



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

JOSE FERNANDO DE MACEDO

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DOS EFEITOS DE LÍQUIDOS IÔNICOS APRÓTICOS E
PRÓTICOS EM ELETRODOS MODIFICADOS**

**ELECTROCHEMICAL STUDY OF THE EFFECTS OF PROTIC AND APROTIC
IONIC LIQUIDS ON MODIFIED ELECTRODES**





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

JOSE FERNANDO DE MACEDO

ESTUDO ELETROQUÍMICO DOS EFEITOS DE LÍQUIDOS IÔNICOS APRÓTICOS E PRÓTICOS EM ELETRODOS MODIFICADOS

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

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

Coorientador: Prof. Dr. Frederico Guilherme de Carvalho Cunha

ELECTROCHEMICAL STUDY OF THE EFFECTS OF PROTIC AND APROTIC IONIC LIQUIDS ON MODIFIED ELECTRODES

Masters dissertation presented to the Graduate Program in Chemistry of the Federal University of Sergipe to obtain MSc. in Chemistry.



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

M141e Macedo, Jose Fernando de
Estudo eletroquímico dos efeitos de líquidos iônicos apróticos e
próticos em eletrodos modificados / Jose Fernando de Macedo ;
orientadora Eliana Midori Sussuchi - São Cristóvão, 2020.
89 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de
Sergipe, 2020.

1. Química. 2. Fungicidas. 3. Eletroquímica. I. Sussuchi, Eliana
Midori orient. II. Título.

CDU 54



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de José Fernando de Macedo apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 21/02/2020.

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

Prof. Dr. Alberto Wisniewski Junior
Departamento de Química - UFS

Prof. Dr. Marcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar
Departamento de Física- UFS

SÃO CRISTÓVÃO - SE

Fevereiro, 2020

RESUMO

Nas duas últimas décadas, houve um aumento significativo na utilização de líquidos iônicos (LIs), com possibilidades de aplicação em diferentes áreas. As diversas combinações de cátions e ânions para formação de compostos adequados para aplicações específicas, tornaram os LIs potenciais para diferentes aplicações, tais como, solventes comuns, eletrólitos apreciáveis entre outras. A utilização de LIs como modificantes de eletrodos tem sido relatada intensamente devido à significativa contribuição desses compostos em termos de intensidade e seletividade para aplicação eletroquímica. Os líquidos iônicos à base de cátions imidazólios e com os ânions $[PF_6]^-$ e $[BF_4]^-$ são os mais encontrados na literatura, enquanto aplicações de LIs com outros ânions são bastante limitadas. Neste trabalho, os LIs tiocianato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMImSCN), acetato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMImAc), acetato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMImAc) e acetato de 2-hidroxietilamônio (2-HEAA), foram investigados como potenciais modificadores de eletrodos de pasta de carbono (EPCM-LIs) aplicados na detecção do fungicida carbendazim em tampão Britton-Robinson (BR), utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial. Os parâmetros como pH do eletrólito, tempo de pré-concentração, velocidade de varredura, tempo de pulso e amplitude de pulso que influenciam na resposta voltamétrica foram otimizados. A precisão do método desenvolvido mostrou resultados satisfatórios de repetibilidade e reprodutibilidade para os EPCM/EMImAc, EPCM/BMImAc e EPCM/2-HEAA (DPR < 11%), estando dentro do limite aceito pela ANVISA e INMETRO para baixas concentrações ($0,05 \mu\text{mol L}^{-1}$). A seletividade do método realizada para o EPCM/2-HEAA revelou baixa variação na intensidade de corrente de pico anódico do CBZ, menor que 7,5%, nas proporções investigadas das espécies interferentes. A curva analítica para o EPCM/2-HEAA apresentou faixa linear de $0,009$ a $0,476 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,9964$) e limites de detecção ($1,68 \text{ nmol L}^{-1}$) e quantificação ($5,63 \text{ nmol L}^{-1}$). O sensor modificado com 2-HEAA foi aplicado à amostra de suco de uva, obtendo resultados satisfatórios de recuperação (100,60; 106,71 e 113,51%) do CBZ, utilizando o método de adição padrão. A validação parcial do método evidenciou que o sensor EPCM/2-HEAA apresenta capacidade ótima para ser empregado na quantificação de CBZ em baixa concentração.

