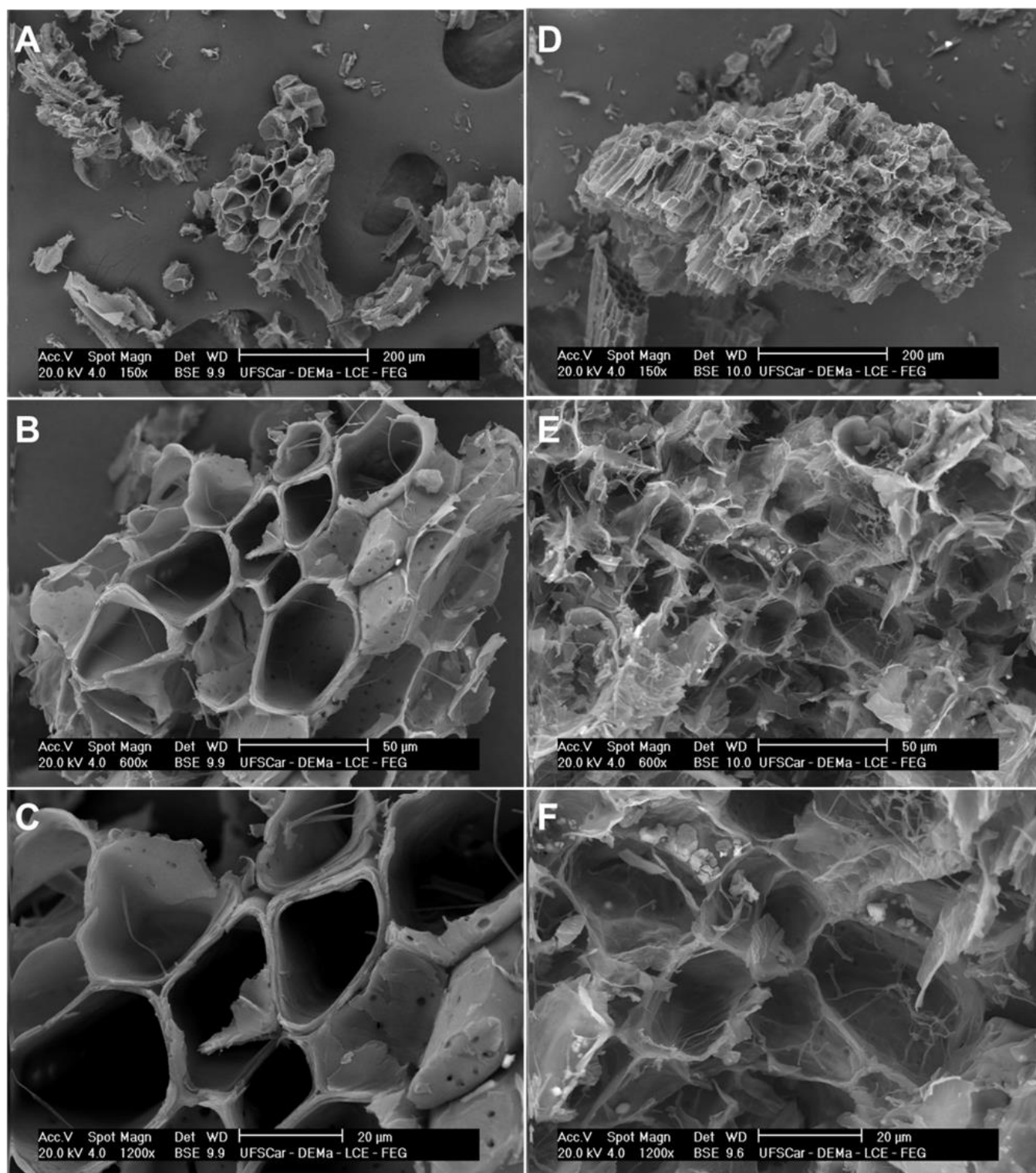
Kalinke *et al.* [36] relataram que um maior conteúdo de grupos oxigenados é observado em biocarvões produzidos à baixas temperaturas (300–400 °C). Tal fato, os torna fortemente polares e contribui para interação com compostos também polares. Temperaturas de pirólise amenas (300–700 °C) também são responsáveis pela maior funcionalização no biocarvão formado, dada a ocorrência de reações entre as estruturas da biomassa precursora, durante o processo de conversão térmica [101]. Desta forma, a presença destes grupos na superfície do MOB é de grande interesse para o incremento na resposta do eletrodo modificado frente aos analitos, devido à possibilidade de interações através de ligações de hidrogênio e da atividade catalítica exercida pelo biocarvão oxigenado em processos redox [9,18,36].

4.1.5. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-EC)

A MEV-EC é uma técnica mais avançada no campo da microscopia eletrônica de varredura, por apresentar maior resolução nas micrografias obtidas. Nas análises por MEV-EC, um feixe de elétrons concentrados de alta energia é gerado em um canhão de emissão de campo, o qual é utilizado para analisar as amostras. Quando o feixe de elétrons interage com os átomos da superfície da amostra, pode sofrer desvios em ângulos maiores que 90 graus (elétrons retroespalhados), que são coletados pelo detector fornecendo informações morfológicas e resultando em imagens mais nítidas [102,103].

As micrografias obtidas para biomassa e biocarvão estão apresentadas na Figura 15. As micrografias da MO (Figura 15a-c) mostram uma superfície irregular acompanhada de cavidades e rugosidades, além da presença de poros nas paredes da estrutura [1,43,104]. As micrografias obtidas para o MOB (Figura 15d-f) indicam que a pirólise foi responsável pelo desgaste da estrutura da MO, formando um material com cavidades obstruídas, sendo mantido os poros nas paredes estruturais [44,96].

Figura 15 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo obtidas para MO (a, b, c) e MOB (d, e, f). com magnificação de 150x, 600x e 1200x, respectivamente.



Os resultados obtidos para o biocarvão são característicos do processo de degradação térmica dos constituintes menos estáveis que compõe a biomassa, a exemplo da celulose e hemicelulose, como observado nas análises termogravimétricas. Associada à funcionalização do MOB, a presença de cavidades e poros tende a contribuir para maiores interações adsorptivas entre material e analito [9,36,95].

4.1.6. Análise de adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2)

A análise consiste em um processo de fisissorção de um gás, como o N_2 (77 K), na superfície de um sólido [104,105]. Por meio dos dados expressos na Tabela 3, observa-se que MO apresenta uma área superficial levemente superior à MOB, com valores para volume e diâmetro de poros semelhantes, sendo ambos considerados microporosos de acordo com classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) [105].

Tabela 3 – Propriedades texturais da MO e MOB.

Parâmetros	MO	MOB
Área superficial / $m^2 g^{-1}$	160,00	118,00
Volume de poro / $cm^3 g^{-1}$	0,12	0,11
Diâmetro de poro / Å	18,03	18,04

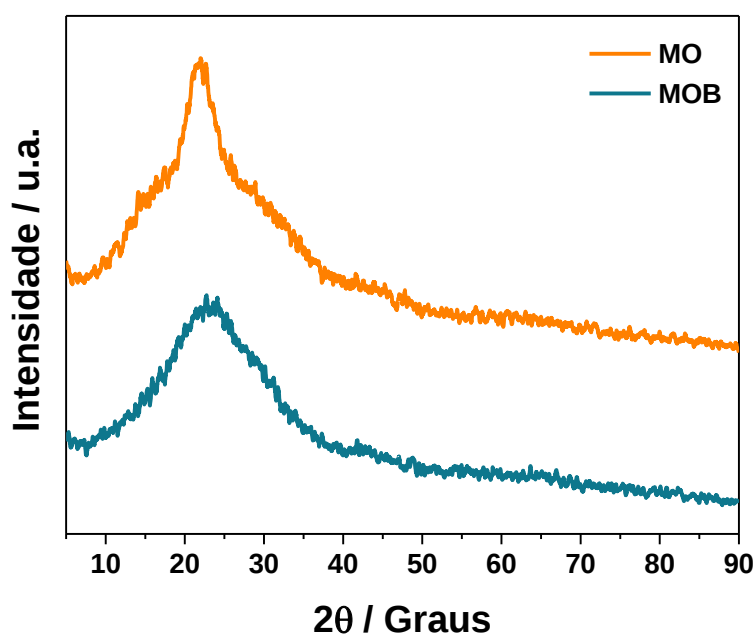
A redução na área superficial observada para MOB, está relacionada com a maior presença de cinzas no biocarvão em relação à biomassa, como indicado nas análises de EDX (Tabela 2). Estes compostos inorgânicos, podem atuar obstruindo poros presentes no MOB e reduzindo a área superficial quando comparado com a biomassa precursora [90,106,107]. Além disso, os resultados corroboram o que foi observado através das micrografias, visto que estas mostram o desgaste da estrutura e a obstrução das cavidades, podendo tais efeitos estarem relacionados com a ausência de uma etapa de ativação do biocarvão, que seria responsável por desobstruir as cavidades, além de aumentar a porosidade e área superficial do material. Em contrapartida aos aspectos supracitados, a presença de metais no biocarvão é capaz de auxiliar catalisando reações de oxirredução, assim aumentando a detectabilidade de

analitos, o que é de grande interesse em sistemas baseados em sensores eletroquímicos [36,108,109].

4.1.7. Análise de difratometria de raios X

A análise por DRX fornece informações acerca da organização estrutural dos materiais avaliados. Neste sentido, na Figura 16 estão ilustrados os padrões de difração obtidos para MO e MOB.

Figura 16 – Difratomogramas de raios X obtidos para as amostras de biomassa e biocarvão.

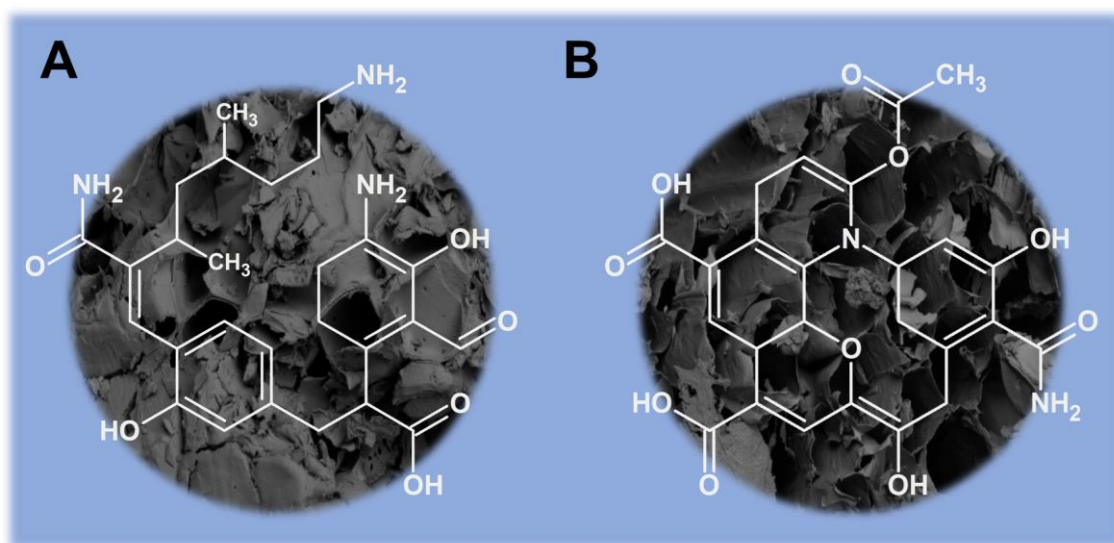


Ao analisar os dados obtidos, observa-se a presença de um halo na região entre 5 e 40° , para ambas as amostras, que pode ser atribuído à presença de desordem na organização atômica dos materiais [107]. É possível notar uma sobreposição de sinais no difratograma obtido para MO em $\sim 22^\circ$, estando este pico associado à presença de celulose na amostra, a qual não é observada em MOB, por ter sido degradada durante o processo de pirólise da biomassa, como indicado pelas análises de TG [90,107]. Estas informações, também corroboram o que foi observado através do FTIR e das titulações de Boehm, que mostram a funcionalização da superfície dos materiais, a qual resulta, principalmente, em carbono amorfo.

É comum a presença de carbono amorfo em biomassas e biocarvões obtidos à 400 °C, visto que, maior aromaticidade e consequente cristalinidade, é observada na sua produção em temperaturas superiores, quando os materiais começam a tender à uma estrutura gráfica [36,110]. Ademais, carbono de natureza irregular é capaz de favorecer processos adsortivos, devido a maior interação entre o material carbonáceo e os analitos [107].

Com base nas caracterizações realizadas foram idealizadas possíveis estruturas para MO e MOB, que podem ser observadas na Figura 17.

Figura 17 – Representação das estruturas idealizadas para MO (a); e MOB (b).



Fonte: Autoria própria.

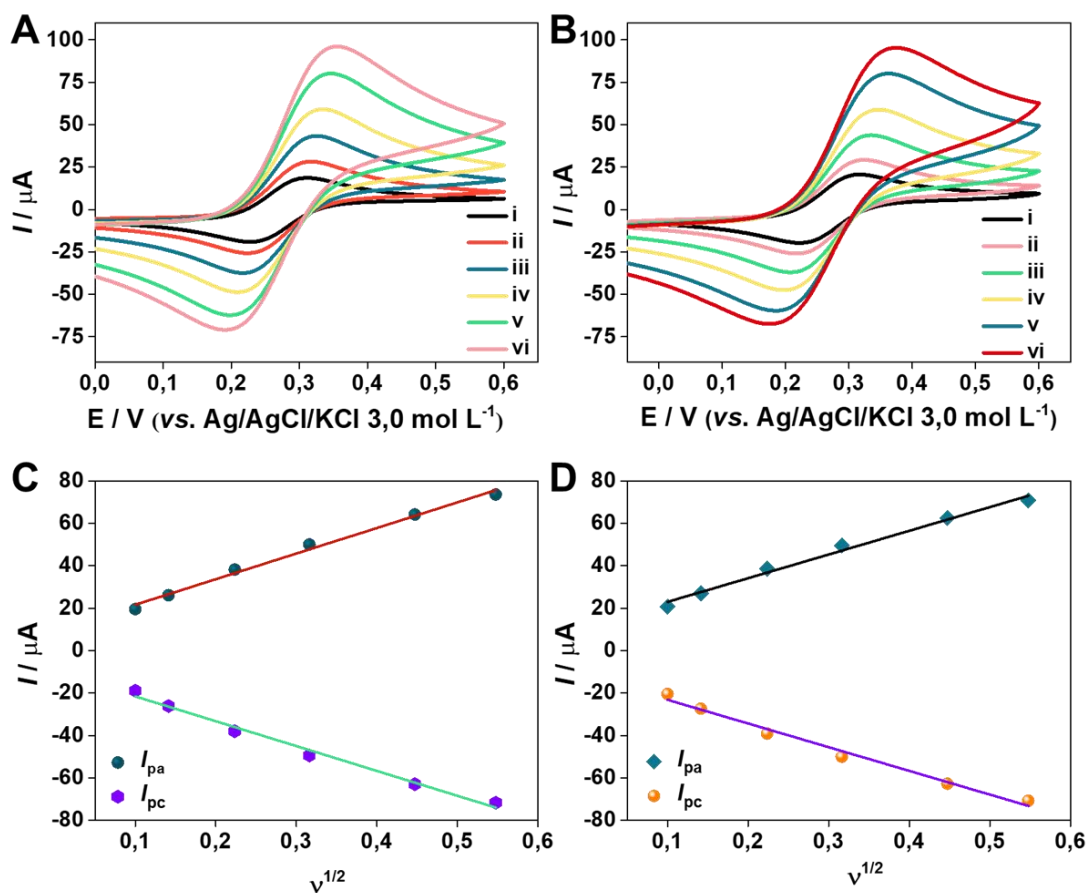
As estruturas presentes na Figura 17 indicam os grupos funcionais e alguns elementos observados através das análises composicionais (FTIR, CHN e titulações potenciométricas), e objetivam ilustrar aspectos como a cristalinidade (DRX) e as reações sofridas pelo material durante o processo de pirólise.

4.2 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS

4.2.1. Caracterização dos eletrodos

As caracterizações voltamétricas do eletrodo modificado com 10% de biocarvão (MOB/E) e não modificado (EPC) foram realizadas através de medidas empregando voltametria cíclica em uma solução eletrolítica de KCl contendo os íons ferrocianeto e ferricianeto ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$), sob condições de metodologia *in-situ*. Foram determinadas algumas características dos eletrodos, através dos voltamogramas (Figura 18a e b) registrados em diferentes velocidades de varredura (10 a 300 mV s^{-1}). Para tal, foram utilizados os valores obtidos para corrente de pico anódico (I_{pa}) e catódico (I_{pc}) em função da raiz quadrada das velocidades de varredura ($v^{1/2}$) empregadas (Figura 18c e d).

Figura 18 – Voltamogramas cíclicos em solução $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ obtidos para EPC (a); e MOB/E (b) empregando diferentes velocidades de varredura (i – 10; ii – 20; iii – 50; iv – 100; v – 200; vi – 300 mV s^{-1}) em metodologia *in-situ*. Gráficos de I_p versus $v^{1/2}$, obtidos utilizando EPC (c); e MOB/E (d).



Através da avaliação dos voltamogramas da Figura 18, foi observado que o aumento da velocidade de varredura ocasiona, para ambos os eletrodos, pequenos deslocamentos nos valores de potencial anódico e catódico para valores mais positivos e negativos, respectivamente. Além disso, as Figuras 18c e d ilustram um comportamento linear ($R^2 = 0,990$) entre as correntes de pico anódico e catódico em relação à raiz quadrada das velocidades. Estas relações lineares indicam processos eletroquímicos com transporte de massa controlado por **difusão**, sendo condizente com a Equação 2 ($I_{pa} = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$), que estabelece a ocorrência deste tipo de processo, quando satisfeita a condição linear. Sistemas difusionais são comumente observados em métodos eletroanalíticos e estão relacionados com o transporte de massa ocorrendo de forma espontânea a partir de um gradiente de concentração [47].

Um estudo de reversibilidade do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ foi realizado e os valores da variação de potencial (ΔE_p) e da razão I_{pa}/I_{pc} foram calculados a partir das curvas voltamétricas (Figura 18) e estão expressos na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores obtidos para o ΔE_p e I_{pa}/I_{pc} para EPC e MOB/E.

EPC			MOB/E		
v	ΔE_p	I_{pa} / I_{pc}	v	ΔE_p	I_{pa} / I_{pc}
10	75,38	1,03	10	84,63	1,02
20	84,63	1,00	20	96,53	0,99
50	99,18	1,01	50	113,07	0,99
100	113,07	1,01	100	129,6	0,99
200	130,92	1,02	200	150,76	1,00
300	145,47	1,03	300	166,63	1,00

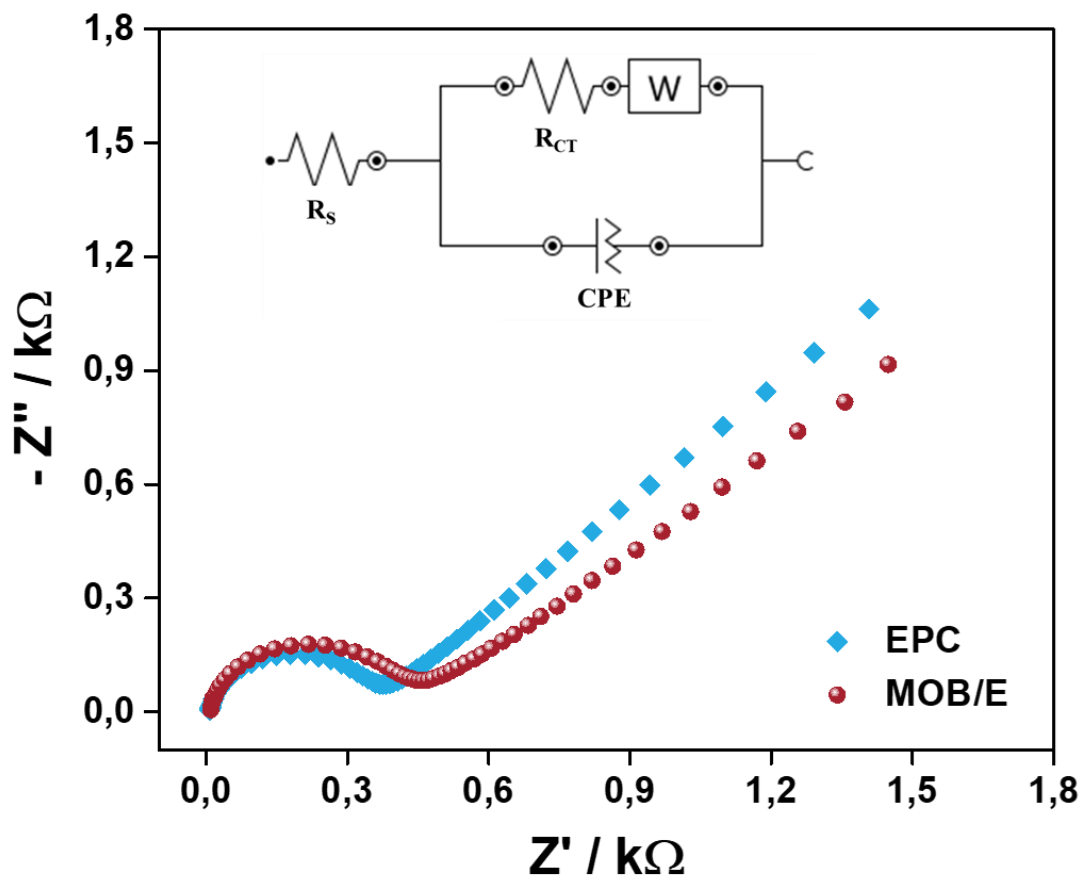
ΔE_p = Variação de potencial de pico em mV n^{-1} , onde n é o número de elétrons envolvidos; I_{pa} = Corrente de pico anódico; I_{pc} = Corrente de pico catódico; v = Velocidade de varredura em mV s^{-1} .

De acordo com os dados obtidos, os valores de ΔE_p foram superiores à 59,0 mV e variaram de 75,4 a 145,5 mV para o EPC e de 84,6 a 166,6 para o MOB/E, de forma crescente em relação à velocidade de varredura. As razões entre as correntes de pico anódico e catódico, variaram entre 0,99 e 1,03 nas diferentes velocidades de varredura. Assim, os resultados obtidos corroboram com um processo de transferência eletrônica *quasi-reversível* para os eletrodos avaliados, processo este também indicado pelos deslocamentos nos valores de potencial de redução e oxidação previamente relatados [111].

A área geométrica medida para os eletrodos é de 0,18 cm² e a partir da Equação 2 foi possível calcular o valor médio da área superficial efetiva, como sendo igual à 0,22 cm², para ambos. Os eletrodos apresentaram área efetiva maior que a área geométrica medida, tal efeito está relacionado com as interações geradas entre a superfície do eletrodo e a espécie eletroativa presente no meio, que possibilita uma interação entre eletrodo e analito, superando o alcance da área geométrica. A igualdade nos valores de área superficial indica que, a substituição de parte do grafite (cristalino) pelo biocarvão (amorfo), não influenciou as interações entre a superfície eletródica e o analito estudado.

Na avaliação do comportamento dos sistemas em relação à transferência de cargas, medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas para os eletrodos EPC e MOB/E (Figura 19).

Figura 19 – Diagramas de Nyquist obtidos para EPC e MOB/E na presença de solução Ferri/Ferro, sob condição de potencial de circuito aberto, frequência de 100 kHz a 0,1 Hz e amplitude de 10 mV em metodologia *in-situ*.



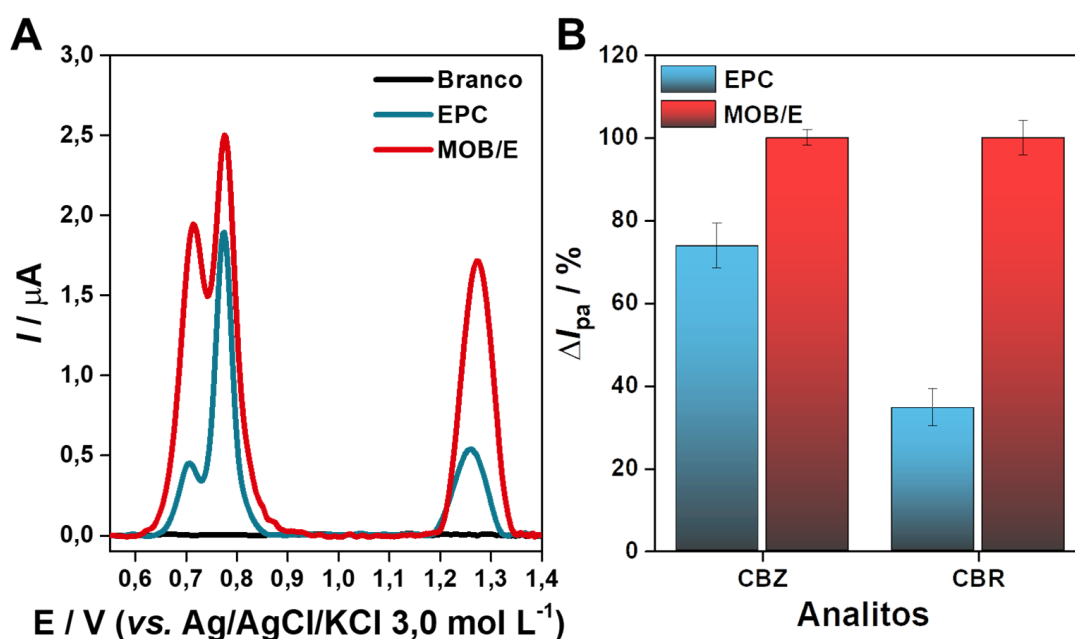
Através dos ajustes dos semicírculos utilizando o circuito inserido na Figura 19 foi possível obter os valores de 427 e 340 Ω relacionados com a resistência à transferência de carga (R_{CT}) do MOB/E e EPC, respectivamente. Os resultados mostram uma maior R_{CT} para MOB/E em relação ao EPC, sendo justificada pela inserção do biocarvão na composição do eletrodo, o qual de acordo com as análises de DRX, possui majoritariamente carbono amorfo na sua estrutura, que atua contribuindo para o aumento da resistência à passagem de elétrons no eletrodo modificado, mas não reduzindo a interação deste com os analitos, como indicado nas análises envolvendo a área superficial efetiva.

4.2.2. Estudo do comportamento voltamétrico do carbendazim e do carbaril

O comportamento voltamétrico do CBZ e do CBR foi avaliado através do eletrodo não modificado (EPC) e do eletrodo modificado com 10% de biocarvão (MOB/E), e os resultados estão expressos na Figura 20. No estudo, foi

empregada a metodologia *ex-situ*, onde os analitos foram pré-concentrados em tampão B-R (pH = 4,00) e as medidas voltamétricas foram realizadas em tampão B-R (pH = 7,00), condições estas, semelhantes às estabelecidas em um trabalho já publicado pelo grupo de pesquisa [29].

Figura 20 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR + 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ, utilizando diferentes eletrodos em metodologia *ex-situ* (a). Intensidades relativas de corrente de pico anódico dos analitos obtidas pelo EPC e MOB/E (b).

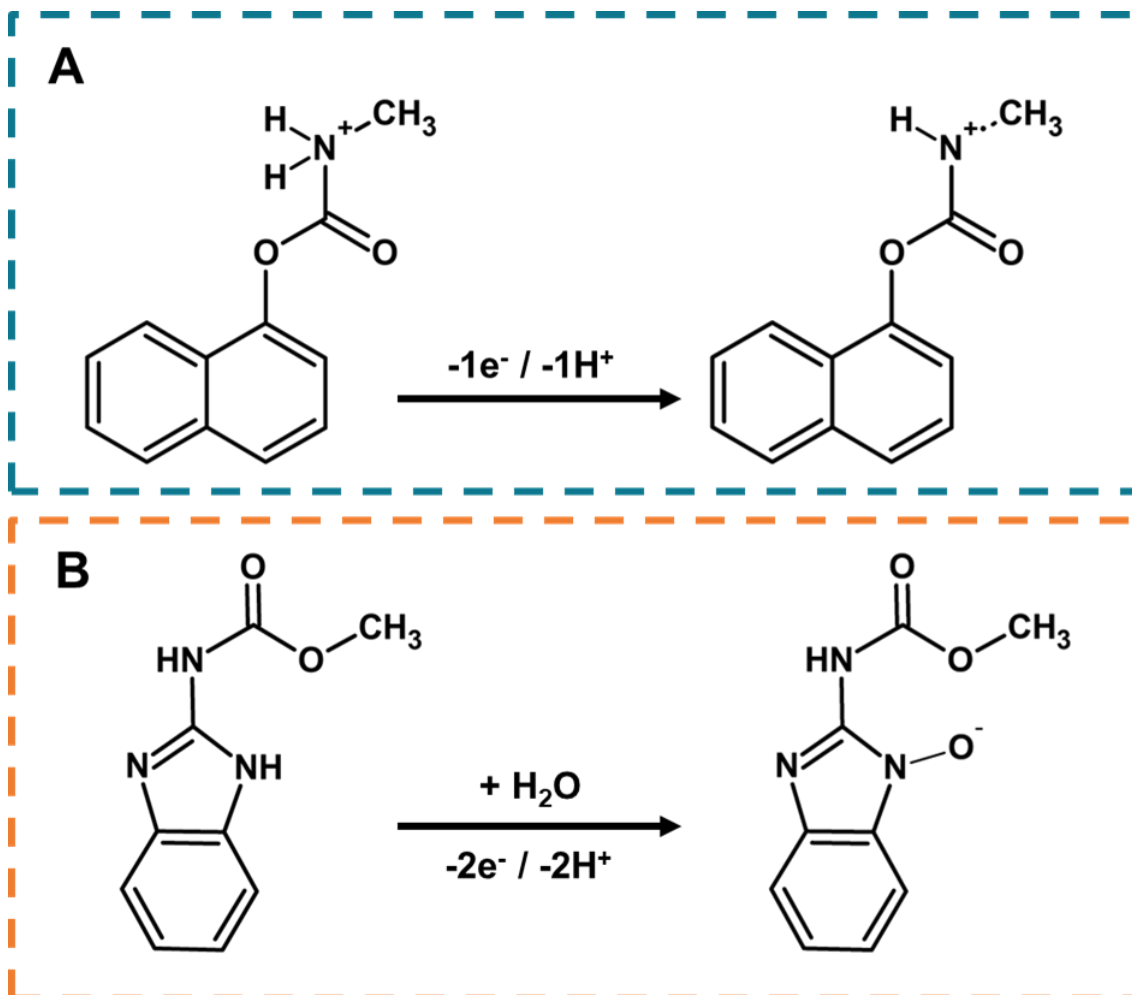


Na Figura 20a é possível verificar a ocorrência de três processos de oxidação na faixa de potencial avaliada. O sinal observado em +1,27 V (vs. Ag/AgCl) é atribuído à reação de oxidação do carbaril, enquanto os dois processos consecutivos em +0,71 (pico 1) e +0,77 V (pico 2) (vs. Ag/AgCl) estão relacionados com a oxidação do carbendazim.

Ao utilizar o eletrodo modificado foram observados aumentos significativos nas intensidades das correntes dos analitos, em relação ao EPC. A Figura 20b mostra que a utilização do MOB/E é responsável por garantir aumentos nas intensidades de corrente relativa, de aproximadamente 30% e 70% para CBZ e CBR, respectivamente. A presença do biocarvão na composição do MOB/E é responsável por conferir ao eletrodo algumas propriedades de interesse, como o aumento na quantidade de poros e a presença de grupos funcionais, o que faz com que o eletrodo interaja de forma

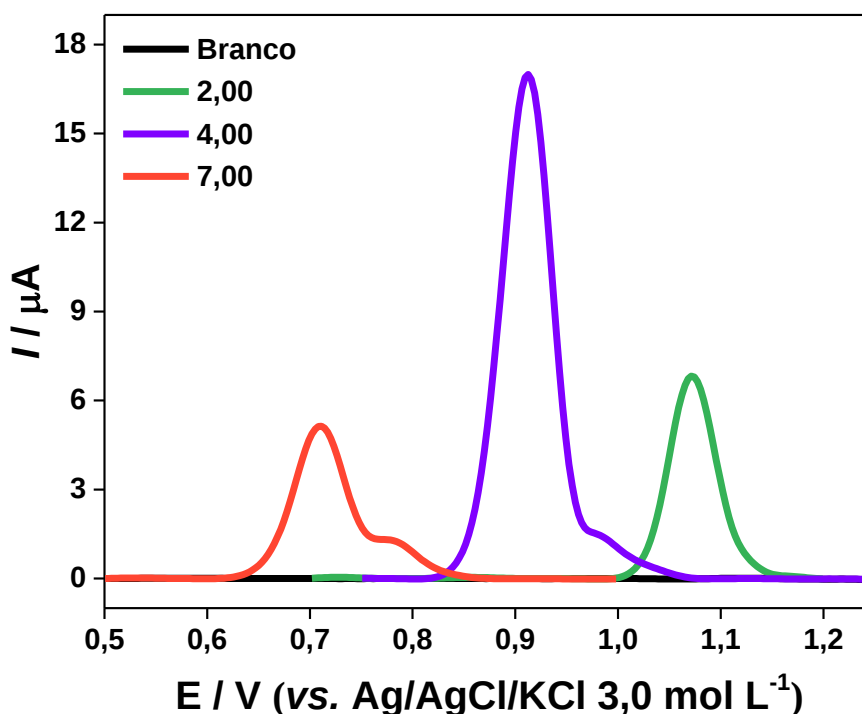
mais efetiva com os analitos e, desta forma, picos de oxidação mais intensos sejam observados. Os mecanismos de oxidação propostos pela literatura para CBR [73] e CBZ [29] estão representados na Figura 21.

Figura 21 – Mecanismos de oxidação propostos para CBR (a); e CBZ (b).



A literatura indica a ocorrência de apenas um processo de oxidação para o CBZ, resultando em um pico de oxidação durante as análises voltamétricas. Neste sentido, a presença de dois picos de oxidação para o CBZ observada na Figura 20a, está relacionada com a presença de duas diferentes espécies do analito, resultado das diferentes condições de pH utilizadas para pré-concentração (pH = 4,00) e posterior medida voltamétrica (pH = 7,00), visto que o CBZ possui valor de pK_a de $\sim 4,5$ [112]. Assim, medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando o EPC em metodologia *in-situ* em diferentes valores de pH da solução de tampão B-R (Figura 22).

Figura 22 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ utilizando EPC em metodologia *in-situ* com tampão B-R em diferentes valores de pH.

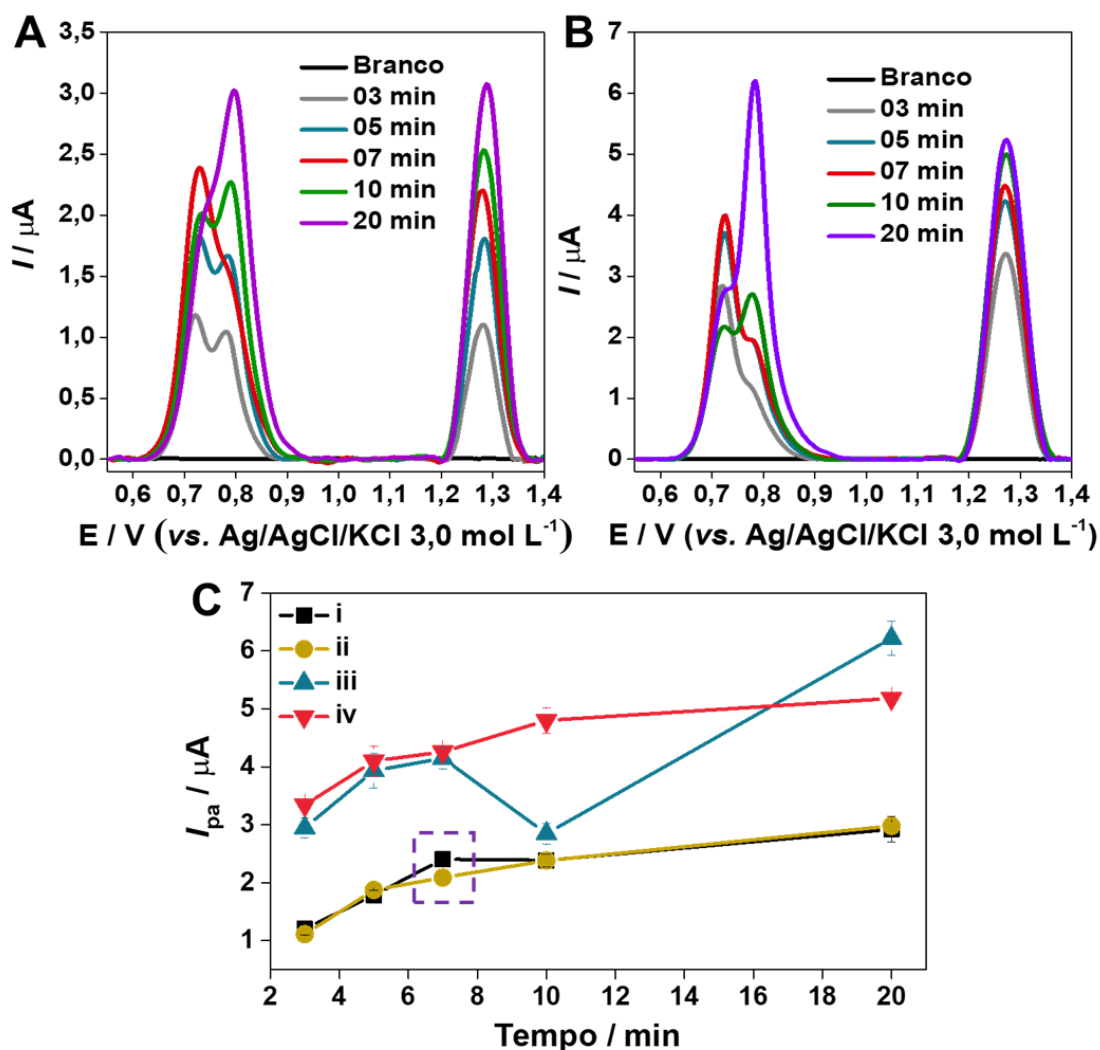


Os resultados expressos na Figura 22 mostram que ao avaliar o CBZ em $\text{pH} = 2,00$, apenas um pico de oxidação é gerado, enquanto em $\text{pH } 4,00$ e $7,00$ dois picos são observados, corroborando a presença de moléculas de CBZ em sua forma protonada e neutra em valores de pH próximos e acima do pK_a do pesticida. Assim, para continuidade nos estudos, foram monitorados todos os sinais de oxidação observados.

4.2.3. Curvas de saturação

As análises (*ex-situ*) para construção das curvas de saturação (Figura 23) foram realizadas em dois níveis de concentração dos analitos e diferentes tempos de acumulação dos analitos na superfície do eletrodo antes das análises voltamétricas como descrito na seção 3.5.2.

Figura 23 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença do nível 1 de concentração ($100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR + $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ) (a); e nível 2 ($200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR + $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ) (b), utilizando diferentes tempos de acumulação em metodologia *ex-situ*. (c) Gráfico da variação na intensidade de corrente em função da presença de $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ (i), $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR (ii), $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ (iii) e $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR (iv), utilizando diferentes tempos de acumulação.



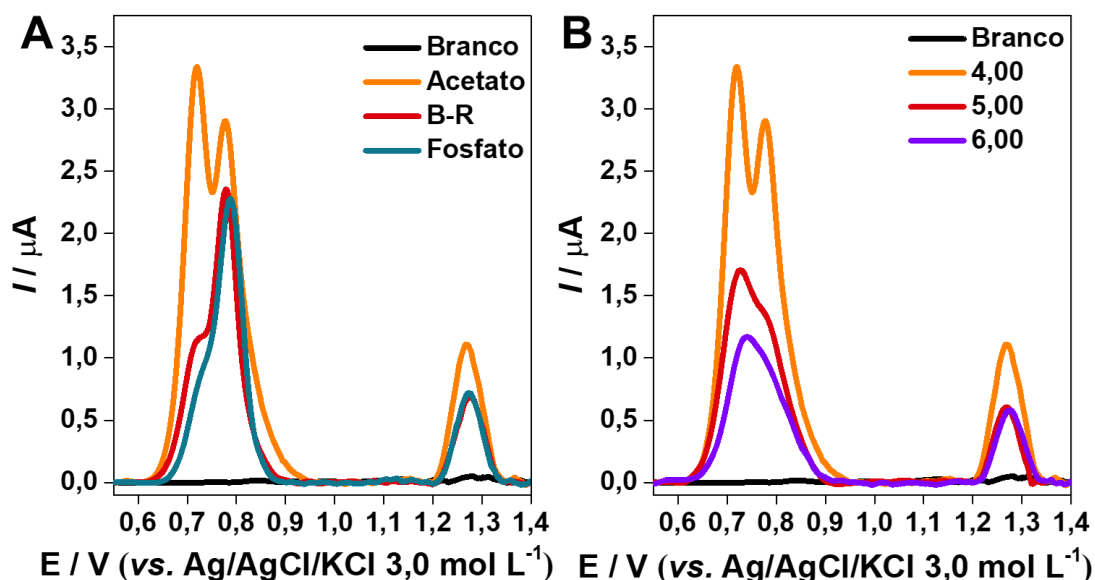
Através da análise da Figura 23 nota-se que para tempos de acumulação superiores a 7 minutos, aumentos pouco significativos são observados nas intensidades de corrente, de ambos os analitos, nas diferentes concentrações avaliadas. Tal efeito, pode ser explicado por uma possível saturação dos sítios ativos presentes na superfície do eletrodo, ou pelo estabelecimento de uma condição de equilíbrio entre a dessorção e adsorção dos analitos na superfície do MOB/E [29]. Além disso, sinais analíticos bem definidos puderam ser obtidos com o nível 1 de concentração. Desta forma, optou-se pela utilização de

7 minutos e do nível 1 de concentração dos analitos para continuidade nas otimizações, objetivando a realização de análises rápidas e o emprego de uma menor quantidade de reagentes no processo.

4.2.4. Estudo da composição das células eletroquímicas

Em metodologia *ex-situ* faz-se necessária a avaliação das composições eletrolíticas tanto da célula eletroquímica em que ocorre a etapa de acumulação quanto da qual a varredura voltamétrica é realizada. O eletrólito suporte da célula de pré-concentração foi avaliado entre as soluções tampão B-R, acetato e fosfato, sendo o valor de pH = 4,00 em todas as soluções. Na Figura 24a é possível observar que intensidades de corrente superiores, para ambos os analitos, são observadas quando utilizado tampão acetato.

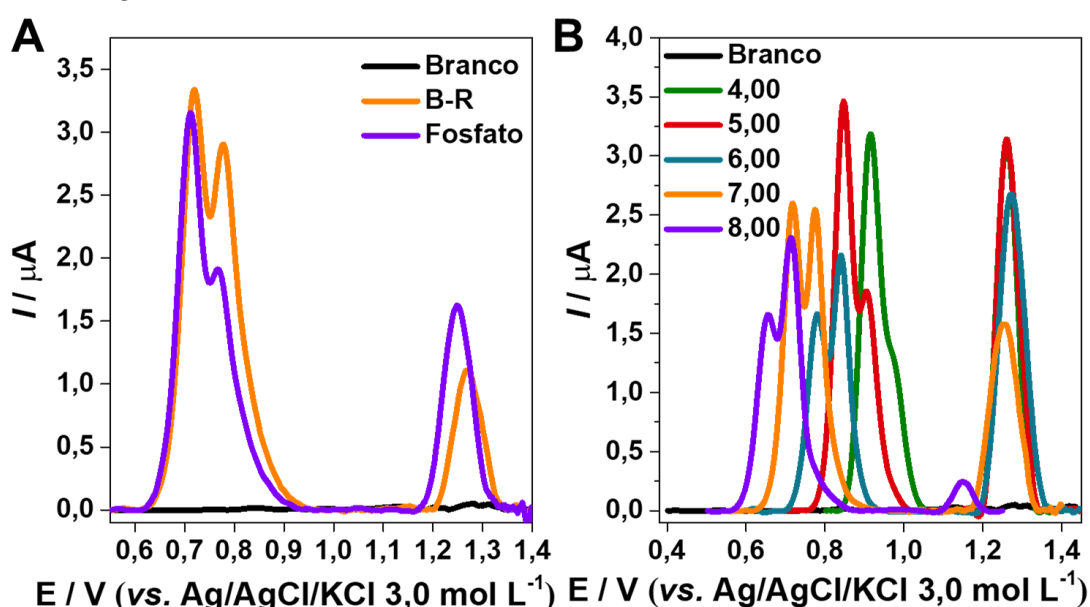
Figura 24 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR + $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ em diferentes eletrólitos (a); e em diferentes valores de pH para tampão acetato (b); em metodologia *ex-situ*.



O pH da solução tampão acetato foi variado no intervalo entre 4,00–6,00 e os resultados observados na Figura 24b mostram que em condição de pH = 4,00, maiores intensidades de corrente foram obtidas, para CBZ e CBR, sendo este o selecionado como meio de pré-concentração.