PALAVRAS-CHAVE: Carbendazim. Sensor Modificado. Eletroquímica. Fungicida.

ABSTRACT

In the last two decades, there has been a significant increase in the use of ionic liquids (ILs), with possibilities for application in different areas. The various combinations of cations and anions to form compounds suitable for specific applications made ILs potential for different applications, such as common solvents, appreciable electrolytes, among others. The use of ILs as electrode modifiers has been reported intensely due to the significant contribution of these compounds in terms of intensity and selectivity for electrochemical applications. Ionic liquids based on imidazole cations and with anions $[PF_6^-]$ and $[BF_4^-]$ are the most found in the literature, while applications of ILs with other anions are quite limited. In this work, the ILs 1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate (EMImSCN), 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (EMImAc), 1-butyl-3-methylimidazolium acetate (BMImAc) and 2-hydroxyethylammonium acetate (2-HEAA), were investigated as potential carbon paste electrode modifiers (MCPE-ILs) applied in the detection of the carbendazim fungicide in Britton-Robinson (BR) buffer, using the differential pulse voltammetry technique. The parameters such as electrolyte pH, pre-concentration time, scan rate, pulse time and pulse amplitude that influence the voltammetric response have been optimized. The precision of the developed method showed satisfactory results of repeatability and reproducibility for MCPE/EMImAc, MCPE/BMImAc and MCPE/2-HEAA (DPR <11%), being within the limit accepted by ANVISA and INMETRO for low concentrations ($0.05 \mu\text{mol L}^{-1}$). The selectivity of the method performed for MCPE/2-HEAA revealed a low variation in the intensity of the anodic peak current of CBZ, less than 7.5%, in the investigated proportions of the interfering species. The analytical curve for MCPE/2-HEAA showed a linear range from 0.009 to $0.476 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($R^2 = 0.9964$) and limits of detection (1.68 nmol L^{-1}) and quantification (5.63 nmol L^{-1}). The sensor modified with 2-HEAA was applied to the grape juice sample, obtaining satisfactory recovery results (100.60; 106.71 and 113.51%) from CBZ, using the standard addition method. The partial validation of the method showed that the MCPE/2-HEAA sensor has an excellent capacity to be used in the quantification of low concentration CBZ.

Keywords: Carbendazim. Modified Sensor. Electrochemistry. Fungicide.

Lista de Figuras

Figura 1 - Estruturas moleculares dos cátions apróticos (a) e próticos (b) dos líquidos iônicos. Fonte: Próprio autor. _____	1
Figura 2 - Etapas reacionais das sínteses de líquidos iônicos apróticos com cátion imidazólio e ânion acetato. Fonte: próprio autor. _____	2
Figura 3 – A estatística do crescimento de artigos publicados relacionados a líquidos iônicos na última década. Fonte: Base de dados do portal Scopus. Busca realizada em janeiro de 2020. _____	3
Figura 4 - Estruturas de cátions e ânions de líquidos iônicos encontrados na literatura. Fonte: Próprio autor. _____	4
Figura 5 - Comparação do mecanismo de reação dos eletrodos EPC e EPCM-LI. A seta arqueada marca a transferência de elétrons heterogênea, enquanto as setas retas indicam a transferência dos elétrons através da interface líquido/líquido. Fonte: Opallo e Lesniewski, 2011 [1]. _____	8
Figura 6 - Esquema de uma célula eletroquímica contendo três eletrodos e ilustração dos fenômenos que acontecem na interface da superfície do eletrodo de trabalho e solução eletrolítica. Fonte: Próprio autor. _____	11
Figura 7 - Voltamograma típico de voltametria cíclica. Fonte: Próprio autor. _____	13
Figura 8 - Ilustração de aplicação de potenciais (A), perfil corrente vs potencial (B). Fonte: Pacheco et al. 2013 [53]. _____	16
Figura 9 - Estrutura molecular do Carbendazim. Fonte: Próprio autor. _____	18
Figura 10 - Ilustração da reação de síntese do líquido iônico acetato de 2-hidroxietilamônio (2-HEAA). Fonte: Alvarez et al. 2011 [39]. _____	22
Figura 11 - Espectros de infravermelho de (A) 2-aminoetanol, (B) ácido acético e (C) acetato de 2-hidroxietilamônio (2-HEAA), na região de 4000 - 400 cm^{-1} . _____	29
Figura 12 - Espectro Raman do acetato de 2-hidroxietilamônio (2-HEAA), na região de 3540 - 400 cm^{-1} . _____	31
Figura 13 - Espectros de infravermelho e Raman dos líquidos iônicos apróticos EMImSCN (A), na região de 3300 - 550 cm^{-1} e EMImAc (B) e BMImAc (C) na região de 550 - 1800 cm^{-1} . _____	32
Figura 14 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos com diferentes teores de modificados comparados ao EPC. _____	35
Figura 15 - (A) Voltamogramas cíclicos dos eletrodos modificados. (B) Relação de ($v^{1/2}$) vs (I_p). _____	36
Figura 16 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos EPC e os EPCM-LI (EMImSCN, EMImAc, BMImAc e 2-HEAA) com 10% de modificante em solução aquosa de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (1,00 mmol L^{-1}) em KCl (1,00 mol L^{-1}), 50 mV s^{-1} . _____	39
Figura 17 - Mecanismo proposto para a oxidação do Carbendazim. Fonte: Gao e colaboradores [81]. _____	41
Figura 18 - Voltamogramas de pulso diferencial anódico avaliando diferentes pH do meio (A). Variação do sinal analítico anódico para os eletrodos EPCM-LI (B). _____	42