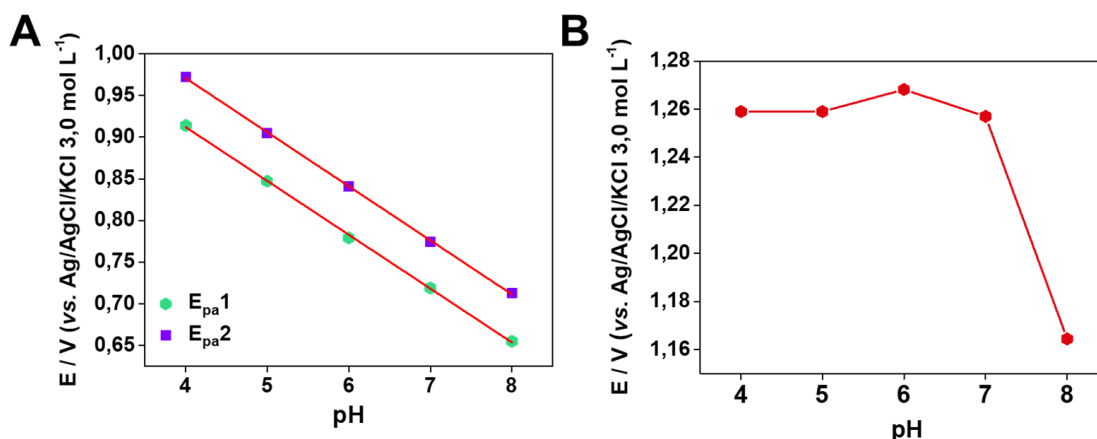
O meio de varredura voltamétrica foi avaliado entre tampão B-R e fosfato, ambos em $\text{pH} = 7,00$. A Figura 25a mostra que em tampão fosfato, o CBR apresentou maior intensidade de corrente e um leve deslocamento do pico de oxidação para valor de potencial menos positivo, enquanto o CBZ teve a intensidade do pico 1 mantida, sendo então estudada a solução de tampão fosfato na faixa de pH entre 4,00–8,00.

Figura 25 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR + $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ em diferentes eletrólitos (a); e em diferentes valores de pH para tampão fosfato (b); em metodologia *ex-situ*.



A Figura 25b mostra que com o aumento do pH ocorre também deslocamento dos picos de oxidação do CBZ para valores de potencial menos positivos, efeito este que não ocorre para o CBR, sendo o $\text{pH } 5,00$, responsável por garantir intensidades de corrente superiores para ambos os analitos. A redução brusca no pico de oxidação do CBR quando em $\text{pH} = 8,00$, pode estar associada à reação de hidrólise sofrida pelo analito nesta condição de análise [73]. A literatura relata que em meio alcalino, o carbaril é hidrolisado na ligação do grupo éster, tendo como produtos desta reação o 1-naftol e o ácido metilcarbâmico [113,114]. A Figura 26 apresenta as variações dos potenciais de oxidação dos analitos em função do pH .

Figura 26 – Gráficos da variação do potencial de oxidação em função da variação do pH para CBZ (a); e CBR (b).



A equação de Nernst (Equação 5) pode ser usada para descrever a relação entre o potencial elétrico de uma célula eletroquímica em função da concentração dos íons envolvidos e do pH do meio, quando quantidades iguais de prótons e elétrons são transferidas na reação [49].

$$E = E^0 - \left(\frac{RT}{nF} \right) \times \log \frac{[produtos]}{[reagentes][H^+]^n} \quad \text{Equação 5}$$

E = Potencial elétrico da célula (V);

E^0 = Potencial elétrico padrão da célula (V);

R = Constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T = Temperatura (K);

F = Constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$);

n = Número de elétrons transferidos na reação;

Q = Relação entre as concentrações dos íons na solução; e

$[H^+]$ = Concentração de íons H^+ no meio (mol L^{-1}).

Quando no equilíbrio, as reações no ânodo e no cátodo ocorrem em velocidades iguais, fazendo com que E^0 seja igual a zero. Além disso, a variação do pH da solução afeta diretamente a concentração de íons H^+ presentes na solução e, assim, afeta o potencial elétrico da célula [49]. Portanto, em uma reação onde ocorre a transferência de quantidades iguais de prótons e elétrons ($n = 1$), o coeficiente de Nernst será igual a $59,2 \text{ mV } \Delta\text{pH}^{-1}$, ou seja, a diferença de potencial da reação varia em $59,2 \text{ mV}$ para cada unidade de variação do pH [49].

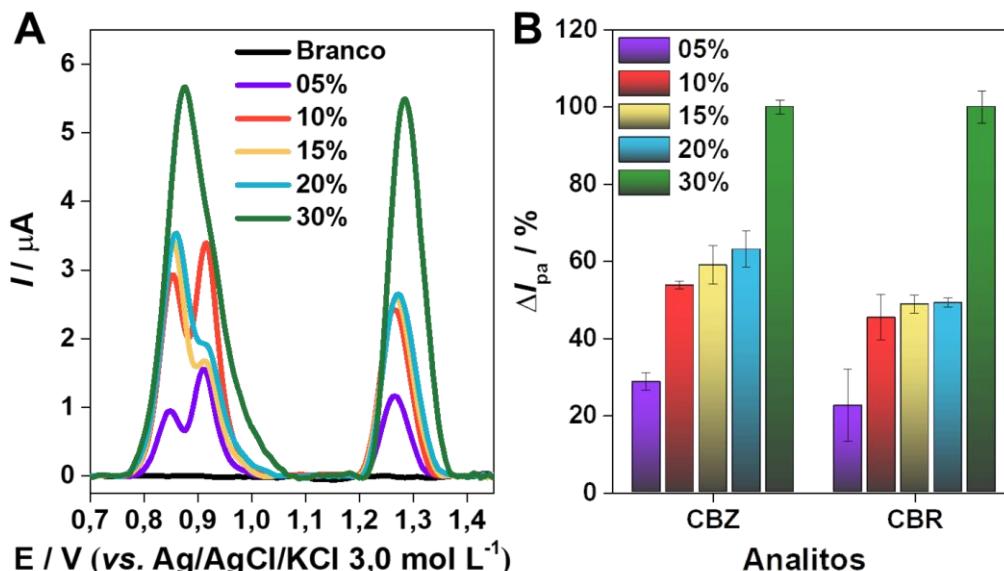
Equações de regressão linear foram obtidas para a variação dos potenciais dos picos anódicos do CBZ em função do pH (Figura 26a). As inclinações das curvas para o pico de oxidação 1 ($64,6 \text{ mV } \Delta\text{pH}^{-1}$) ($R^2 = 0,999$) e pico 2 ($64,9 \text{ mV } \Delta\text{pH}^{-1}$) ($R^2 = 0,999$), por serem próximas ao coeficiente de Nernst ($59,2 \text{ mV } \Delta\text{pH}^{-1}$), indicam que o processo de transferência eletrônica para reação do CBZ ocorre com números iguais de prótons e elétrons [29,115]. O mesmo não pode ser assumido para o processo de oxidação do CBR, pois como expresso na Figura 26b, uma linearidade não é observada para este sistema, não sendo possível, através desta análise, alguma informação sobre o processo de transferência de elétrons.

4.2.5. Composição da pasta de carbono modificada

O teor de MOB na composição do eletrodo foi avaliado no intervalo percentual entre 5–30%. Valores acima de 30% de MOB prejudicaram a homogeneidade ocasionando a diminuição da coesão da pasta do eletrodo, levando à desintegração do mesmo durante as análises realizadas. Essa avaliação foi importante para determinar a quantidade ideal de MOB a ser incorporada ao eletrodo, garantindo sua integridade e estabilidade durante o uso.

A Figura 27 mostra que o aumento no teor do modificante foi responsável pelo aumento das intensidades de corrente dos analitos. Isto indica, que o aumento da presença do MOB na composição do eletrodo, é responsável por proporcionar interações adsorptivas entre CBZ e CBR e a superfície do eletrodo.

Figura 27 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR + $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ com MOB/E em diferentes teores de modificação, em metodologia *ex-situ* (a). Intensidades relativas de corrente de pico anódico dos analitos obtidas nas diferentes composições do MOB/E (b).



É possível observar (Figura 27a) que ao empregar 30% do agente modificante na composição da pasta de carbono do eletrodo MOB/E, ocorre a sobreposição dos dois picos de oxidação do CBZ. Visto que, o objetivo principal do presente trabalho é a quantificação do nível de carbendazim total em amostras, e não a discriminação das suas diferentes espécies presentes no meio, o teor de 30% foi escolhido para dar sequência ao desenvolvimento do método. Esta condição também proporciona um aumento de aproximadamente 50% na intensidade de corrente do CBR, em comparação com a condição inicial (10%) (Figura 27b).

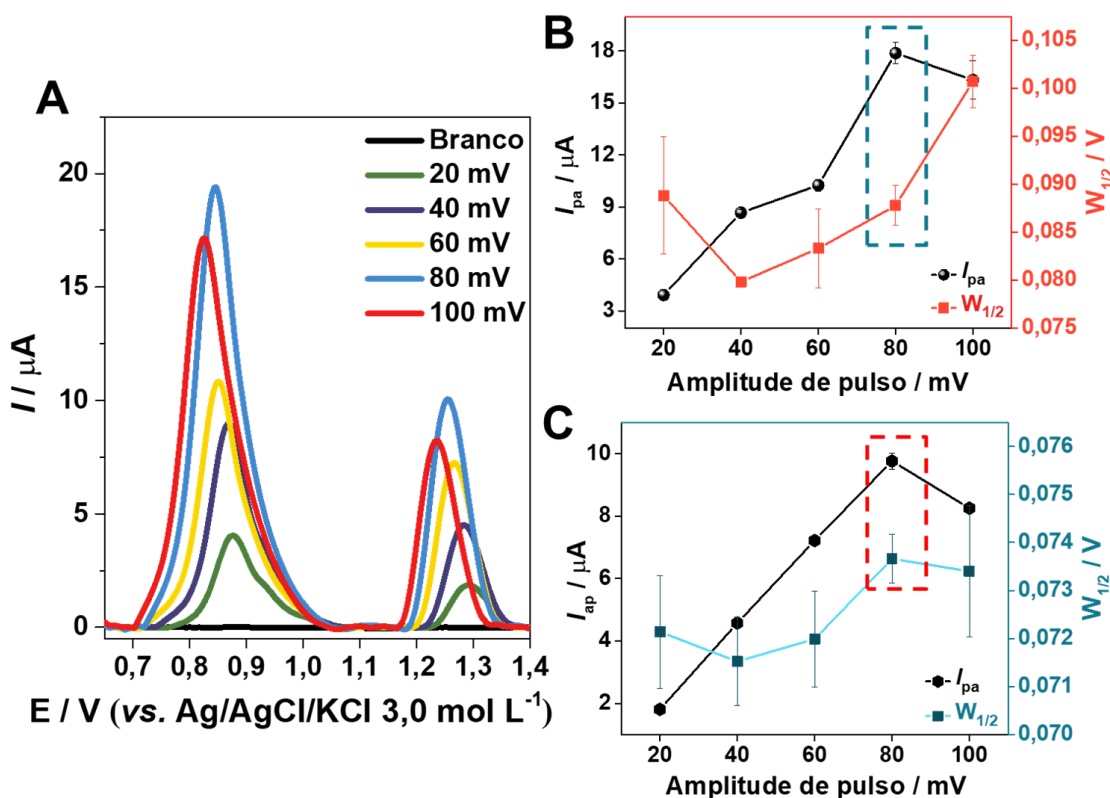
4.2.6. Avaliação dos parâmetros da técnica voltamétrica

O estudo dos parâmetros da técnica de pulso diferencial foi realizado a partir da avaliação do tempo e amplitude dos pulsos, assim como da velocidade de varredura empregada nas análises. Para tal, durante a realização dos experimentos, além das intensidades das correntes obtidas, também foram considerados os valores de largura à meia altura dos picos de oxidação ($W_{1/2}$), os quais expressam a variação na largura do sinal quando variados os parâmetros. A observação dos valores de $W_{1/2}$, deve-se principalmente, ao efeito

dos parâmetros da técnica, que potencializam não apenas a corrente faradáica (advinda do processo de oxidação/redução dos analitos), mas também a corrente (capacitiva) necessária para organização da dupla camada elétrica, presente na interface do eletrodo com a solução, a qual não tem relação com a concentração dos analitos e pode afetar negativamente a seletividade do método [48].

Neste sentido, a amplitude de pulso indica o tamanho dos pulsos de potencial que serão aplicados no eletrodo de trabalho. Este parâmetro, foi variado no intervalo de 20–100 mV e os resultados estão indicados na Figura 28.

Figura 28 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR + $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ (a); utilizando diferentes amplitudes de pulso em metodologia *ex-situ*. Gráfico da variação na intensidade de corrente em função de diferentes amplitudes de pulso para CBZ (b); e CBR (c).

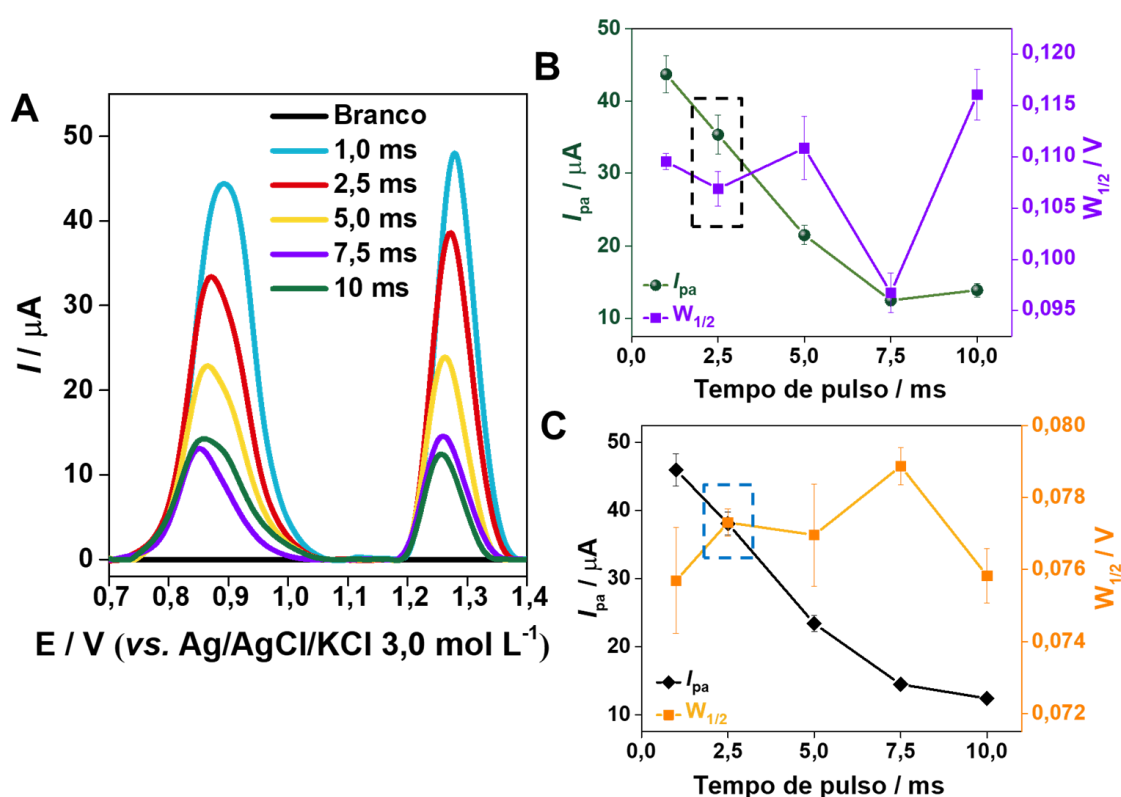


Na Figura 28a, observa-se a ocorrência de aumentos nas intensidades de corrente dos analitos acompanhados do aumento da amplitude de pulso aplicada, com máximo de corrente sendo obtido quando utilizados 80 mV. Apesar de apresentar elevações nos valores de $W_{1/2}$, quando em comparação

com o valor que vinha sendo aplicado anteriormente (40 mV), os valores de I_{pa} dobraram como ilustrado nas Figuras 28b e c. Assim, o valor de 80 mV foi escolhido para as análises seguintes.

A avaliação do tempo de pulso, determina o intervalo de tempo entre a aplicação dos pulsos de potencial no eletrodo de trabalho. Os resultados da variação na faixa entre 1,0 e 10 ms estão expressos na Figura 29.

Figura 29 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR + $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ (a) utilizando diferentes tempos de pulso em metodologia *ex-situ*. Gráfico da variação na intensidade de corrente em função de diferentes tempos de pulso para CBZ (b); e CBR (c).

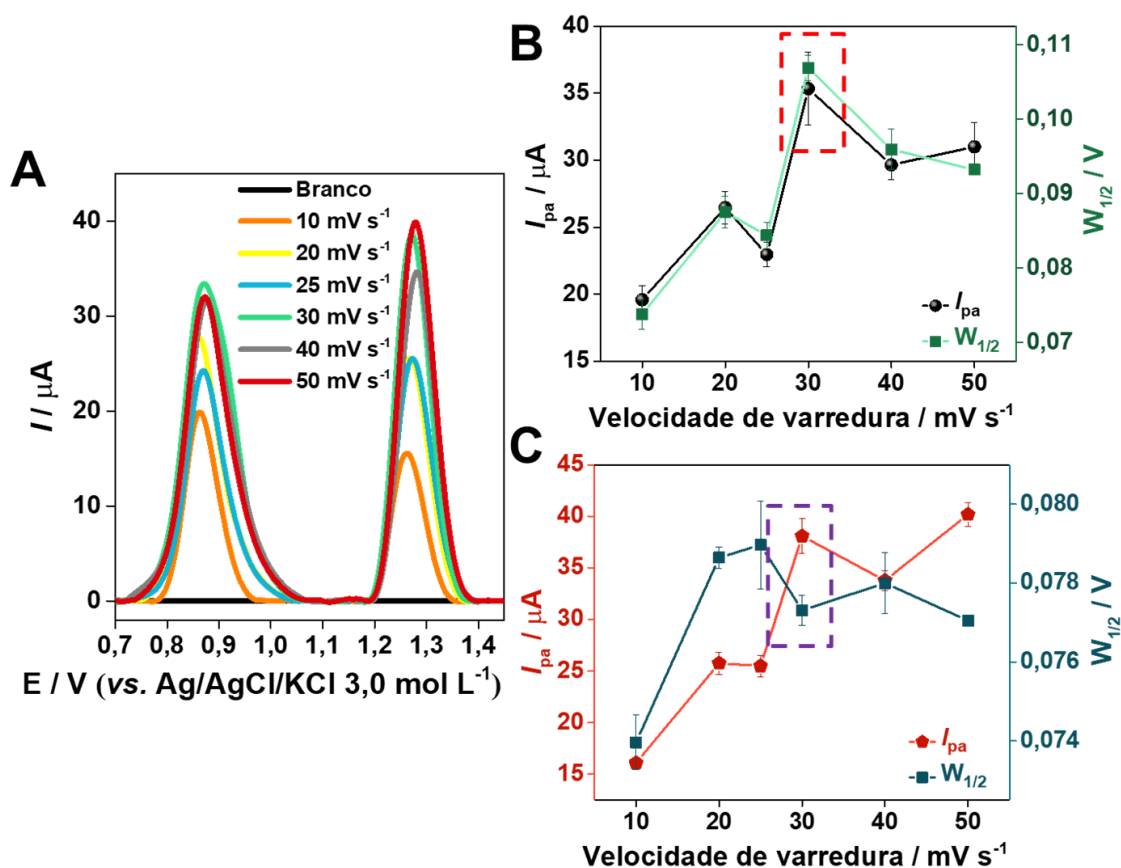


A análise da Figura 29 mostra que o aumento do tempo de pulso resulta na redução nas intensidades de corrente obtidas para os analitos. Quando aplicado o tempo de 1,0 ms, ocorre o aumento na intensidade de corrente para ambos os analitos, mas gera o alargamento do sinal analítico do CBZ. No entanto, uma condição com valores de intensidades de corrente, largura de pico à meia altura e desvios padrões satisfatórios é alcançada em 2,5 ms. Além disso, quando comparado com o $W_{1/2}$ observado para CBZ na condição anterior à otimização (10 ms), um valor menor é encontrado e a I_{pa} aumenta mais que o

dobro. Para o CBR, uma variação semelhante à que ocorre para o CBZ é notada, enquanto menores valores de desvio padrão são observados para o $W_{1/2}$, em comparação à aplicação de 10 ms. Assim, 2,5 ms foi o tempo de pulso selecionado para continuidade nas análises.

A velocidade de varredura é um parâmetro que representa a taxa de variação do potencial aplicado em relação ao tempo. Os dados obtidos estão indicados na Figura 30.

Figura 30 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na ausência (branco) e presença de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR + $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ (a) utilizando diferentes velocidades de varredura em metodologia *ex-situ*. Gráfico da variação na intensidade de corrente em função de diferentes velocidades de varredura para CBZ (b); e CBR (c).



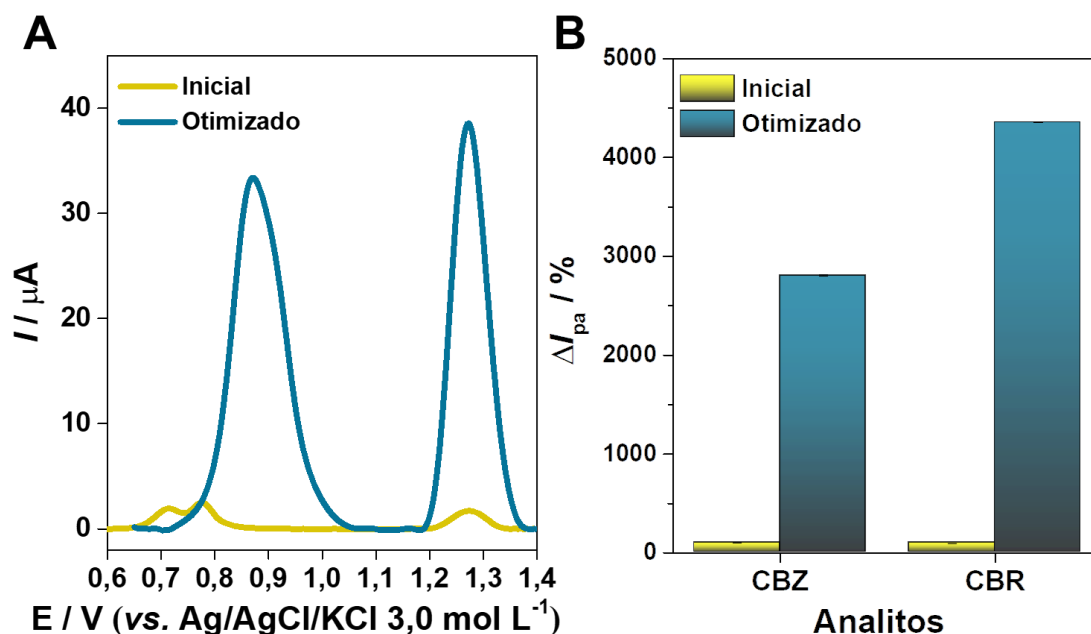
Através da Figura 30 nota-se, que resultados satisfatórios para intensidade de corrente, largura de pico à meia altura e desvios padrões, são obtidos quando mantida a velocidade de varredura em 30 mV s^{-1} , condição que vinha sendo utilizada ao longo do desenvolvimento do método. A Tabela 5 apresenta um resumo dos parâmetros de análise otimizados.