- Figura 19** - Gráfico de distribuição de espécies do Carbendazim variando o pH. Fonte: Os dados da plataforma Chemicalize foram utilizados para prever o comportamento do CBZ em diferentes pH, disponível em <chemicalize.com/#/calculation> acessado em 01/07/2019, desenvolvido pela ChemAxon. _____ 44
- Figura 20** - Voltamogramas de pulso diferencial anódico empregando os eletrodos para o estudo de tempo de pré-concentração de 0 a 900 s (A-B). _____ 46
- Figura 21** - Voltamogramas de pulso diferencial anódico obtidos com os eletrodos EPCM/BMImAc e EPCM/EMImAc na presença de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ (A e B), contaminação da solução de CBZ com o LI tiocianato de 1-etil-3-metilimidazólio (C e D) e solução tampão BR (pH 5,0) com apenas o EMImSCN (E e F). _____ 49
- Figura 22** - Voltamogramas de pulso diferencial anódico do estudo de velocidade de varredura, variando entre $5 - 30 \text{ mV s}^{-1}$ (A-B). _____ 51
- Figura 23** - Voltamogramas de pulso diferencial anódico avaliando a influência do tempo de pulso entre 2,5 a 50,4 ms (A-B). _____ 53
- Figura 24** - Voltamogramas de pulso diferencial anódico para avaliar diferentes amplitudes de pulso entre 10 e 60 mV, empregando os eletrodos modificados (A-B). _____ 54
- Figura 25** - Comparativo do sinal-resposta dos eletrodos EPCM-LI (antes e depois das condições otimizadas) e EPC na presença de $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ do carbendazim. _ 57
- Figura 26** - Curva analítica para diferentes concentrações de CBZ utilizando o EPCM/2-HEAA. _____ 59
- Figura 27** - Gráficos de porcentagem da interferência de espécies concomitantes na presença de $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de carbendazim, nas proporções de 0,1:1,0 (cinza) e 1,0:1,0 (azul) de espécies:CBZ, utilizando o eletrodo EPCM/2-HEAA (n = 3). _____ 62
- Figura 28** - (A) voltamogramas VPD para a determinação de CBZ em uma amostra de suco de uva industrializado em várias concentrações de 0,198 a $3,18 \mu\text{mol L}^{-1}$. (B) curva de adição padrão de CBZ. _____ 64