Tabela 5 – Parâmetros iniciais, variações realizadas e condições otimizadas de análise obtidas para o método.

Parâmetro	Condição inicial	Variação	Condição otimizada
Tempo de acumulação / min	03	03–20	07
Eletrólito de acumulação / tampão	B-R	B-R, acetato e fosfato	Acetato
pH de acumulação	4,00	4,00–6,00	4,00
Eletrólito de medida / tampão	B-R	B-R e fosfato	Fosfato
pH de medida	7,00	4,00–8,00	5,00
Teor de modificador / %	10	5,0–30	30
Amplitude de pulso / mV	40	20–100	80
Tempo de pulso / ms	10	1,0–10	2,5
Velocidade de varredura / mV s ⁻¹	30	10–50	30

A Figura 31 apresenta os resultados obtidos para a análise dos analitos sob condições não otimizadas (inicial) e após a otimização dos parâmetros de análise (otimizado).

Figura 31 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para CBZ e CBR sob condições de análise iniciais e otimizadas (a). Intensidades relativas de corrente de pico anódico dos analitos obtidas sob condições de análise iniciais e otimizadas (b).

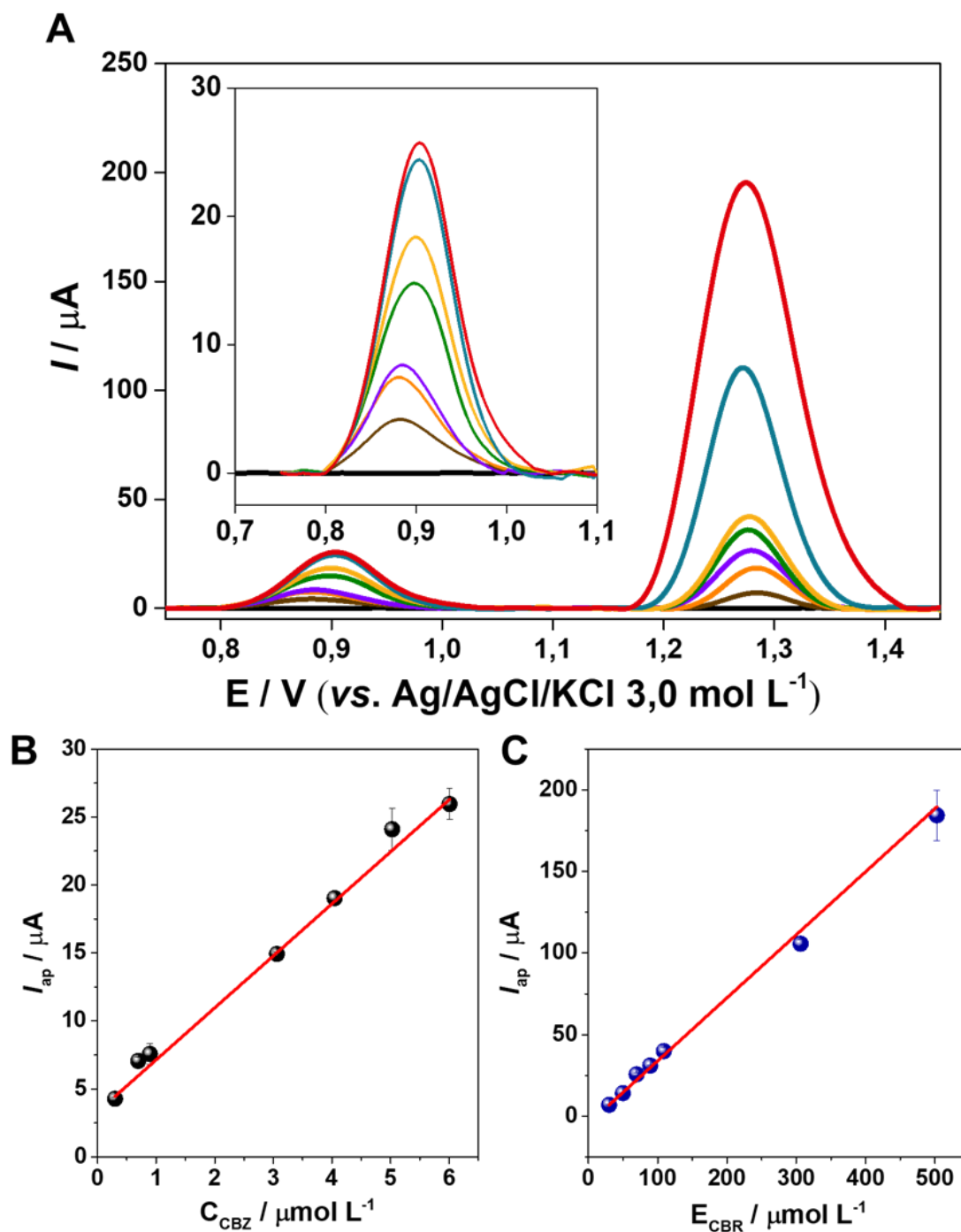


Os dados indicam que a etapa de otimização foi responsável por aumentar as correntes de pico anódico observadas para CBZ e CBR em aproximadamente 30 e 45 vezes, respectivamente, justificando a importância dessas análises para o incremento da detectabilidade dos analitos por meio do método desenvolvido.

4.2.7. Curva analítica

Uma curva analítica (Figura 32a) foi obtida na presença de diferentes concentrações de CBZ e CBR, sendo realizados aumentos consecutivos e simultâneos nas concentrações dos analitos presentes na célula de acumulação e as variações nas intensidades de corrente dos analitos foram monitoradas.

Figura 32 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos sob condições de análise otimizadas na presença de diferentes concentrações de CBZ e CBR (a). **Inserido:** Ampliação dos voltamogramas obtidos para o CBZ. Intensidades de corrente de pico anódico em função da concentração do CBZ (b); e do CBR (c).



Um comportamento linear (Figura 32b) foi observado para CBZ na faixa de concentração entre 0,29–6,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e com equação de regressão linear $I_{\text{ap}} (\mu\text{A}) = 3,32 + 3,82 C_{\text{CBZ}} (\mu\text{mol L}^{-1})$. Para o CBR, uma faixa linear (Figura 32c) foi obtida (29,9–502 $\mu\text{mol L}^{-1}$) com equação de regressão linear $I_{\text{ap}} (\mu\text{A}) = -4,72 + 0,39 C_{\text{CBR}} (\mu\text{mol L}^{-1})$. Os valores observados para limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) e coeficiente de correlação linear (R^2) estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6 – Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) e coeficiente de correlação linear (R^2) obtidos para CBZ e CBR utilizando o MOB/E.

Analito	LD / $\mu\text{mol L}^{-1}$	LQ / $\mu\text{mol L}^{-1}$	R^2
CBZ	0,08	0,25	0,9948
CBR	1,28	4,28	0,9949

As figuras de mérito estão listadas na Tabela 7 de forma comparativa com outros artigos da literatura que apresentam detecção simultânea de CBZ e/ou CBR com outros pesticidas.

Tabela 7 – Figuras de mérito de eletrodos desenvolvidos para determinação simultânea de pesticidas.

Eletrodo	Analitos	FL / $\mu\text{mol L}^{-1}$	LD / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Ref.
MnO ₂ -GNPs/SPCE	CBR	1,0–30	0,30	[116]
	FNB	5,0–80	1,40	
	CBS	50,0–400	15,15	
ZnFe ₂ O ₄ /SWCNTs/GCE	CBZ	0,50–100	0,09	[117]
	TBZ	0,50–100	0,05	
BDD	CBZ	4,97–56,65	1,49	[86]
	CBR	6,8–80	2,09	
BDD	CBZ	4,95–69,0	1,6	[118]
	FNP	4,95–36,7	4,1	
MOB/E	CBZ	0,29–6,00	0,08	*
	CBR	29,9–502	1,28	

FL: Faixa linear; **LD:** Limite de detecção; **MnO₂-GNPs/SPCE:** Eletrodo de carbono serigrafado (SPCE) modificado com nanopartículas de dióxido de manganês (MnO₂) e nanoplaquetas de grafeno (GNPs); **ZnFe₂O₄/SWCNTs/GCE:** Eletrodo de carbono vítreo (GCE) modificado com nanohíbrido de ferrita de zinco (ZnFe₂O₄) e nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs); **BDD:** Eletrodo de diamante dopado com boro; ***MOB/E:** Presente trabalho; **CBR:** Carbaril; **FNB:** Fenobucarb; **CBS:** Carbosulfan; **CBZ:** Carbendazim; **TBZ:** Tiabendazol; **FNP:** Fenamifós.

Kunpatee *et al.* [116] realizaram a modificação de um eletrodo impresso utilizando nanopartículas de dióxido de manganês (MnO₂) e nanoplaquetas de grafeno (GNPs) com o objetivo de determinar os pesticidas carbaril, fenobucarb e carbosulfan. Apesar do método desenvolvido permitir a detecção simultânea dos três pesticidas, a obtenção do modificante envolveu várias etapas e exigiu um tempo considerável para ser concluído. Além disso, foi necessária a realização de uma etapa de hidrólise alcalina dos analitos antes da análise, tornando o método exaustivo e complexo para a condução das análises. Essas características do método podem representar um desafio na sua aplicação prática, devido ao tempo e esforço necessários para preparar o eletrodo modificado e realização das análises.

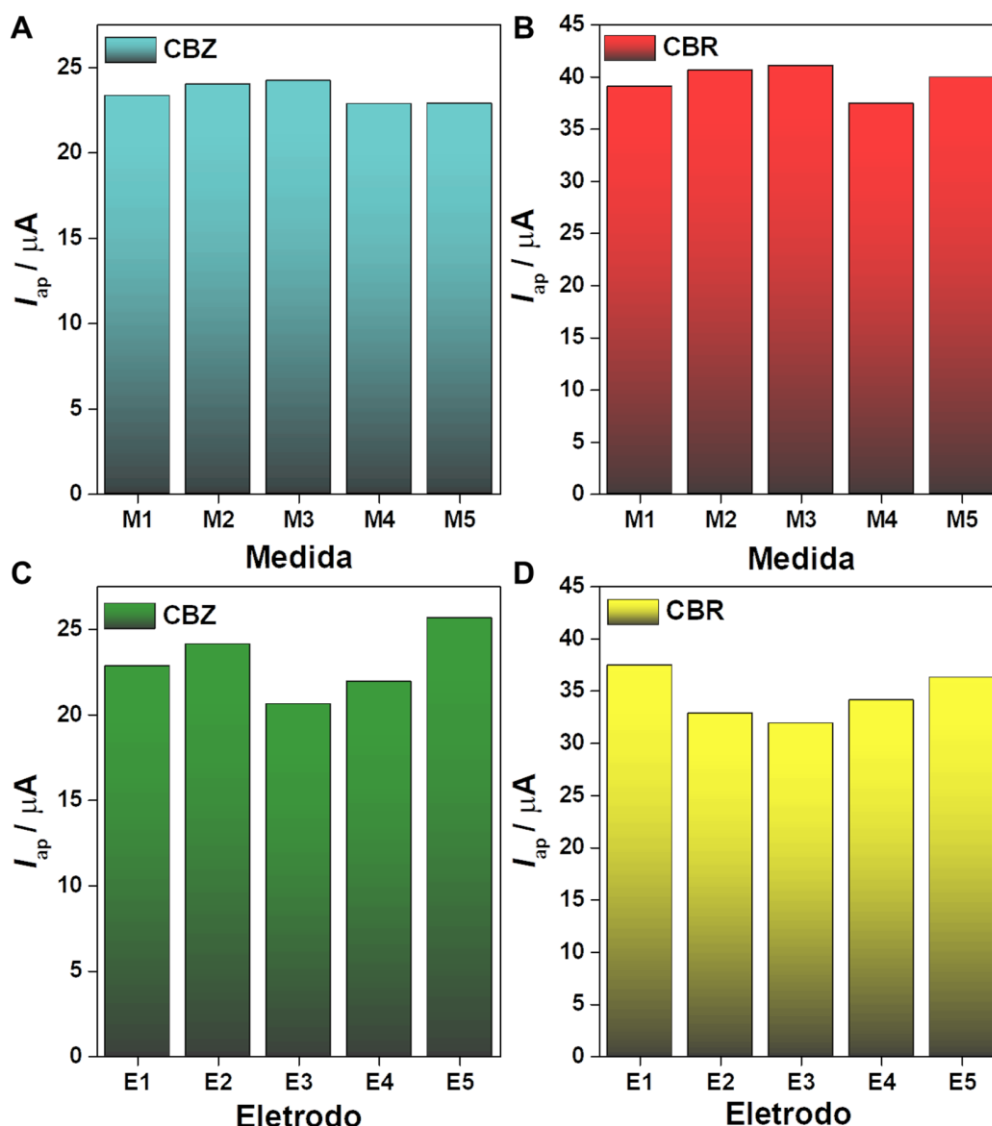
Dong *et al.* [117] desenvolveram um eletrodo de carbono vítreo modificado com um nanohíbrido composto de ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) e nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs) e o utilizaram para a determinação simultânea de carbendazim e tiabendazol. No entanto, assim como no método descrito por Kunpatee *et al.* [116], o processo de obtenção dos modificantes exigiu o uso de diversos reagentes e envolveu etapas longas e exaustivas. Além disso, o eletrodo de carbono vítreo utilizado é conhecido por ter um alto custo, o que pode tornar o processo de análise ainda mais dispendioso. Assim, representando empecilhos, se considerado o tempo e recursos necessários para a preparação do eletrodo modificado e a complexidade do processo analítico.

Os resultados apresentados na Tabela 7 evidenciam o desempenho superior do eletrodo desenvolvido neste estudo, devido ao seu processo de preparação simplificado em comparação com eletrodos modificados que requerem múltiplas etapas e diferentes espécies em sua composição. Além disso, destaca-se o baixo custo associado ao eletrodo desenvolvido quando comparado aos eletrodos comerciais de carbono vítreo e diamante dopado com boro.

4.2.8. Estudo da repetibilidade e reprodutibilidade do método

Os estudos da repetibilidade e reprodutibilidade do método foram realizados sob condições otimizadas de análise e na presença de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR + $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ em metodologia *ex-situ*. Para avaliação da repetibilidade, foram realizadas cinco medidas voltamétricas (Figura 33a e b) utilizando um único eletrodo e valores de desvio padrão relativo iguais a 2,7% e 3,6% foram obtidos para os sinais analíticos do CBZ e CBR, respectivamente.

Figura 33 – Intensidades de corrente obtidas para as análises de repetibilidade do sinal analítico do CBZ (a); e do CBR (b); e da reprodutibilidade no sinal analítico do CBZ (c); e do CBR (d).



Na avaliação da reprodutibilidade (Figura 33c e d) foi realizada uma medida voltamétrica com cada eletrodo, utilizando cinco eletrodos preparados em dias diferentes (0, 44, 90, 107 e 120 dias), onde desvios padrões relativos de 5,4% e 5,0% foram obtidos para CBZ e CBR, respectivamente. Tais valores, indicam excelente repetibilidade e reprodutibilidade do sensor desenvolvido, mesmo após 120 dias de preparo do eletrodo, corroborando a aplicabilidade analítica do método.

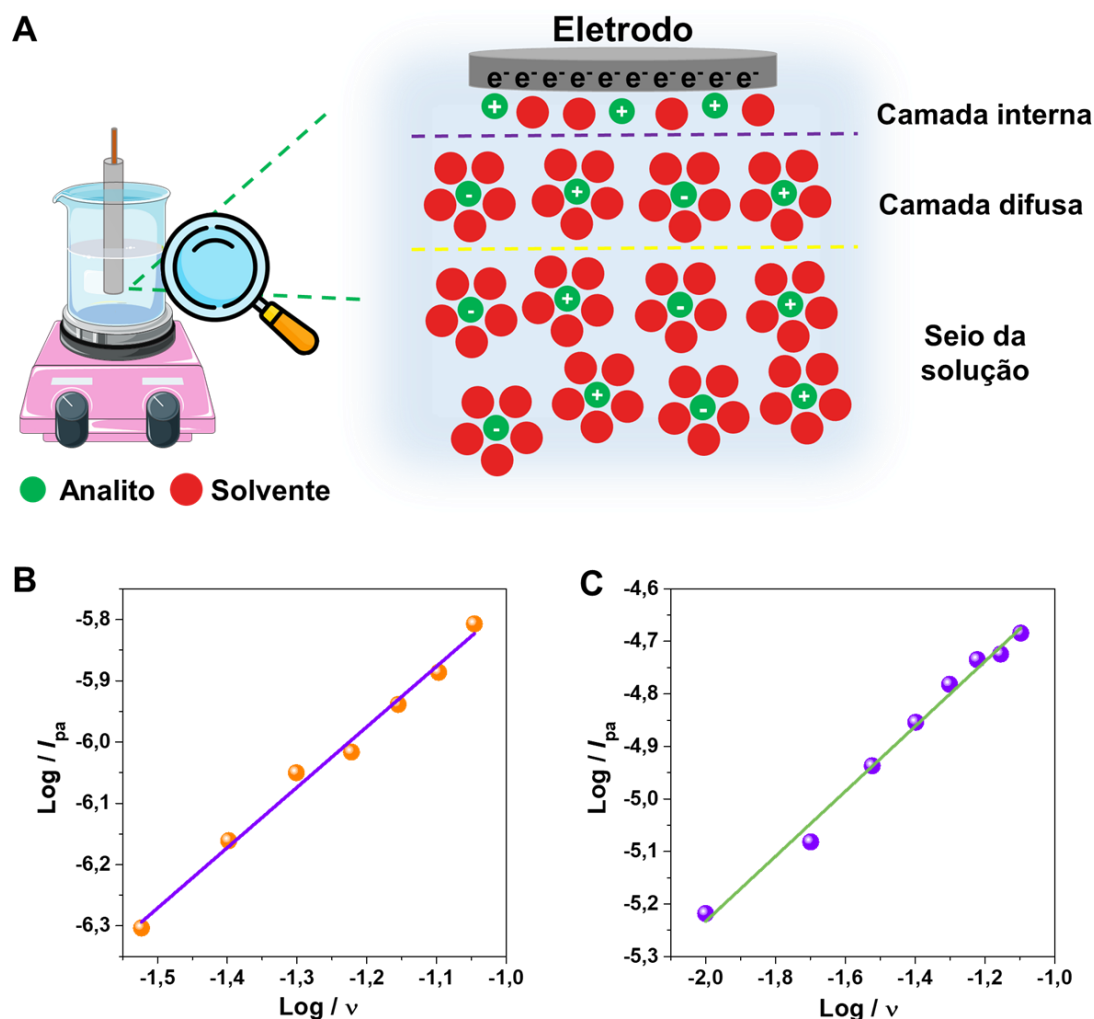
4.2.9. Estudo dos processos interfaciais

A interface eletrodo-solução é a região na qual ocorrem os processos eletroquímicos, resultando em corrente elétrica. Dependente da carga elétrica presente na superfície do eletrodo que está em contato com o eletrólito suporte, há a reorganização das cargas na camada de solução próxima a essa superfície (interface), para que seja alcançada a neutralidade elétrica. Esta dupla camada elétrica formada é muito compacta, fazendo com que as moléculas do solvente não tenham mobilidade e estejam diretamente adsorvidas na superfície do eletrodo, formando uma região conhecida como camada interna. Imediatamente à esta, surge a camada externa ou difusa, na qual encontram-se os analitos solvatados pelas moléculas do solvente, apresentando um grau de maior mobilidade e sofrendo atração do eletrodo pelas interações geradas à longo alcance. E então, têm-se o seio da solução onde as espécies eletroativas não interagem com o eletrodo de trabalho [46,111]. Este sistema conhecido como dupla camada elétrica está representado na Figura 34a.

O processo de transferência de carga ocorre, comumente, quando o analito chega até a camada difusa, porém quando o analito consegue atingir a camada interna e substituir as moléculas do solvente, ele adsorve na superfície do eletrodo. Em ambos os casos, a corrente elétrica originada é proporcional à concentração do analito [111]. A fim de se conhecer a natureza dos processos que ocorrem na interface do MOB/E em relação ao CBZ e CBR, medidas de voltametria linear foram realizadas com os analitos sendo avaliados individualmente em metodologia *in-situ* empregando diferentes velocidades de varredura.

As Figuras 34b e c ilustram os resultados obtidos neste ensaio na forma da dependência entre o logaritmo da corrente de pico anódico (I_{pa}) em função do logaritmo da velocidade de varredura (v). Esta relação permite identificar o tipo de processo interfacial através do coeficiente angular observado nas relações lineares, onde, um valor de coeficiente igual à 1,00 indica a ocorrência de processo **adsortivo**, enquanto igual à 0,50 corrobora um processo **difusional**. Valores intermediários indicam a existência de processos mistos [119,120].

Figura 34 – Representação da estrutura da dupla camada elétrica (a) adaptada de [46]. Dependência do logaritmo da corrente de pico anódico (I_{pa}) em função do logaritmo da velocidade de varredura (v) para CBZ (b); e CBR (c).



A regressão linear presente na Figura 34b ($R^2 = 0,990$), apresenta valor de coeficiente angular igual à 0,99. Este valor obtido, indica que o processo de oxidação do CBZ na superfície do MOB/E é majoritariamente controlado por **adsorção**. Para o CBR, a curva ($R^2 = 0,990$) da Figura 34c apresenta coeficiente igual à 0,62, pontuando que a oxidação deste analito se dá através tanto de processos **difusionais** quanto **adsortivos** [119].

Os resultados obtidos por meio deste ensaio auxiliam na compreensão da razão pela qual o CBR apresenta um limite de detecção 16 vezes superior ao CBZ e da utilização de uma concentração de CBR 20 vezes maior que a de CBZ durante a etapa de otimização dos parâmetros. Devido à utilização de metodologia *ex-situ* para o desenvolvimento do método analítico, a adsorção do

CBZ na superfície do eletrodo ocorre mais efetivamente, resultando na obtenção de sinais analíticos bem definidos em concentrações menores que as utilizadas para o CBR, que por depender também da difusão do analito no meio, se torna limitado pelo analito que consegue chegar à sua superfície através da adsorção.

4.2.10. Estudo da seletividade do método

A seletividade do sensor desenvolvido ao CBZ ($6,00 \mu\text{mol L}^{-1}$) e ao CBR ($30,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) foi avaliada na presença de diferentes compostos orgânicos (paraquate, 2,4-D, pirimicarbe, bentazona, atrazina e ametrina) e inorgânicos (NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, KCl e MgSO_4) e em três diferentes níveis de concentração (1 = $3,0 \mu\text{mol L}^{-1}$; 2 = $30,0 \mu\text{mol L}^{-1}$; 3 = $300 \mu\text{mol L}^{-1}$). Os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Recuperações obtidas para o pico de oxidação de $6,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ de carbendazim (CBZ) e $30,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de carbaril (CBR) na presença de diferentes níveis de espécies orgânicas e inorgânicas.

Concomitante	Nível	CBZ / %	CBR / %
2,4-D	1	102,32±4,16	102,06±3,24
	2	103,16±1,13	89,52±5,39
	3	95,72±4,59	30,87±8,07
Ametrina	1	96,73±3,33	96,49±3,97
	2	103,51±3,70	99,96±4,61
	3	98,87±5,48	62,20±3,32
Atrazina	1	108,26±1,64	96,46±5,23
	2	98,31±7,51	90,12±5,08
	3	90,70±4,49	91,32±2,15
Bentazona	1	98,17±2,69	107,59±2,76
	2	105,36±0,37	91,28±6,34
Paraquate	1	98,38±3,09	83,92±2,77
	2	94,97±1,32	88,08±2,14
	3	66,05±2,07	64,56±2,27

Pirimicarbe	1	100,11±6,11	94,77±7,84
	2	96,46±5,97	92,79±3,33
	3	67,76±6,09	41,03±3,68
Ca(CH ₃ COO) ₂	1	91,32±4,42	96,05±3,56
	2	92,78±3,50	97,15±3,07
	3	96,27±5,31	101,23±2,74
KCl	1	97,77±3,67	90,79±6,42
	2	99,37±1,91	101,72±6,04
	3	102,70±6,13	99,20±2,37
MgSO ₄	1	100,16±1,82	89,09±5,25
	2	103,82±5,62	91,55±8,73
	3	101,50±3,89	82,72±4,67
NaNO ₃	1	101,77±4,36	94,99±5,28
	2	99,20±4,54	90,29±7,74
	3	101,33±5,49	91,48±4,21

Os resultados demonstram que não foram observadas interferências significativas das espécies orgânicas nos níveis 1 e 2 de concentração, porém, foram detectadas somente no nível 3, que representa uma concentração da espécie 50 vezes maior em relação à concentração de CBZ e 10 vezes maior em relação à de CBR. Em contraste, para as espécies inorgânicas, não foram encontradas interferências significativas em nenhum dos três níveis estudados, o que indica a seletividade do método desenvolvido para os analitos avaliados.

4.2.11. Determinação simultânea de CBZ e CBR em amostras aquosas

O sensor desenvolvido foi aplicado com sucesso na determinação simultânea de CBZ e CBR em amostras fortificadas de água da torneira (Figura 35a e b), água de rio (Figura 35c e d), água do mar (Figura 35e e f) e água mineral (Figura 35g e h) em três níveis de concentração diferentes e os resultados estão expressos na Tabela 9.

Figura 35 – Intensidades de corrente de pico anódico em função da concentração de CBZ (a) e CBR (b) em água da torneira; CBZ (c) e CBR (d) em água de rio; CBZ (e) e CBR (f) em água do mar; e CBZ (g) e CBR (h) em água mineral. As análises foram realizadas com as amostras diluídas em eletrólito suporte na proporção 1:20 (amostra:tampão acetato 4,00).

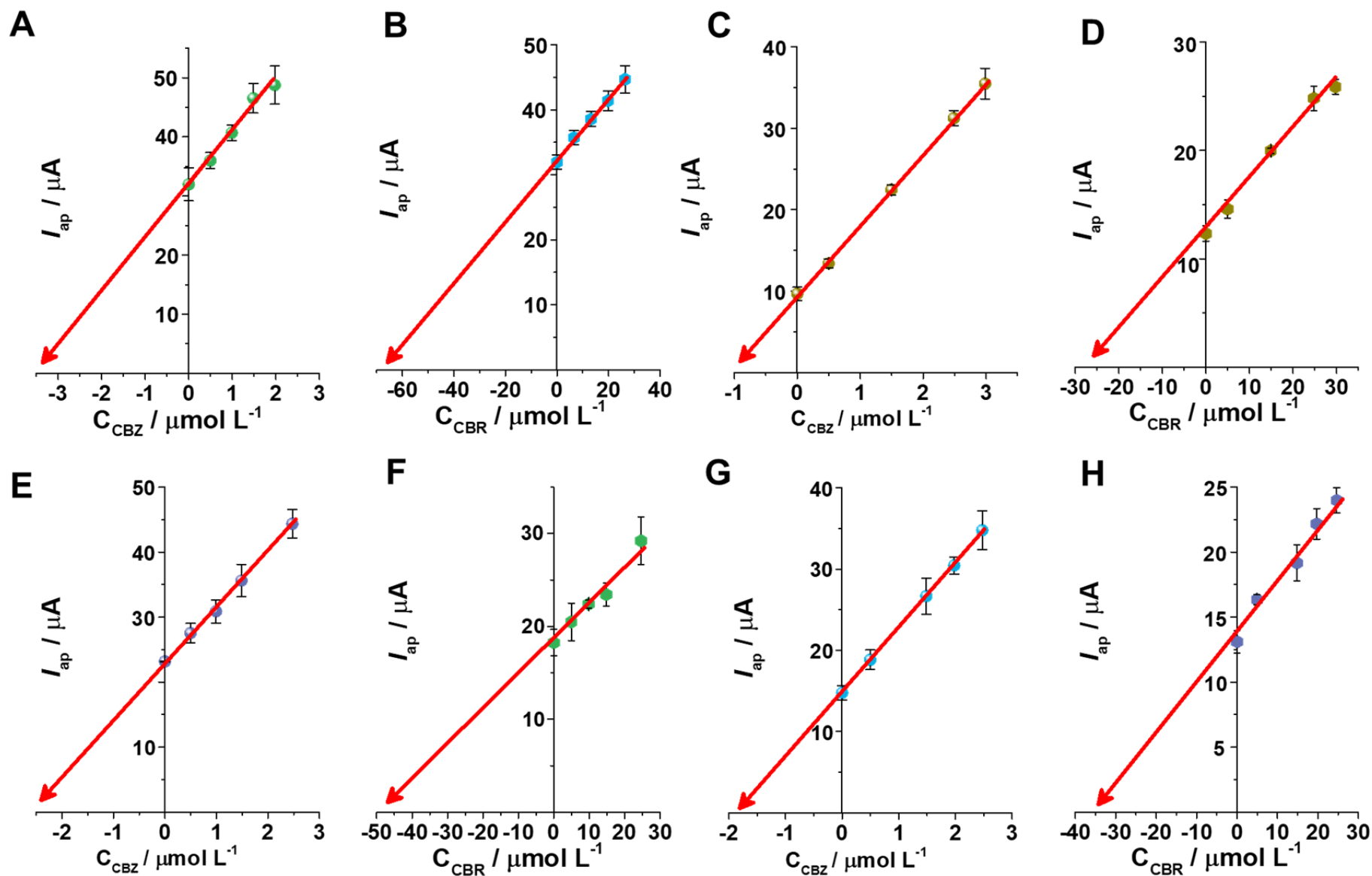


Tabela 9 – Valores de recuperação obtidos para detecção simultânea de CBZ e CBR em amostras de água (n = 3). As análises foram realizadas com as amostras diluídas em eletrólito suporte na proporção 1:20 (amostra:tampão acetato 4,00).

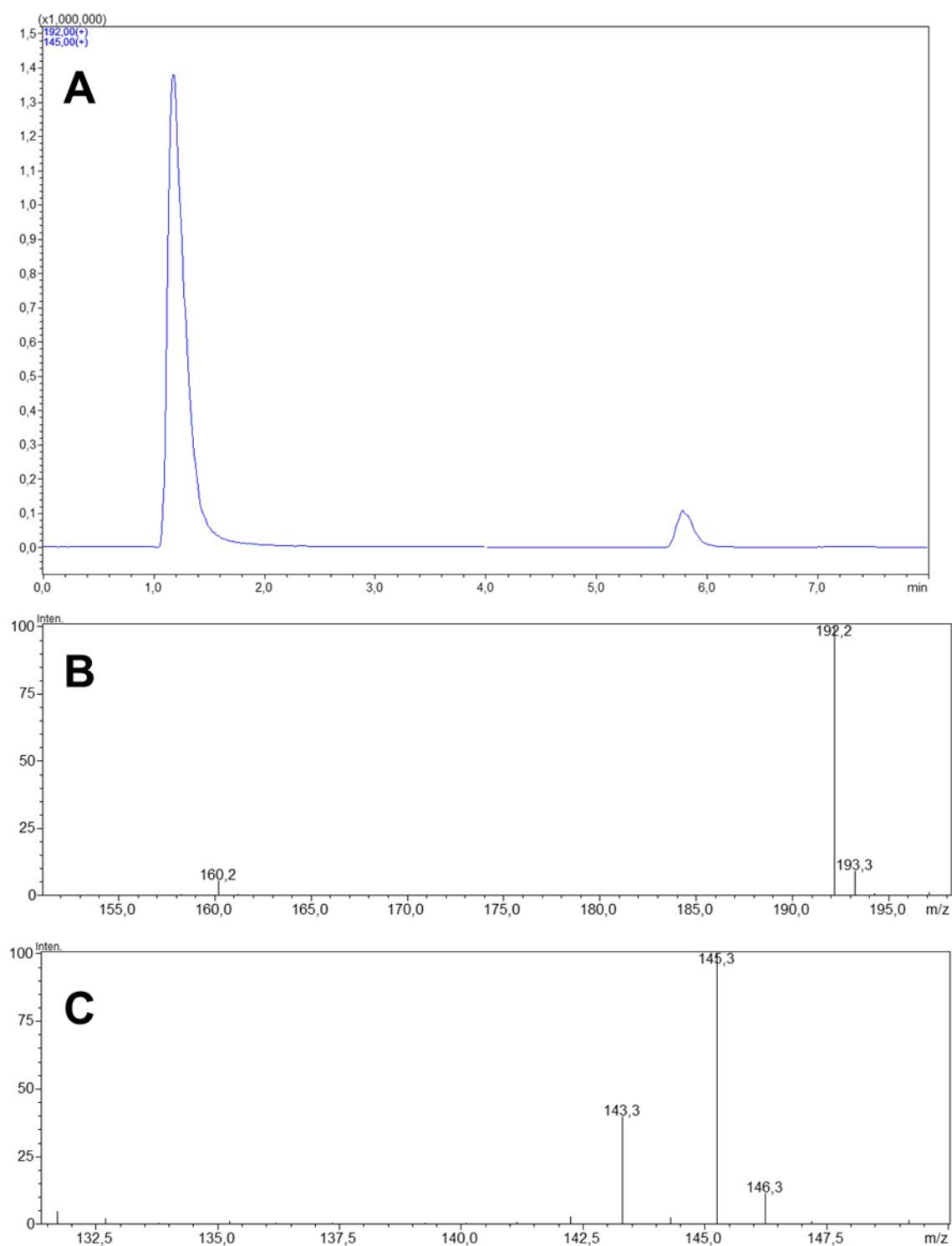
Amostra	Analito	C _{Add} / $\mu\text{mol L}^{-1}$	C _{Rec} / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Rec / %
Água do mar	CBZ	2,49	2,76	110,9±0,2
		2,98	3,18	106,6±5,3
		3,48	3,41	97,9±5,7
	CBR	44,7	46,0	102,9±7,8
		49,6	48,3	97,4±9,8
		54,6	52,1	95,5±2,0
Água mineral	CBZ	1,99	1,86	93,6±6,1
		2,48	2,38	95,8±6,4
		3,48	3,24	93,2±8,3
	CBR	39,7	34,5	86,8±6,5
		44,6	40,2	90,0±2,4
		54,5	54,6	100,1±7,3
Água de rio	CBZ	1,00	1,06	105,7±8,4
		1,50	1,49	99,9±4,3
		2,50	2,56	102,5±2,9
	CBR	29,9	28,0	93,7±5,7
		34,9	35,2	100,9±5,9
		44,8	44,4	99,1±1,2
Água da torneira	CBZ	3,48	3,42	98,4±8,7
		3,97	3,85	96,8±3,8
		4,47	4,53	101,4±3,2
	CBR	73,2	68,5	93,6±3,6
		79,8	81,1	101,6±3,1
		86,4	83,7	96,8±3,0

C_{Add} = Concentração adicionada; C_{Rec} = Concentração recuperada.

Os valores de recuperação foram obtidos por extrapolação das curvas e porcentagens de recuperação entre 86,8–110,9% foram observadas, indicando a aplicabilidade do método na determinação dos pesticidas em amostras que não necessitaram de pré-tratamento como etapas de extração ou filtração, destacando a seletividade do método aos analitos.

A cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detector arranjo de diodos e espectrômetro de massas (HPLC-DAD-MS) foi utilizada para fins comparativos. Inicialmente, foram realizadas análises na presença de 26,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ e 24,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR e na Figura 36 é possível observar o comportamento dos analitos.

Figura 36 – Cromatograma obtido na presença de $26,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ e $24,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR (a). Espectro de massas obtido na análise do CBZ (b); e CBR (c).



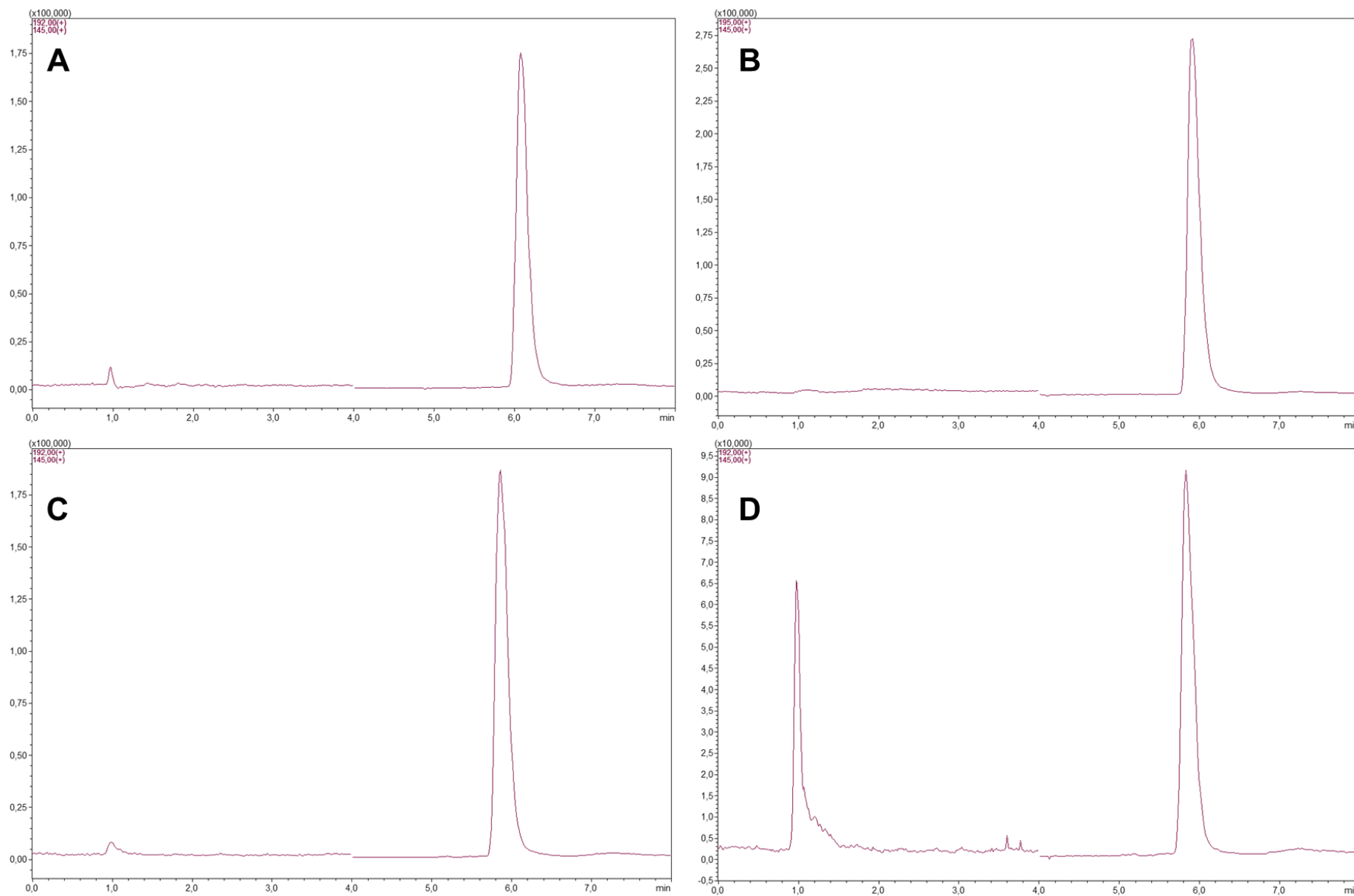
O cromatograma presente na Figura 36a, aponta a presença de dois picos cromatográficos nos tempos de retenção de 1,13 e 5,69 min. sendo atribuídos ao CBZ e CBR, respectivamente. Os espectros de massa nas Figuras 36b e c,

indicam as razões massa/carga (m/z) observadas para CBZ (192,2) e CBR (145,3), respectivamente. Após a avaliação do comportamento dos analitos, as amostras aquosas foram filtradas, fortificadas com os analitos no terceiro nível de concentração em que foram feitas as recuperações (Tabela 10) e submetidas às análises por HPLC-DAD-MS (Figura 37).

Tabela 10 – Níveis de concentração de carbendazim e carbaril nas quais as amostras de matrizes aquosas foram fortificadas para análise através de HPLC-DAD-MS.

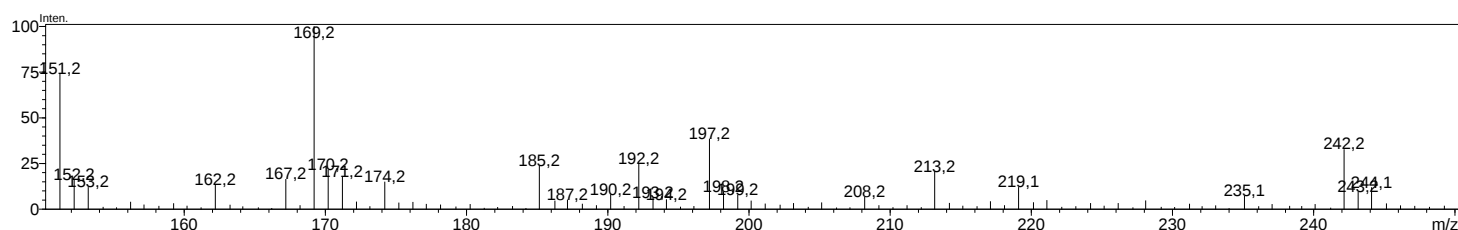
Amostra	Analito	C _{Add} / $\mu\text{mol L}^{-1}$
Água do mar	CBZ	3,48
	CBR	54,6
Água mineral	CBZ	3,48
	CBR	54,5
Água de rio	CBZ	2,50
	CBR	44,8
Água da torneira	CBZ	4,47
	CBR	86,4

Figura 37 – Cromatogramas obtidos na presença de CBZ e CBR nas amostras fortificadas de água do mar (a); da torneira (b); mineral (c); e de rio (d).



Através dos cromatogramas da Figura 37 não foi possível observar satisfatoriamente o pico referente ao CBZ em nenhuma das amostras nas concentrações avaliadas, sendo apresentado com resolução apenas o pico relacionado com a presença do CBR. A amostra de água de rio apresentou um pico em um tempo de retenção semelhante ao que ocorre a retenção do CBZ, porém o espectro de massas (Figura 38) não indica a predominância da razão m/z observada para o analito (192,2), assim como também ocorreu com as demais amostras (Apêndice P3).

Figura 38 – Espectro de massas obtido na análise do CBZ e CBR na amostra de água de rio.



Os resultados observados sugerem um grande efeito de matriz que dificulta a determinação do CBZ nestas concentrações, por este método empregando HPLC-DAD-MS. Isso é evidenciado pela detecção de vários picos mais intensos relacionados à matriz nos espectros de massas obtidos quando a amostra está presente. Além disso, é importante ressaltar que análises por HPLC-DAD-MS frequentemente requerem procedimentos laboriosos, incluindo filtragem, extração e concentração das amostras, os quais são compostos por múltiplas etapas [121–123]. Nesse contexto, os resultados reforçam a vantagem do método desenvolvido usando o MOB/E, demonstrando uma maior sensibilidade e seletividade para a determinação de CBZ e CBR nestas condições. Isso é ilustrado pelo fato de que nas análises voltamétricas não foi necessário realizar etapas como filtração, e ainda assim foi possível obter valores satisfatórios para a recuperação dos analitos.

5 CONCLUSÕES

O desenvolvimento de um sensor eletroquímico altamente eficiente, utilizando biocarvão derivado da biomassa de moringa, para a determinação simultânea dos pesticidas carbendazim e carbaril em amostras de matrizes aquosas foi realizado com êxito. O método proposto demonstrou ser altamente sensível, seletivo e confiável para a detecção precisa e simultânea desses pesticidas.

A obtenção das cascas de vagens de moringa foi realizada com sucesso, sendo possível a produção do biocarvão por meio do tratamento térmico. As propriedades físico-químicas das amostras de biomassa e biocarvão foram detalhadamente determinadas por meio das técnicas de caracterização utilizadas, o que permitiu a obtenção de informações valiosas sobre suas estruturas e composições. Eletrodos de pasta de carbono modificados com o biocarvão (MOB/E) foram desenvolvidos e caracterizados por meio de técnicas eletroquímicas, revelando suas excelentes propriedades como modificante ao aumentar a capacidade de detecção dos pesticidas.

Os parâmetros de análise foram estudados e aumentos significativos nas intensidades de corrente dos pesticidas foram observados, o que indica a importância da otimização dos parâmetros para o desempenho analítico do método. Os processos interfaciais do MOB/E foram estudados, sendo possível a compreensão dos fenômenos relacionados com a oxidação dos analitos. Os eletrodos modificados foram submetidos a análises para validação do método, onde as figuras de mérito obtidas corroboraram a aplicabilidade do eletrodo proposto na determinação dos analitos em estudo, evidenciando sua consistência e precisão nas medições.