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos apróticos e prótico. ___	7
Tabela 2 - Relação das proporções utilizadas na obtenção dos eletrodos modificados. _____	25
Tabela 3 - Condições avaliadas para detecção do Carbendazim. _____	26
Tabela 4 - Atribuições das bandas dos espectros de infravermelho e Raman dos líquidos iônicos tiocianato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMImSCN), acetato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMImAc) e acetato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMImAc) em cm^{-1} . _____	33
Tabela 5 - Resultados encontrados para os valores de ΔE_p . _____	38
Tabela 6 - Valores de I_{pa}/I_{pc} dos eletrodos com e sem modificação. _____	39
Tabela 7 - Parâmetros otimizados para detecção do carbendazim. _____	56
Tabela 8 - Comparação da eficiência de alguns eletrodos modificados para detecção de Carbendazim. _____	60
Tabela 9 - Estudo de repetibilidade do eletrodo EPCM/2-HEAA em condições otimizadas na presença de carbendazim ($n = 10$). _____	61
Tabela 10 - Estudo de reprodutibilidade do eletrodo EPCM/2-HEAA em condições otimizadas na presença de carbendazim ($n = 6$). _____	61

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Definição e Aplicações Gerais	1
1.2. Desenvolvimento dos Líquidos Iônicos	2
1.3. Propriedades dos Líquidos Iônicos	5
1.4. Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados com Líquidos Iônicos.....	7
1.5. Aplicações de Líquidos Iônicos na Eletroquímica	9
1.6. Técnicas Voltamétricas	11
1.6.1. Voltametria Cíclica.....	13
1.6.2. Voltametria de Pulso Diferencial.....	15
1.7. Carbendazim.....	17
2. OBJETIVOS	20
2.1. Objetivo geral	20
2.2. Objetivos Específicos.....	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
3.1. Materiais.....	21
3.2. Síntese do Líquido Iônico Prótico acetato de 2-hidroxietilamônio (2-HEAA) 22	
3.2.1. Procedimento Experimental.....	22
3.3. Preparação de Soluções.....	23
3.3.1. Soluções eletrolíticas.....	23
3.3.2. Solução padrão de Carbendazim	23
3.4. Técnicas de Caracterização.....	24
3.4.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)	24
3.4.2. Espectroscopia Raman.....	24
3.5. Estudos Eletroquímicos.....	24

3.5.3.	Caracterização Eletroquímica dos Eletrodos	26
3.5.4.	Otimização de Parâmetros para a Detecção do Carbendazim	26
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1.	Espectroscopia Vibracional de Infravermelho (FTIR) e Raman	29
4.1.1.	Líquido Iônico prótico - LIP	29
4.1.2.	Líquidos Iônicos Apróticos - LIAs.....	32
4.2.	Caracterização Eletroquímica dos Eletrodos	34
4.2.1.	Determinação da Proporção dos Componentes no Eletrodo de Pasta de Carbono.....	34
4.2.2.	Comportamento eletroquímico dos eletrodos em solução de Ferri/Ferro	36
4.3.	Detecção de Carbendazim Utilizando os Eletrodos Modificados	40
4.3.1.	Otimização da Influência do meio.....	41
4.3.3.	Otimização da Influência da Técnica.....	50
4.3.4.	Sensibilidade	58
4.3.5.	Precisão.....	60
4.3.6.	Seletividade	62
4.3.7.	Exatidão do método.....	63
5.	CONCLUSÃO.....	65
6.	PERSPECTIVAS DO TRABALHO.....	66
7.	REFERÊNCIAS	66
8.	TRABALHOS	74

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo conforto em momentos difíceis e por me manter perseverante durante toda esta jornada vivida. E ainda, pela fé de um futuro melhor para todos.

À minha família, pelo respeito as minhas decisões, apoio e confiança nessa jornada acadêmica e da vida. À minha mãe maior exemplo que tenho de lutar por aquilo que acredito e meu incentivo diário a alcançar meus objetivos.

À minha orientadora, professora doutora Eliana Midori Sussuchi por compartilhar seu conhecimento acadêmico e de ser humano, pelo exemplo de perseverança, determinação, persistência, por estar sempre disposta a ajudar e por ter me acolhido como seu aluno na pós-graduação.

Ao meu coorientador, professor doutor Frederico Guilherme de Carvalho Cunha pelos ensinamentos e contribuições no desenvolvimento desta pesquisa e apoio nas horas precisas.

Ao professor doutor Luiz Pereira da Costa por ter fornecido parte do material de estudo.

Ao Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT) pela infraestrutura ímpar que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho e principalmente, a conhecer e operar muitos dos seus equipamentos.

Ao Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) da Universidade Federal de Sergipe pelo suporte as análises.