O MOB/E foi aplicado com sucesso na determinação simultânea dos analitos em amostras aquosas. As análises de espécies concomitantes e por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detector arranjo de diodos e espectrômetro de massas demonstraram resultados superiores sendo obtidos pelo MOB/E em termos de sensibilidade e eficácia analítica. Os resultados observados representam um avanço significativo na área de análise de pesticidas em água e tem o potencial de contribuir para a segurança ambiental e a saúde pública.

6 PERSPECTIVAS DO TRABALHO

- Realizar a ativação ácida e alcalina da amostra de biocarvão;
- Aplicar os biocarvões na modificação de eletrodos; e
- Avaliar o desempenho dos eletrodos modificados com os diferentes materiais na determinação de espécies de interesse.

7 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

ARTIGOS PUBLICADOS

1. Silva, Jonatas de Oliveira S.; Granja, Honnara S.; Santos, José Felipe; Freitas, Lisiane S.; Sussuchi, Eliana M. **Biochar and hydrochar in the development and application of electrochemical devices in the sensing and degradation of target compounds: A mini-review of the recent contributions of 2020-2023.** *Journal of the Brazilian Chemical Society.* **2023**, e-20230143.
2. Freire, B. R. L.; Monteiro, Michael D. S.; Silva, Jonatas de Oliveira S.; Macedo, José Fernando; Eliana M. **Development of a modified electrode with N-doped carbon dots for electrochemical determination of 17 α -ethinylestradiol.** *Brazilian Journal of Analytical Chemistry.* **2023**.
3. Santos, José Felipe; Silva, Jonatas de Oliveira S.; Macedo, José Fernando; Santos Junior, José C.; Almeida, Wandson S.; Sussuchi, Eliana M. **Development of a selective graphene quantum dots based electrochemical sensor for the determination of estrone in different water matrices and synthetic urine.** *Electroanalysis.* **2023**, 35, e2022005.
4. Sant'Anna, Mércia V. S.; Silva, Silva, Jonatas de Oliveira S.; Gevaerd, Ava; Lima, Lucas S.; Monteiro, Michael D. S.; Carregosa, Ingrid S. C.; Wisniewski, Alberto; Marcolino-Junior, Luiz H.; Bergamini, Márcio F.; Sussuchi, Eliana M. **Selective Carbonaceous-Based (nano)Composite Sensors for Electrochemical Determination of Paraquat in Food Samples.** *Food Chemistry.* **2022**, 373, 131521.
5. Monteiro, Michael D. S.; Sant'Anna, Mércia V. S.; Santos Junior, José C.; Macedo, José F.; Alves, Anderson A. C.; Silva, Jonatas de Oliveira S.; Gimenez, Iara F.; Sussuchi, Eliana M. **Reduced Graphene Oxide-Based Sensor for 17 α -Ethinylestradiol Voltammetric Determination in Wastewater, Tablets and Synthetic Urine Samples.** *Electroanalysis.* **2022**, 34, 1422–1430.
6. Silva, Jonatas de Oliveira S.; Sant'Anna, Mércia V. S.; Gevaerd, Ava; Lima, Jéssica B. S.; Monteiro, Michael D. S.; Carvalho, Sanny W. M. M.; Sussuchi, Eliana M. **A Novel Carbon Nitride Nanosheets-based Electrochemical Sensor for Determination of Hydroxychloroquine in**

Pharmaceutical Formulation and Synthetic Urine Samples. *Electroanalysis*. **2021**, 33, 2152–2160.

7. Lima, Jéssica B. S.; Carvalho, Sanny W. M. M.; Andrade, Paula de C.; Silva, Jonatas de Oliveira S.; Santos, Ewerton; Santos, Danilo O.; Alexandre, Marcelo da R.; Sussuchi, Eliana M. **Comparative study of mesoporous silica obtained by different synthetic routes to improve the analysis of Cu(ii) in sugar cane spirit.** *Scientia plena*. **2020**, 16, 037202–1.
8. Sant’Anna, Mércia V. S.; Carvalho, Sanny W. M. M.; Gevaerd, Ava; Silva, Jonatas de Oliveira S.; Santos, Ewerton; Carregosa, Ingrid S. C.; Wisniewski, Alberto; Marcolino-Junior, Luiz H.; Bergamini, Márcio F.; Sussuchi, Eliana M. **Electrochemical sensor based on biochar and reduced graphene oxide nanocomposite for carbendazim determination.** *Talanta*, **2020**, 220, 121334.
9. Menezes, Cristiane L.; Silva, Jonatas de Oliveira S.; Shan, Andrea. Y. K. V.; Estevam, Charles S.; Melo, Acácia M. S. **Identification of catechin in ethyl acetate phase and determination of redox profile of the *Anacardium occidentale* L. through electrochemical techniques.** *Scientia Plena*, **2020**, 16, 107201–1.
10. Silva, Jonatas de Oliveira S.; Lima, Jéssica B. S.; Carvalho, Sanny W. M. M.; Sant’Anna, Mércia V. S.; Santos Junior, José C.; Farias, Ravir R.; Victor, Maurício M. **Electrode modified with 1,3-bis (4-butyl-1h-1,2,3-triazol-1-yl)propan-2-ol for electrochemical determination of Cu(ii) ions in cabbage cultivated with bordeaux syrup.** *Brazilian Journal of Analytical Chemistry*. **2019**, 6, 67–79.

MANUSCRITOS EM PREPARAÇÃO

1. Silva, Jonatas de Oliveira S.; Santos, José Felipe; Granja, Honnara S.; Wandson S. Almeida; Loeser, Thiago F. L.; Freitas, Lisiane S.; Bergamini, Márcio F.; Marcolino-Junior, Luiz H.; Sussuchi, Eliana M. **A *Moringa oleifera* biochar-based electrochemical sensor for the simultaneous determination of carbendazim and carbaryl in water matrices.** (Submetido)

2. Santos Júnior, José C.; Silva, Jonatas de Oliveira S.; Santos, José F.; Monteiro, Michael D. S.; Rodrigues, Marcelo O.; Sussuchi, Eliana M. **Nanoparticles based on carbon dots and rGO as electrochemical sensor modifier for voltammetric determination of hydroxychloroquine.** (Submetido)
3. Wandson S. Almeida; Abegão, Luis M. G.; Alves, Anderson V. S; Silva, Jonatas de Oliveira S.; Souza, Susana O.; d'Errico, Francesco; Sussuchi, Eliana M. **A novel tissue equivalent dosimeter carbon dots-based as ionizing radiation sensor.** (Submetido)
4. Alves, Anderson A. C.; Macedo, José F.; Sant'Anna, Mércia V. S.; Monteiro, Michael D. S.; Silva, Jonatas de Oliveira S.; Santos, José F.; Sussuchi, Eliana M. **Development and application of an electrochemical sensor with reduced graphene oxide and ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium acetate for determination of ciprofloxacin in synthetic urine, wastewater and pharmaceutical samples.**
5. Granja, Honnara S.; Silva, Jonatas de Oliveira S.; Sussuchi, Eliana M.; Freitas, Lisiane S. **Electrochemical sensor based on *Vitis vinifera* grape seed biochar for selective determination of fenamiphos.**

CAPÍTULOS DE LIVRO PUBLICADOS

1. Sant'Anna, Mércia V. S.; Gevaerd, Ava; Silva, Jonatas de Oliveira S.; Limas, Lucas S.; Macedo, José F.; Monteiro, Michael D. S.; Wisniewski Jr., Alberto; Bergamini, Márcio F.; Sussuchi, Eliana M. **Biocarvão Ativado e Óxido de Grafeno Reduzido Aplicados em Sensor Eletroquímico para a Determinação de Paraquate.** In: Paniagua, Cleiseano E. S. (Org.). *Trabalhos nas Áreas de Fronteira da Química 2*. 2 ed. Ponta Grossa: Atena, **2021**, 85-98.
2. Almeida, Pedro R. C.; Monteiro, Michael D. S.; Silva, Jonatas de Oliveira S.; Santos Junior, José C.; Macedo, José F.; Alves, Anderson A. C.; Sant'Anna, Mércia V. S.; Sussuchi, Eliana M.; Lima, Lucas S. **Síntese Hidrotermal de Nanopartículas de Carbono a Partir de Glicose e Ureia.** In: Paniagua,

Cleiseano E. S. (Org.). *Trabalhos nas Áreas de Fronteira da Química*. 1 ed. Ponta Grossa: Atena Editora, **2021**, 112-122.

3. Alves, Anderson A. C.; Monteiro, Michael D. S.; Almeida, Pedro R. C.; Silva, Jonatas de Oliveira S.; Santos Junior, José C.; Macedo, José F.; Sant'Anna, Mércia V. S.; Lima, Lucas S.; Santos, José Felipe; Sussuchi, Eliana M. **Detecção de Ciprofloxacina Aplicando um Sensor Eletroquímico à Base de Derivado do Grafeno e Líquido Iônico**. In: Paniagua, Cleiseano E. S. (Org.). *Trabalhos nas Áreas de Fronteira da Química 2*. 2 ed. Ponta Grossa: Atena Editora, **2021**, 72-84.

4. Macedo, José Fernando; Alves, Anderson A. C.; Sant'Anna, Mércia V. S.; Monteiro, Michael D. S.; Santos Junior, José C.; Silva, Jonatas de Oliveira S.; Santos, José F.; Almeida, Pedro R. C.; Cunha, Frederico G. C.; Sussuchi, Eliana M. **Líquido Iônico Prótico para a Construção de Sensor Eletroquímico Aplicado na Detecção de Pesticida**. In: Paniagua, Cleiseano E. S. (Org.). *Trabalhos nas Áreas de Fronteira da Química 2*. 2 ed. Ponta Grossa: Atena Editora, **2021**, 56-71.

8 REFERÊNCIAS

- [1] Imran, M.; Anwar, K.; Akram, M.; Shah, G. M.; Ahmad, I.; Samad Shah, N.; Khan, Z. U. H.; Rashid, M. I.; Akhtar, M. N.; Ahmad, S.; Nawaz, M.; Schotting, R. J. Biosorption of Pb(II) from Contaminated Water onto *Moringa Oleifera* Biomass: Kinetics and Equilibrium Studies. *Int J Phytoremediation* **2019**, 21 (8), 777–789. <https://doi.org/10.1080/15226514.2019.1566880>.
- [2] Soliman, N. K.; Moustafa, A. F.; Aboud, A. A.; Halim, K. S. A. Effective Utilization of Moringa Seeds Waste as a New Green Environmental Adsorbent for Removal of Industrial Toxic Dyes. *Journal of Materials Research and Technology* **2019**, 8 (2), 1798–1808. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.12.010>.
- [3] Ogundiran, M. B.; Mekwunyei, N. S.; Adejumo, S. A. Compost and Biochar Assisted Phytoremediation Potentials of *Moringa Oleifera* for Remediation of Lead Contaminated Soil. *J Environ Chem Eng* **2018**, 6 (2), 2206–2213. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.025>.
- [4] Ogunmodede, J.; Akanji, S. B.; Bello, O. S. *Moringa Oleifera* Seed Pod-based Adsorbent for the Removal of Paracetamol from Aqueous Solution: A Novel Approach toward Diversification. *Environ Prog Sustain Energy* **2021**, 40 (4). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ep.13615>.
- [5] Gomes, H. de O.; Freire, P. de T. C.; do Nascimento, R. F.; Pereira Teixeira, R. N. Removal of Contaminants from Water Using *Moringa Oleifera* Lam. as Biosorbent: An Overview of the Last Decade. *Journal of Water Process Engineering* **2022**, 46, 102576. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102576>.
- [6] Nunes, A.; Schmitz, C.; Moura, S.; Maraschin, M. The Use of Pesticides in Brazil and the Risks Linked to Human Health / O Uso de Pesticidas No Brasil e Os Riscos Associados à Saúde Humana. *Brazilian Journal of Development* **2021**, 7 (4), 37885–37904. <https://doi.org/10.34117/bjdv7n4-311>.
- [7] ANVISA. *Monografias de agrotóxicos*. <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acessoainformacao/dadosabertos/informacoes-analiticas/monografias-de-agrotoxicos> (acessado em 20 de maio de 2023).
- [8] Oliveira S. Silva, J.; Sant'Anna, M. V. S.; Gevaerd, A.; Lima, J. B. S.; Monteiro, M. D. S.; Carvalho, S. W. M. M.; Midori Sussuchi, E. A Novel Carbon Nitride Nanosheets-based Electrochemical Sensor for Determination of

Hydroxychloroquine in Pharmaceutical Formulation and Synthetic Urine Samples. *Electroanalysis* **2021**, 33 (10), 2152–2160. <https://doi.org/10.1002/elan.202100170>.

[9] Sant'Anna, M. V. S.; Silva, J. de O. S.; Gevaerd, A.; Lima, L. S.; Monteiro, M. D. S.; Carregosa, I. S. C.; Wisniewski, A.; Marcolino-Junior, L. H.; Bergamini, M. F.; Sussuchi, E. M. Selective Carbonaceous-Based (Nano)Composite Sensors for Electrochemical Determination of Paraquat in Food Samples. *Food Chem* **2022**, 373, 131521. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131521>.

[10] Kunpatee, K.; Kaewdorn, K.; Duangtong, J.; Chaiyo, S.; Chailapakul, O.; Kalcher, K.; Kerr, M.; Samphao, A. A New Disposable Electrochemical Sensor for the Individual and Simultaneous Determination of Carbamate Pesticides Using a Nanocomposite Modified Screen-Printed Electrode. *Microchemical Journal* **2022**, 177, 107318. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107318>.

[11] Karadurmus, L.; Cetinkaya, A.; Kaya, S. I.; Ozkan, S. A. Recent Trends on Electrochemical Carbon-Based Nanosensors for Sensitive Assay of Pesticides. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* **2022**, 34, e00158. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2022.e00158>.

[12] Qiu, B.; Tao, X.; Wang, J.; Liu, Y.; Li, S.; Chu, H. Research Progress in the Preparation of High-Quality Liquid Fuels and Chemicals by Catalytic Pyrolysis of Biomass: A Review. *Energy Convers Manag* **2022**, 261, 115647. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115647>.

[13] Valizadeh, S.; Oh, D.; Jae, J.; Pyo, S.; Jang, H.; Yim, H.; Rhee, G. H.; Khan, M. A.; Jeon, B.-H.; Lin, K.-Y. A.; Show, P. L.; Sohn, J. M.; Park, Y.-K. Effect of Torrefaction and Fractional Condensation on the Quality of Bio-Oil from Biomass Pyrolysis for Fuel Applications. *Fuel* **2022**, 312, 122959. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122959>.

[14] Leng, E.; Guo, Y.; Chen, J.; Liu, S.; E, J.; Xue, Y. A Comprehensive Review on Lignin Pyrolysis: Mechanism, Modeling and the Effects of Inherent Metals in Biomass. *Fuel* **2022**, 309, 122102. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122102>.

- [15] Gholipur, R. A Study on the Electrical, Magnetic, Optical and Structural Properties of Bare Biomass Derived Holey Carbon Absorbent. *Mater Chem Phys* **2022**, 287, 126262. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126262>.
- [16] Lopes, F. C.; Ligabue-Braun, R. Agro-Industrial Residues: Eco-Friendly and Inexpensive Substrates for Microbial Pigments Production. *Front Sustain Food Syst* **2021**, 5. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2021.589414>.
- [17] Ning, P.; Yang, G.; Hu, L.; Sun, J.; Shi, L.; Zhou, Y.; Wang, Z.; Yang, J. Recent Advances in the Valorization of Plant Biomass. *Biotechnol Biofuels* **2021**, 14 (1), 102. <https://doi.org/10.1186/s13068-021-01949-3>.
- [18] Kalinke, C.; de Oliveira, P. R.; Mangrich, A. S.; Marcolino-Junior, L. H.; Bergamini, M. F. Chemically-Activated Biochar from *Ricinus Communis* L. Cake and Their Potential Applications for the Voltammetric Assessment of Some Relevant Environmental Pollutants. *J Braz Chem Soc* **2020**, 31 (5), 941–952. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190259>.
- [19] Santos, T. M.; Silva, W. R. da; Carregosa, J. de C.; Wisniewski, A. Comprehensive Characterization of Cattle Manure Bio-Oil for Scale-up Assessment Comparing Non-Equivalent Reactor Designs. *J Anal Appl Pyrolysis* **2022**, 162, 105465. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105465>.
- [20] Guedes, E. H. S.; Santos, A. L. dos; Ibiapina, A.; Aguiar, A. O.; Soares, C. M. da S.; Vellano, P. O.; Santos, L. S. S. dos; Chagas Junior, A. F. Resíduos Agroindustriais Como Substrato Para a Produção de Lipases Microbiana: Uma Revisão. *Research, Society and Development* **2021**, 10 (2), e30710212537. <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i2.12537>.
- [21] Issaka, E.; Fapohunda, F. O.; Amu-Darko, J. N. O.; Yeboah, L.; Yakubu, S.; Varjani, S.; Ali, N.; Bilal, M. Biochar-Based Composites for Remediation of Polluted Wastewater and Soil Environments: Challenges and Prospects. *Chemosphere* **2022**, 297, 134163. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134163>.
- [22] Okolie, J. A.; Epelle, E. I.; Tabat, M. E.; Orivri, U.; Amenaghawon, A. N.; Okoye, P. U.; Gunes, B. Waste Biomass Valorization for the Production of Biofuels and Value-Added Products: A Comprehensive Review of

Thermochemical, Biological and Integrated Processes. *Process Safety and Environmental Protection* **2022**, 159, 323–344. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.12.049>.

[23] Tursi, A. A Review on Biomass: Importance, Chemistry, Classification, and Conversion. *Biofuel Research Journal* **2019**, 6 (2), 962–979. <https://doi.org/10.18331/BRJ2019.6.2.3>.

[24] Freitas, L. dos S.; Santos, R. M.; Bispo, D. F.; Massa, T. B.; Barros, T. V.; Filho, L. C.; Wisniewski Jr., A.; Gondim, A. D.; Araújo, A. M. de M.; Lima, R. de O.; Luna, J. H. M.; Marques, J. J.; Ramos, A. L. D.; Schneider, J. K.; Schena, T.; Krause, L. C.; Bjerk, T. R.; Caramão, E. B.; Gois, A. R. dos S.; Cerqueira, S. da C. A.; Silva, W. R. da; Carregosa, I. S. C.; Santos, J. M.; Melo, J. A. *Energia Da Biomassa: Termoconversão e Seus Produtos*; Brazil Publishing, 2020. <https://doi.org/10.31012/978-65-5861-079-3>.

[25] Mangrich, A. S.; Maia, C. M. B. F.; Novotny, E. H. Biocarvão: As Terras Pretas de Índios e o Sequestro de Carbono. *Ciência Hoje* **2011**, 47 (281), 48–52.

[26] Phachwisoot, G.; Nakason, K.; Chanthad, C.; Khemthong, P.; Kraithong, W.; Youngjan, S.; Panyapinyopol, B. Sequential Production of Levulinic Acid and Supercapacitor Electrode Materials from Cassava Rhizome through an Integrated Biorefinery Process. *ACS Sustain Chem Eng* **2021**, 9 (23), 7824–7836. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01335>.

[27] Maged, A.; Dissanayake, P. D.; Yang, X.; Pathirannahalage, C.; Bhatnagar, A.; Ok, Y. S. New Mechanistic Insight into Rapid Adsorption of Pharmaceuticals from Water Utilizing Activated Biochar. *Environ Res* **2021**, 202, 111693. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111693>.

[28] Brassard, P.; Godbout, S.; Lévesque, V.; Palacios, J. H.; Raghavan, V.; Ahmed, A.; Hogue, R.; Jeanne, T.; Verma, M. Biochar for Soil Amendment. *Char and Carbon Materials Derived from Biomass* **2019**, 109–146. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814893-8.00004-3>.

[29] Sant’Anna, M. V. S.; Carvalho, S. W. M. M.; Gevaerd, A.; Silva, J. O. S.; Santos, E.; Carregosa, I. S. C.; Wisniewski, A.; Marcolino-Junior, L. H.;

Bergamini, M. F.; Sussuchi, E. M. Electrochemical Sensor Based on Biochar and Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for Carbendazim Determination. *Talanta* **2020**, *220*, 121334. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121334>.

[30] Zhang, Z.; Ma, W.; Hu, J.; Xin, G.; Chen, Z.; Wan, C.; Wang, S.; Zhang, Q. A Novel Biochar Electrode for Efficient Electoreduction of Nitrate: Selective and Regulation of Halogen. *Chemosphere* **2022**, *288*, 132400. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132400>.

[31] Gwenzi, W.; Chaukura, N.; Wenga, T.; Mtisi, M. Biochars as Media for Air Pollution Control Systems: Contaminant Removal, Applications and Future Research Directions. *Science of The Total Environment* **2021**, *753*, 142249. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142249>.

[32] Braghiroli, F. L.; Bouafif, H.; Koubaa, A. Enhanced SO₂ Adsorption and Desorption on Chemically and Physically Activated Biochar Made from Wood Residues. *Ind Crops Prod* **2019**, *138*, 111456. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.06.019>.

[33] Uday, V.; Harikrishnan, P. S.; Deoli, K.; Zitouni, F.; Mahlkecht, J.; Kumar, M. Current Trends in Production, Morphology, and Real-World Environmental Applications of Biochar for the Promotion of Sustainability. *Bioresour Technol* **2022**, *359*, 127467. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127467>.

[34] Mong, G. R.; Chong, C. T.; Chong, W. W. F.; Ng, J.-H.; Ong, H. C.; Ashokkumar, V.; Tran, M.-V.; Karmakar, S.; Goh, B. H. H.; Mohd Yasin, M. F. Progress and Challenges in Sustainable Pyrolysis Technology: Reactors, Feedstocks and Products. *Fuel* **2022**, *324*, 124777. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124777>.

[35] Chen, D.; Cen, K.; Zhuang, X.; Gan, Z.; Zhou, J.; Zhang, Y.; Zhang, H. Insight into Biomass Pyrolysis Mechanism Based on Cellulose, Hemicellulose, and Lignin: Evolution of Volatiles and Kinetics, Elucidation of Reaction Pathways, and Characterization of Gas, Biochar and Bio-oil. *Combust Flame* **2022**, *242*, 112142. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112142>.

[36] Kalinke, C.; de Oliveira, P. R.; Bonacin, J. A.; Janegitz, B. C.; Mangrich, A. S.; Marcolino-Junior, L. H.; Bergamini, M. F. State-of-the-Art and Perspectives

in the Use of Biochar for Electrochemical and Electroanalytical Applications. *Green Chemistry* **2021**, 23 (15), 5272–5301. <https://doi.org/10.1039/D1GC00843A>.

[37] Trigo, C.; Castelló, M. L.; Ortolá, M. D.; García-Mares, F. J.; Desamparados Soriano, M. *Moringa Oleifera*: An Unknown Crop in Developed Countries with Great Potential for Industry and Adapted to Climate Change. *Foods* **2020**, 10 (1), 31. <https://doi.org/10.3390/foods10010031>.

[38] Palada, M. C. The Role of *Moringa Oleifera* in Agro-Ecosystems: A Review. *Acta Hort* **2021**, No. 1306, 83–98. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2021.1306.11>.

[39] EMDAGRO. *Moringa Oleifera: Uma Alternativa Para o Semi-Árido*; 2018. <https://www.emdagro.se.gov.br/wp-content/uploads/2018/11/moringa.pdf> (accessed 2022-04-16).

[40] Prasad, B.; Dave, H.; Maurya, D. M.; Singh, D.; Kumari, M.; Prasad, K. S. Sorptive Removal of Aqueous Arsenite and Arsenate Ions onto a Low Cost, Calcium Modified *Moringa Oleifera* Wood Biochar (CaMBC). *Environmental Quality Management* **2021**, 31 (4), 461–468. <https://doi.org/10.1002/tqem.21831>.

[41] dos Santos Escobar, O.; Ferraz de Azevedo, C.; Swarowsky, A.; Adebayo, M. A.; Schadeck Netto, M.; Machado Machado, F. Utilization of Different Parts of *Moringa Oleifera* Lam. Seeds as Biosorbents to Remove Acid Blue 9 Synthetic Dye. *J Environ Chem Eng* **2021**, 9 (4), 105553. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105553>.

[42] Cusioli, L. F.; Bezerra, C. de O.; Quesada, H. B.; Alves Baptista, A. T.; Nishi, L.; Vieira, M. F.; Bergamasco, R. Modified *Moringa Oleifera* Lam. Seed Husks as Low-Cost Biosorbent for Atrazine Removal. *Environmental Technology (United Kingdom)* **2021**, 42 (7), 1092–1103. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1653381>.

[43] Coldebella, P. F.; Fagundes-Klen, M. R.; Nishi, L.; Valverde, K. C.; Cavalcanti, E. B.; Andreo dos Santos, O. A.; Bergamasco, R. Potential Effect of Chemical and Thermal Treatment on the Kinetics, Equilibrium, and

Thermodynamic Studies for Atrazine Biosorption by the *Moringa Oleifera* Pods. *Canadian Journal of Chemical Engineering* **2017**, 95 (5), 961–973. <https://doi.org/10.1002/cjce.22756>.

[44] Bagheri, A.; Abu-Danso, E.; Iqbal, J.; Bhatnagar, A. Modified Biochar from Moringa Seed Powder for the Removal of Diclofenac from Aqueous Solution. *Environmental Science and Pollution Research* **2020**, 27 (7), 7318–7327. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06844-x>.

[45] Roy, H.; Islam, M. S.; Arifin, M. T.; Firoz, S. H. Chitosan-ZnO Decorated *Moringa Oleifera* Seed Biochar for Sequestration of Methylene Blue: Isotherms, Kinetics, and Response Surface Analysis. *Environ Nanotechnol Monit Manag* **2022**, 18. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100752>.

[46] Wang, J. *Analytical Electrochemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2006. <https://doi.org/10.1002/0471790303>.

[47] Fatibello-Filho, O.; Silva, T. A.; Moraes, F. C.; Sitta, E. *Eletroanálises: Aspectos Teóricos e Práticos*, 1st ed.; EdUFSCar, 2022; Vol. 1.

[48] Stradiotto, N. R.; Yamanaka, H.; Zanoni, M. V. B.; Sotomayor, M. D. P. T. *Métodos Eletroanalíticos: Conceitos, Experimentos e Aplicações*, 1st ed.; Cultura acadêmica: São Paulo, 2022; Vol. 1.

[49] Skoog, D.; West, D.; Holler, J.; Crouch, S. *Fundamentos de Química Analítica*, 2nd ed.; Cengage Learning, 2015; Vol. 1.

[50] Karadurmus, L.; Cetinkaya, A.; Kaya, S. I.; Ozkan, S. A. Recent Trends on Electrochemical Carbon-Based Nanosensors for Sensitive Assay of Pesticides. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* **2022**, 34, e00158. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2022.e00158>.

[51] Monteiro, M. D. S.; dos Santos Júnior, J. C.; Sussuchi, E. M. Electrochemistry: Modified Electrodes and Their Potentialities. *Revista Virtual de Química* **2020**, 12 (5), 1145–1160. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200092>.

[52] Oliveira, P. R.; Kalinke, C.; Gogola, J. L.; Mangrich, A. S.; Junior, L. H. M.; Bergamini, M. F. The Use of Activated Biochar for Development of a Sensitive

Electrochemical Sensor for Determination of Methyl Parathion. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2017**, 799, 602–608. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.06.020>.

[53] Kalinke, C.; Zanicoski-Moscardi, A. P.; de Oliveira, P. R.; Mangrich, A. S.; Marcolino-Junior, L. H.; Bergamini, M. F. Simple and Low-Cost Sensor Based on Activated Biochar for the Stripping Voltammetric Detection of Caffeic Acid. *Microchemical Journal* **2020**, 159, 105380. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105380>.

[54] Zhang, Q.; Wang, J.; Lyu, H.; Zhao, Q.; Jiang, L.; Liu, L. Ball-Milled Biochar for Galaxolide Removal: Sorption Performance and Governing Mechanisms. *Science of The Total Environment* **2019**, 659, 1537–1545. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.005>.

[55] Spanu, D.; Binda, G.; Dossi, C.; Monticelli, D. Biochar as an Alternative Sustainable Platform for Sensing Applications: A Review. *Microchemical Journal* **2020**, 159, 105506. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105506>.

[56] de Almeida, L. S.; Oreste, E. Q.; Maciel, J. v.; Heinemann, M. G.; Dias, D. Electrochemical Devices Obtained from Biochar: Advances in Renewable and Environmentally-Friendly Technologies Applied to Analytical Chemistry. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* **2020**, 26, e00089. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2020.e00089>.

[57] Oliveira, G. A.; Gevaerd, A.; Mangrich, A. S.; Marcolino-Junior, L. H.; Bergamini, M. F. Biochar Obtained from Spent Coffee Grounds: Evaluation of Adsorption Properties and Its Application in a Voltammetric Sensor for Lead (II) Ions. *Microchemical Journal* **2021**, 165, 106114. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106114>.

[58] Sarkar, S.; Dias Bernardes Gil, J.; Keeley, J.; Möhring, N.; Jansen, K.; European Parliament. Directorate-General for External Policies of the Union. Policy Department; European Parliament. Committee on Development. *The Use of Pesticides in Developing Countries and Their Impact on Health and the Right to Food : Study*. <https://doi.org/doi.org/10.2861/953921>.

- [59] Braga, A. R. C.; de Rosso, V. V.; Harayashiki, C. A. Y.; Jimenez, P. C.; Castro, Í. B. Global Health Risks from Pesticide Use in Brazil. *Nat Food* **2020**, *1* (6), 312–314. <https://doi.org/10.1038/s43016-020-0100-3>.
- [60] Salati, P. *Após novo recorde, Brasil encerra 2021 com 562 agrotóxicos liberados, sendo 33 inéditos.* G1 - Agro. <https://doi.org/https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2022/01/18/apos-novo-recorde-brasil-encerra-2021-com-562-agrotoxicos-liberados-sendo-33-ineditos.ghtml>. (acessado em 20 de maio de 2023).
- [61] Salati, P. *Aprovação de agrotóxicos no Brasil bate recorde anual desde 2016.* G1. <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2023/02/06/aprovacao-de-agrotoxicos-no-brasil-bate-recorde-anual-desde-2016.ghtml> (acessado em 20 de maio de 2023).
- [62] Sharma, A.; Kumar, V.; Shahzad, B.; Tanveer, M.; Sidhu, G. P. S.; Handa, N.; Kohli, S. K.; Yadav, P.; Bali, A. S.; Parihar, R. D.; Dar, O. I.; Singh, K.; Jasrotia, S.; Bakshi, P.; Ramakrishnan, M.; Kumar, S.; Bhardwaj, R.; Thukral, A. K. Worldwide Pesticide Usage and Its Impacts on Ecosystem. *SN Appl Sci* **2019**, *1* (11), 1446. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1485-1>.
- [63] ANVISA. *Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos Em Alimentos (PARA): Relatório Das Amostras Analisadas No Período de 2017-2018.*; 2019.
- [64] Official Journal of the European Union. *2007/355/EC - Concerning the Non-Inclusion of Carbaryl in Annex I to Council Directive 91/414/EEC and the Withdrawal of Authorisations for Plant Protection Products Containing That Substance*; Bruxelas, 2007.
- [65] Hassan, M. M.; Xu, Y.; He, P.; Zareef, M.; Li, H.; Chen, Q. Simultaneous Determination of Benzimidazole Fungicides in Food Using Signal Optimized Label-Free HAu/Ag NS-SERS Sensor. *Food Chem* **2022**, *397*, 133755. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133755>.
- [66] Machado, R. M.; da Silva, S. W.; Bernardes, A. M.; Ferreira, J. Z. Degradation of Carbendazim in Aqueous Solution by Different Settings of

Photochemical and Electrochemical Oxidation Processes. *J Environ Manage* **2022**, *310*, 114805. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114805>.

[67] Liu, R.; Li, B.; Li, F.; Dubovyk, V.; Chang, Y.; Li, D.; Ding, K.; Ran, Q.; Wang, G.; Zhao, H. A Novel Electrochemical Sensor Based on β -Cyclodextrin Functionalized Carbon Nanosheets@carbon Nanotubes for Sensitive Detection of Bactericide Carbendazim in Apple Juice. *Food Chem* **2022**, *384*, 132573. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132573>.

[68] Wei, L.; Huang, X.; Yang, J.; Wang, Y.; Huang, K.; Xie, L.; Yan, F.; Luo, L.; Jiang, C.; Liang, J.; Li, T.; Ya, Y. A High Performance Electrochemical Sensor for Carbendazim Based on Porous Carbon with Intrinsic Defects. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2022**, *915*, 116370. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116370>.

[69] ANVISA. *Resolução - RDC Nº 739*; 2022.

[70] Souza, M. *Projeto anula resolução da Anvisa para autorizar uso do fungicida carbendazim no País*. Agência Câmara de Notícias. <https://www.camara.leg.br/noticias/903495-projeto-anula-resolucao-da-anvisa-para-autorizar-uso-do-fungicida-carbendazim-no-pais/> (acessado em 20 de maio de 2023).

[71] Dorozhko, E. v.; Gashevskay, A. S.; Korotkova, E. I.; Barek, J.; Vyskocil, V.; Eremin, S. A.; Galunin, E. v.; Saqib, M. A Copper Nanoparticle-Based Electrochemical Immunosensor for Carbaryl Detection. *Talanta* **2021**, *228*, 122174. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122174>.

[72] Jemai, R.; Djebbi, M. A.; Hussain, N.; Yang, B.; Hirtz, M.; Trouillet, V.; Ben Rhaïem, H.; Ben Haj Amara, A. Activated Porous Carbon Supported Pd and ZnO Nanocatalysts for Trace Sensing of Carbaryl Pesticide in Water and Food Products. *New Journal of Chemistry* **2022**, *46* (29), 13880–13895. <https://doi.org/10.1039/D2NJ01844F>.

[73] Saqib, M.; Dorozhko, E. V.; Barek, J.; Vyskocil, V.; Korotkova, E. I.; Shabalina, A. V. A Laser Reduced Graphene Oxide Grid Electrode for the Voltammetric Determination of Carbaryl. *Molecules* **2021**, *26* (16), 5050. <https://doi.org/10.3390/molecules26165050>.

- [74] Nunes, E. W.; Silva, M. K. L.; Rascón, J.; Leiva-Tafur, D.; Lapa, R. M. L.; Cesarino, I. Acetylcholinesterase Biosensor Based on Functionalized Renewable Carbon Platform for Detection of Carbaryl in Food. *Biosensors (Basel)* **2022**, *12* (7), 486. <https://doi.org/10.3390/bios12070486>.
- [75] Derbalah, A.; Chidya, R.; Kaonga, C.; Iwamoto, Y.; Takeda, K.; Sakugawa, H. Carbaryl Residue Concentrations, Degradation, and Major Sinks in the Seto Inland Sea, Japan. *Environmental Science and Pollution Research* **2020**, *27* (13), 14668–14678. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08010-0>.
- [76] El Ayari, T.; Mhadhbi, L.; Trigui El Menif, N.; El Cafsi, M. Acute Toxicity and Teratogenicity of Carbaryl (Carbamates), Tebufenpyrad (Pyrazoles), Cypermethrin and Permethrin (Pyrethroids) on the European Sea Bass (*Dicentrarchus Labrax* L, 1758) Early Life Stages. *Environmental Science and Pollution Research* **2022**, *29* (44), 66125–66135. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20421-9>.
- [77] Javaid, Z.; Ghazala; Ibrahim, M.; Mahmood, A.; Bajwa, A. A. Pesticide Contamination of Potable Water and Its Correlation with Water Quality in Different Regions of Punjab, Pakistan. *Water (Basel)* **2023**, *15* (3), 543. <https://doi.org/10.3390/w15030543>.
- [78] Syafrudin, M.; Kristanti, R. A.; Yuniarto, A.; Hadibarata, T.; Rhee, J.; Al-onazi, W. A.; Algarni, T. S.; Almarri, A. H.; Al-Mohaimeed, A. M. Pesticides in Drinking Water—A Review. *Int J Environ Res Public Health* **2021**, *18* (2), 468. <https://doi.org/10.3390/ijerph18020468>.
- [79] Xu, L.; Granger, C.; Dong, H.; Mao, Y.; Duan, S.; Li, J.; Qiang, Z. Occurrences of 29 Pesticides in the Huangpu River, China: Highest Ecological Risk Identified in Shanghai Metropolitan Area. *Chemosphere* **2020**, *251*, 126411. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126411>.
- [80] Wang, Y.; Miao, J.; Saleem, M.; Yang, Y.; Zhang, Q. Enhanced Adsorptive Removal of Carbendazim from Water by FeCl₃-Modified Corn Straw Biochar as Compared with Pristine, HCl and NaOH Modification. *J Environ Chem Eng* **2022**, *10* (1), 107024. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107024>.

- [81] Kanyika-Mbewe, C.; Thole, B.; Makwinja, R.; Kaonga, C. C. Monitoring of Carbaryl and Cypermethrin Concentrations in Water and Soil in Southern Malawi. *Environ Monit Assess* **2020**, *192* (9), 595. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08557-y>.
- [82] Gameiro, N. *Contaminação da água potável por agrotóxico no Brasil é tema de audiência pública na Câmara dos Deputados*. FIOCRUZ.
- [83] Dellamatrice, P. M.; Monteiro, R. T. R. Principais Aspectos Da Poluição de Rios Brasileiros Por Pesticidas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* **2014**, *18* (12), 1296–1301. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v18n12p1296-1301>.
- [84] Friedrich, K.; Silveira, G. R. da; Amazonas, J. C.; Gurgel, A. do M.; Almeida, V. E. S. de; Sarpa, M. Situação Regulatória Internacional de Agrotóxicos Com Uso Autorizado No Brasil: Potencial de Danos Sobre a Saúde e Impactos Ambientais. *Cad Saude Publica* **2021**, *37* (4). <https://doi.org/10.1590/0102-311x00061820>.
- [85] de Oliveira, D. M.; Agostinetto, L.; Siegloch, A. E. Comparison of the Drinking Water Standard for Pesticides of the Brazil with Other Countries. *Heliyon* **2023**, *9* (3), e13783. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13783>.
- [86] Lima, T. de S.; Simões, F. R.; Codognoto, L. Simultaneous Voltammetric Determination of Carbendazim and Carbaryl in Medicinal Plant Infusions with a Boron-Doped Diamond Electrode. *Int J Environ Anal Chem* **2017**, *97* (8), 768–782. <https://doi.org/10.1080/03067319.2017.1354992>.
- [87] Mércia Vieira da Silva Sant'anna. Sensores Eletroquímicos Baseados Em Biocarvão e Derivados de Grafeno Para a Determinação de Carbaril, Carbendazim e Paraquate Em Amostras de Água e Alimentos. Tese, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2022.
- [88] Li, T.; Zhang, X.; Gao, X.; Lin, J.; Zhao, F.; Zeng, B. Sensitive Dual-Mode Detection of Carbendazim by Molecularly Imprinted Electrochemical Sensor Based on Biomass-Derived Carbon-Loaded Gold Nanoparticles. *Microchimica Acta* **2023**, *190* (6), 236. <https://doi.org/10.1007/s00604-023-05821-z>.

- [89] Goertzen, S. L.; Thériault, K. D.; Oickle, A. M.; Tarasuk, A. C.; Andreas, H. A. Standardization of the Boehm Titration. Part I. CO₂ Expulsion and Endpoint Determination. *Carbon N Y* **2010**, *48* (4), 1252–1261. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.050>.
- [90] Santos, T. M.; de Jesus, F. A.; da Silva, G. F.; Pontes, L. A. M. Synthesis of Activated Carbon from *Moringa Oleifera* for Removal of Oils and Greases from the Produced Water. *Environ Nanotechnol Monit Manag* **2020**, *14*, 100357. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100357>.
- [91] Araújo, C. S. T.; Alves, V. N.; Rezende, H. C.; Almeida, I. L. S.; de Assunção, R. M. N.; Tarley, C. R. T.; Segatelli, M. G.; Coelho, N. M. M. Characterization and Use of *Moringa Oleifera* Seeds as Biosorbent for Removing Metal Ions from Aqueous Effluents. *Water Science and Technology* **2010**, *62* (9), 2198–2203. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.419>.
- [92] M. Souza, P.; B. Galuch, M.; P. Lopes, A.; S. Pizzo, J.; C. Castro, M.; H. M. da Cruz, V.; F. Impossetto, D.; M. Suzuki, R.; v. Visentainer, J. Assessment of *Moringa Oleifera* Lam. Seeds Potential as an Adsorbent Material for Soybean Oil Bleaching. *Revista Virtual de Química* **2022**, *14* (2), 258–266. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20220006>.
- [93] Suman, S.; Panwar, D. S.; Gautam, S. Surface Morphology Properties of Biochars Obtained from Different Biomass Waste. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* **2017**, *39* (10), 1007–1012. <https://doi.org/10.1080/15567036.2017.1283553>.
- [94] Tomczyk, A.; Sokołowska, Z.; Boguta, P. Biochar Physicochemical Properties: Pyrolysis Temperature and Feedstock Kind Effects. *Rev Environ Sci Biotechnol* **2020**, *19* (1), 191–215. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09523-3>.
- [95] Bello, O. S.; Adegoke, K. A.; Akinyunni, O. O. Preparation and Characterization of a Novel Adsorbent from *Moringa Oleifera* Leaf. *Appl Water Sci* **2017**, *7* (3), 1295–1305. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0345-4>.
- [96] Bello, O. S.; Lasisi, B. M.; Adigun, O. J.; Ephraim, V. Scavenging Rhodamine B Dye Using *Moringa Oleifera* Seed Pod. *Chemical Speciation &*

Bioavailability **2017**, 29 (1), 120–134.
<https://doi.org/10.1080/09542299.2017.1356694>.

[97] Spokas, K. A. Review of the Stability of Biochar in Soils: Predictability of O:C Molar Ratios. *Carbon Manag* **2010**, 1 (2), 289–303.
<https://doi.org/10.4155/cmt.10.32>.

[98] Bakshi, S.; Banik, C.; Laird, D. A. Estimating the Organic Oxygen Content of Biochar. *Sci Rep* **2020**, 10 (1), 13082. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69798-y>.

[99] Tavares, F. O.; Pinto, L. A. de M.; Bassetti, F. de J.; Vieira, M. F.; Bergamasco, R.; Vieira, A. M. S. Environmentally Friendly Biosorbents (Husks, Pods and Seeds) from *Moringa Oleifera* for Pb(II) Removal from Contaminated Water. *Environmental Technology (United Kingdom)* **2017**, 38 (24), 3145–3155.
<https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1290150>.

[100] Schönherr, J.; Buchheim, J.; Scholz, P.; Adelhelm, P. Boehm Titration Revisited (Part I): Practical Aspects for Achieving a High Precision in Quantifying Oxygen-Containing Surface Groups on Carbon Materials. *C (Basel)* **2018**, 4 (2), 21. <https://doi.org/10.3390/c4020021>.

[101] Ambaye, A. D.; Fito, J.; Nxumalo, E.; Nkambule, T. T. I. The Challenges of Micropollutants and Their Environmental Detection through Biochar-Based Nanostructured Electrochemical Sensors: A Review. *International Journal of Environmental Science and Technology* **2023**. <https://doi.org/10.1007/s13762-023-04896-8>.

[102] Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Michael, J. R.; Ritchie, N. W. M.; Scott, J. H. J.; Joy, D. C. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*; Springer New York: New York, NY, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>.

[103] Lewczuk, B.; Szyryńska, N. Field-Emission Scanning Electron Microscope as a Tool for Large-Area and Large-Volume Ultrastructural Studies. *Animals* **2021**, 11 (12), 3390. <https://doi.org/10.3390/ani11123390>.

[104] Santos, T. M.; da Silva, J. V.; da Silva, G. F.; Pontes, L. A. M. Development of a Low-Cost Adsorbent Obtained from *Moringa Oleifera* and Functionalized

with Iron Nanoparticles for Removal of Oil from Produced Water. *Biointerface Res Appl Chem* **2021**, *11* (5), 13214–13231. <https://doi.org/10.33263/BRIAC115.1321413231>.

[105] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. v.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

[106] Sieradzka, M.; Kirczuk, C.; Kalembe-Rec, I.; Mlonka-Mędrala, A.; Magdziarz, A. Pyrolysis of Biomass Wastes into Carbon Materials. *Energies (Basel)* **2022**, *15* (5), 1941. <https://doi.org/10.3390/en15051941>.

[107] Reck, I. M.; Paixão, R. M.; Bergamasco, R.; Vieira, M. F.; Vieira, A. M. S. Removal of Tartrazine from Aqueous Solutions Using Adsorbents Based on Activated Carbon and *Moringa Oleifera* Seeds. *J Clean Prod* **2018**, *171*, 85–97. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.237>.

[108] Collett, C.; Mašek, O.; Razali, N.; McGregor, J. Influence of Biochar Composition and Source Material on Catalytic Performance: The Carboxylation of Glycerol with CO₂ as a Case Study. *Catalysts* **2020**, *10* (9), 1067. <https://doi.org/10.3390/catal10091067>.

[109] Shan, R.; Han, J.; Gu, J.; Yuan, H.; Luo, B.; Chen, Y. A Review of Recent Developments in Catalytic Applications of Biochar-Based Materials. *Resour Conserv Recycl* **2020**, *162*, 105036. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105036>.

[110] Wang, L.; Ok, Y. S.; Tsang, D. C. W.; Alessi, D. S.; Rinklebe, J.; Wang, H.; Mašek, O.; Hou, R.; O'Connor, D.; Hou, D. New Trends in Biochar Pyrolysis and Modification Strategies: Feedstock, Pyrolysis Conditions, Sustainability Concerns and Implications for Soil Amendment. *Soil Use Manag* **2020**, *36* (3), 358–386. <https://doi.org/10.1111/sum.12592>.

[111] Brett, C. M. A.; Brett, A. M. O. *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, 1st ed.; Oxford University Press: New York, 1993; Vol. 1.

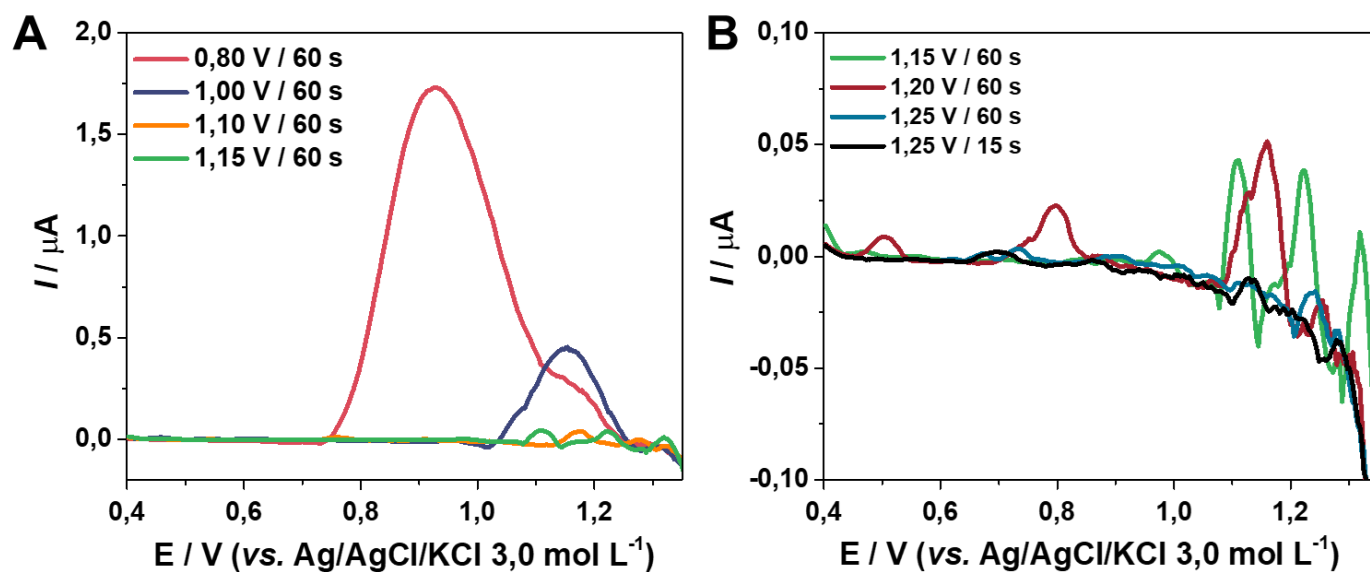
- [112] Furini, L. N.; Constantino, C. J. L.; Sanchez-Cortes, S.; Otero, J. C.; López-Tocón, I. Adsorption of Carbendazim Pesticide on Plasmonic Nanoparticles Studied by Surface-Enhanced Raman Scattering. *J Colloid Interface Sci* **2016**, 465, 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.045>.
- [113] Zhang, P.; Sun, H.; Yu, L.; Sun, T. Adsorption and Catalytic Hydrolysis of Carbaryl and Atrazine on Pig Manure-Derived Biochars: Impact of Structural Properties of Biochars. *J Hazard Mater* **2013**, 244–245, 217–224. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.046>.
- [114] Murillo Pulgarín, J. A.; García Bermejo, L. F.; Carrasquero Durán, A. Simultaneous Chemiluminescent Determination of Carbaryl and 1-Naphthol in Soils Using a Flow-Injection System. *Int J Environ Anal Chem* **2018**, 98 (2), 111–123. <https://doi.org/10.1080/03067319.2018.1435783>.
- [115] de Macedo, J. F.; Alves, A. A. C.; Sant'Anna, M. V. S.; Cunha, F. G. C.; Oliveira, G. de A. R.; Lião, L. M.; Sussuchi, E. M. Electrochemical Determination of Carbendazim in Grapes and Their Derivatives by an Ionic Liquid-Modified Carbon Paste Electrode. *J Appl Electrochem* **2022**, 52 (4), 729–742. <https://doi.org/10.1007/s10800-021-01665-8>.
- [116] Kunpatee, K.; Kaewdorn, K.; Duangtong, J.; Chaiyo, S.; Chailapakul, O.; Kalcher, K.; Kerr, M.; Samphao, A. A New Disposable Electrochemical Sensor for the Individual and Simultaneous Determination of Carbamate Pesticides Using a Nanocomposite Modified Screen-Printed Electrode. *Microchemical Journal* **2022**, 177, 107318. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107318>.
- [117] Dong, Y.; Yang, L.; Zhang, L. Simultaneous Electrochemical Detection of Benzimidazole Fungicides Carbendazim and Thiabendazole Using a Novel Nanohybrid Material-Modified Electrode. *J Agric Food Chem* **2017**, 65 (4), 727–736. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b04675>.
- [118] Lima, T.; Silva, H. T. D.; Labuto, G.; Simões, F. R.; Codognoto, L. An Experimental Design for Simultaneous Determination of Carbendazim and Fenamiphos by Electrochemical Method. *Electroanalysis* **2016**, 28 (4), 817–822. <https://doi.org/10.1002/elan.201500568>.

- [119] Gosser Jr., D. K. *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, 1st ed.; Wiley–Blackwell, 1993; Vol. 1.
- [120] Silva, L. P.; Lourencao, B. C.; Fatibello-Filho, O. Simultaneous Voltammetric Determination of Amlodipine Besylate and Hydrochlorothiazide in Synthetic Urine Samples Using a Boron-Doped Diamond Electrode. *Quim Nova* **2015**, 38 (6), 801–806. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150077>.
- [121] Wang, L.; Zheng, M.; Xu, H.; Hua, Y.; Liu, A.; Li, Y.; Fang, L.; Chen, X. Fate and Ecological Risks of Current-Use Pesticides in Seawater and Sediment of the Yellow Sea and East China Sea. *Environ Res* **2022**, 207, 112673. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112673>.
- [122] Chen, F.; Zheng, Y.; Mao, L.; Zhang, L.; Zhu, L.; Zhang, Y.; Jiang, H.; Liu, X. Method Validation for Simultaneous Quantification of Some High-Risk Pesticides in Surface Water Samples by SPE-LC-MS/MS. *Int J Environ Anal Chem* **2022**, 1–13. <https://doi.org/10.1080/03067319.2022.2026940>.
- [123] Raina-Fulton, R.; Xie, Z. Sample Preparation Methods for Pesticide Analysis in Food Commodities, Biological and Environment Matrices. In *Ideas and Applications Toward Sample Preparation for Food and Beverage Analysis*; InTech, 2017. <https://doi.org/10.5772/intechopen.69791>.

9 APÊNDICES

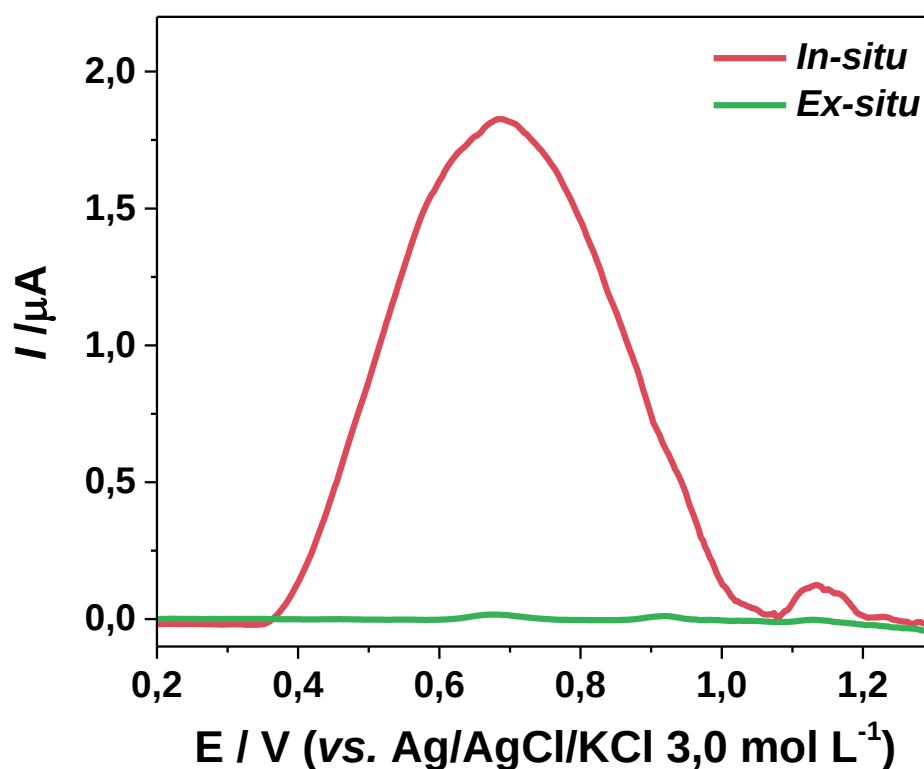
P1 – Estudo do potencial e tempo de condicionamento do eletrodo modificado (MOB/E)

Figura P.1 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos na presença de tampão B-R (7,00) utilizando o MOB/E na aplicação de diferentes valores de potencial e tempos de aplicação para condicionamento da superfície do eletrodo.



P2 – Estudo do comportamento anódico do eletrodo modificado (MOB/E) em metodologia *ex-situ* e *in-situ*.

Figura P.2 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o comportamento anódico na presença de tampão B-R (7,00) utilizando o MOB/E em metodologia *in-situ* e *ex-situ* (1,25 V durante 15 s).



P3 – Estudo do comportamento cromatográfico e espectrométrico das amostras aquosas fortificadas.

Figura P3.1 – Cromatogramas obtidos na presença de água do mar fortificada com $3,48 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ (**a**); e $54,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR (**b**). Espectros de massas obtidos na análise do CBZ (**c**); e CBR (**d**) na presença de água do mar fortificada.

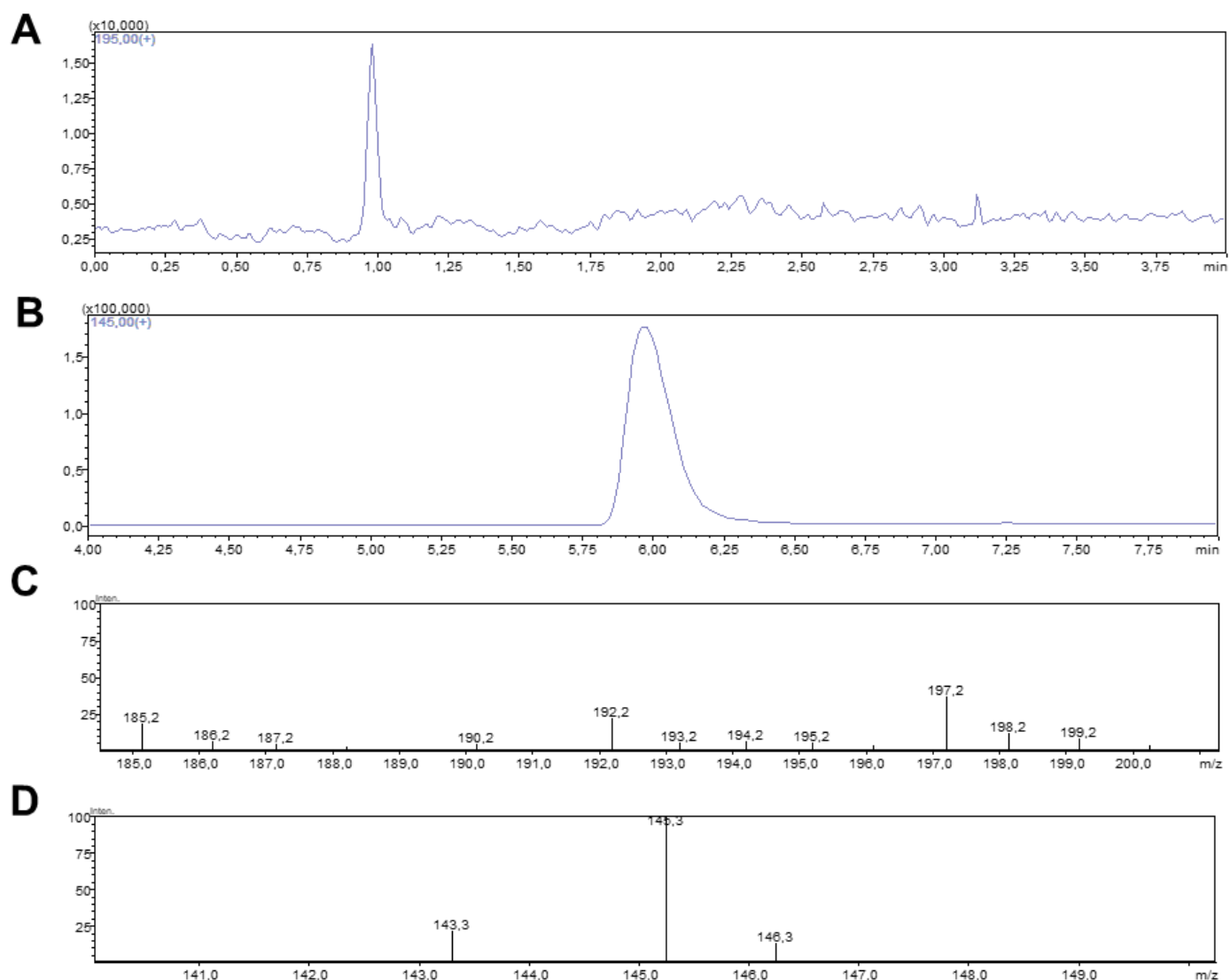


Figura P3.2 – Cromatogramas obtidos na presença de água mineral fortificada com $3,48 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ (a); e $54,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR (b). Espectros de massas obtidos na análise do CBZ (c); e CBR (d) na presença de água mineral fortificada.

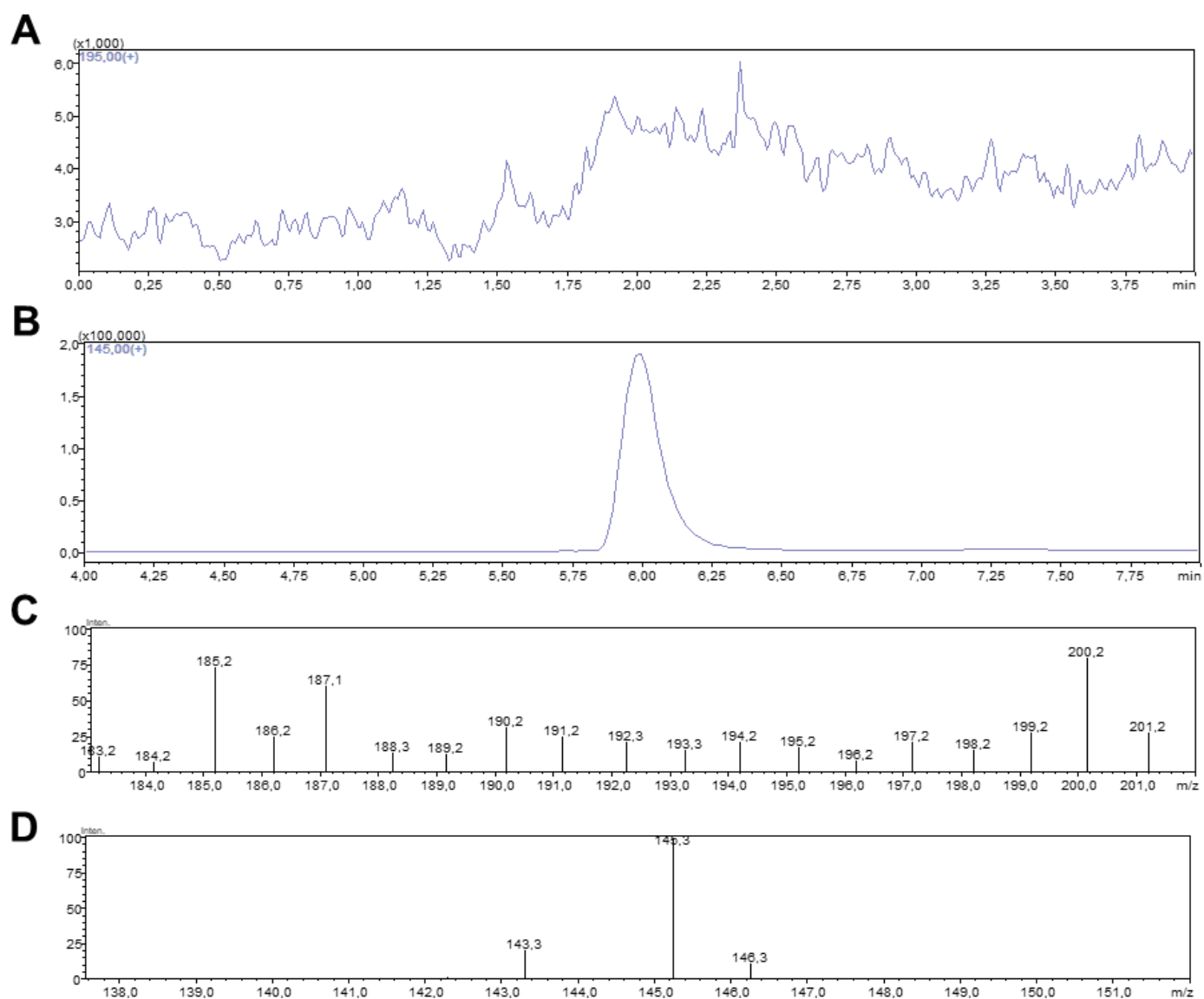


Figura P3.3 – Cromatogramas obtidos na presença de água de rio fortificada com $2,50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ (**a**); e $44,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR (**b**). Espectros de massas obtidos na análise do CBZ (**c**); e CBR (**d**) na presença de água de rio fortificada.

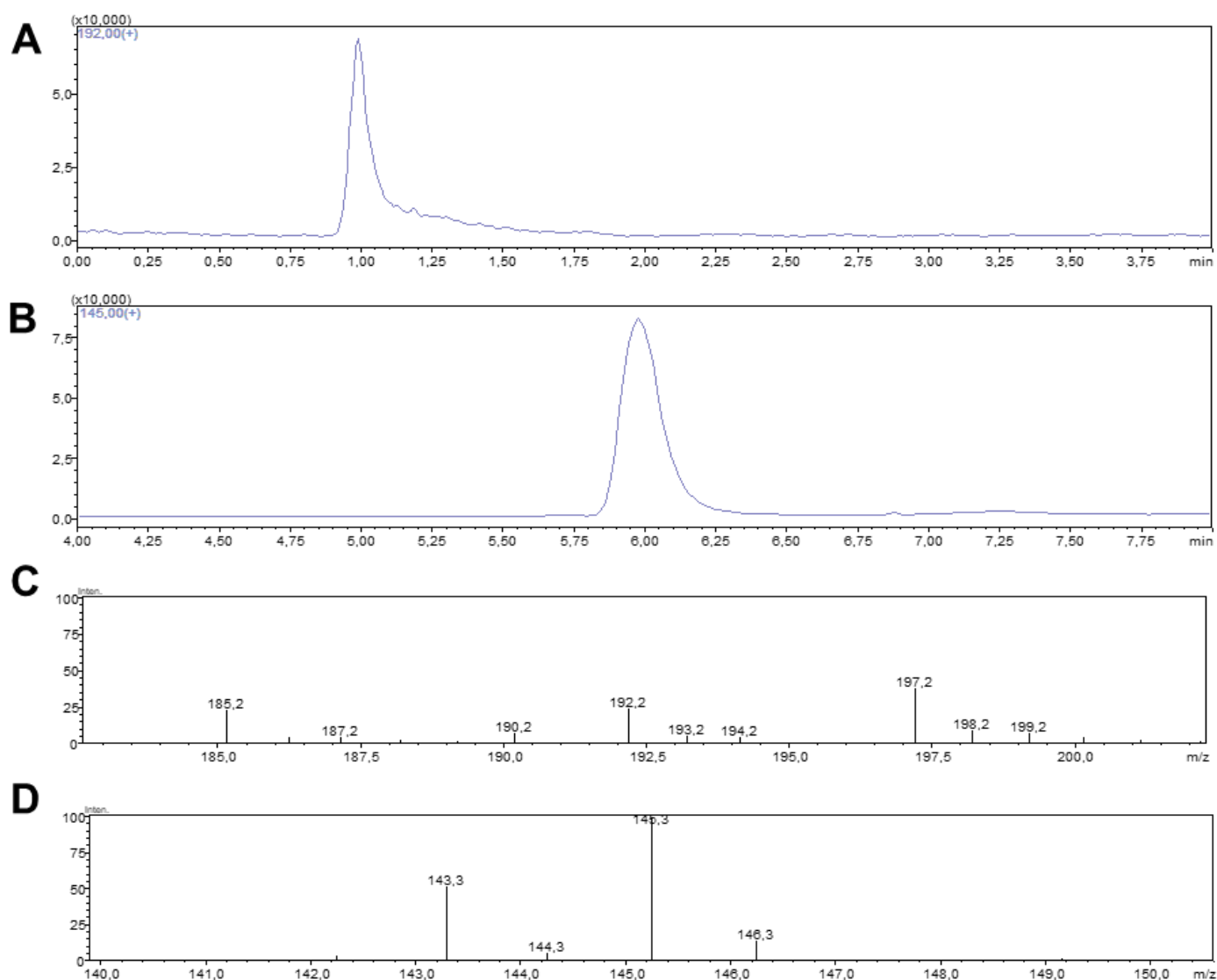


Figura P3.4 – Cromatogramas obtidos na presença de água da torneira fortificada com $4,47 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ (**a**); e $86,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBR (**b**). Espectros de massas obtidos na análise do CBZ (**c**); e CBR (**d**) na presença de água da torneira fortificada.