À família do Laboratório LCNT pela recepção, apoio, companheirismo, amizades e conhecimento partilhados. Em especial à Mércia, Jonatas e Anderson que tanto ajudaram na compreensão dos experimentos realizados na eletroquímica.

Aos Professores (as) das disciplinas cursadas, pelo conhecimento partilhado.

Aos amigos (as) pelo apoio com palavras de esperança, perseverança, confiança e por sempre me ajudarem a acreditar em mim.

À UFS e ao PPGQ pela oportunidade de realizar o mestrado, à CNPq pelo auxílio financeiro.

Aos professores da banca de qualificação e de defesa pelas colaborações e sugestões, e aos professores que tive ao longo da vida por contribuírem com a minha formação pessoal, intelectual e profissional.

Meu muito obrigado a todos pelas contribuições.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LI	– Líquido Iônico
LIA	– Líquido Iônico Aprótico
LIP	– Líquido Iônico Prótico
EPC	– Eletrodo de Pasta de Carbono
EPCM	– Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado
EPCM-LI	– Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados com Líquidos iônicos
FTIR	– Infravermelho com Transformada de Fourier
VC	– Voltametria Cíclica
VPD	– Voltametria de Pulso Diferencial
ANVISA	– Agência Nacional de Vigilância Sanitária
INMETRO	– Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
Cohidro	– Companhia de desenvolvimento de recursos hídricos e irrigação de Sergipe
CBZ	– Carbendazim
LMR	– Limite Máximo de Resíduo
EMImAc	– Acetado de 1-etil-3-metilimidazólio
EMImSCN	– Tiocianato de 1-etil-3-metilimidazólio
BMImAc	– Acetato de 1-butil-3-metilimidazólio
2-HEAA	– Acetato de 2-hidroxietilamônio
BMImBF ₄	– Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio
BMImTf ₂ N	– Bis(trifluorometilsulfonil)imida 1-butil-3-metilimidazólio
HMImPF ₆	– Hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio
EAN	– Nitrato de etilamônio
EOAN	– Nitrato de etanolamônio
NiO	– Nanopartículas de oxido de níquel
MWCNTs	– Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
PSi	– Sílica porosa
Pt	– Platina

MEV	– Microscopia eletrônica de varredura
VOQ	– Voltametria de onda quadrada
CC	– Cronocoulometria
VRAPD	– Voltametria de redissolução por adsorção de pulso diferencial
GS	– Nanofolhas de grafeno
rGO	– Oxido de grafeno reduzido
HMIImTf ₂ N	– Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazólio
GP	– Antioxidante galato de propila

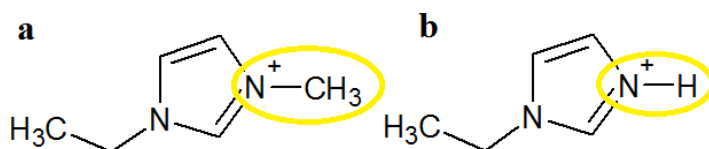
1. INTRODUÇÃO

1.1. Definição e Aplicações Gerais

Os líquidos iônicos são comumente descritos como substâncias formadas puramente por ânions e cátions que tem ponto de fusão, na sua maioria, inferior a temperatura ambiente [1, 2]. Essa definição geral limita-se a distinguir os LIs dos sais fundidos [3]. A definição dos LIs ainda é foco de muitos debates por existirem variações contrastantes quanto à definição [4]. Por conveniência, a definição adotada descreve um sistema com fraca interação interiônica, que diminui a energia de retículo cristalino [5]. Essa definição leva em consideração que a assimetria do cátion volumoso causa o rompimento do empacotamento regular da rede cristalina, diminuindo o ponto de fusão, menor que 100 °C [6, 7]. Essa característica proporciona aos LIs uma estrutura supramolecular cristalina iônica no estado líquido [4].

Os LIs podem ser classificados como apróticos (LIAs), que são geralmente os mais utilizados nas diversas áreas [8], e os líquidos iônicos próticos (LIPs), que ainda são pouco estudados [9, 10]. A principal diferença entre LIAs e LIPs é a transferência de prótons, que ocorre nos LIPs, resultando em sítios doadores e receptores de prótons [10]. A Figura 1, mostra estruturas moleculares típicas de cátions apróticos (a) e próticos (b).

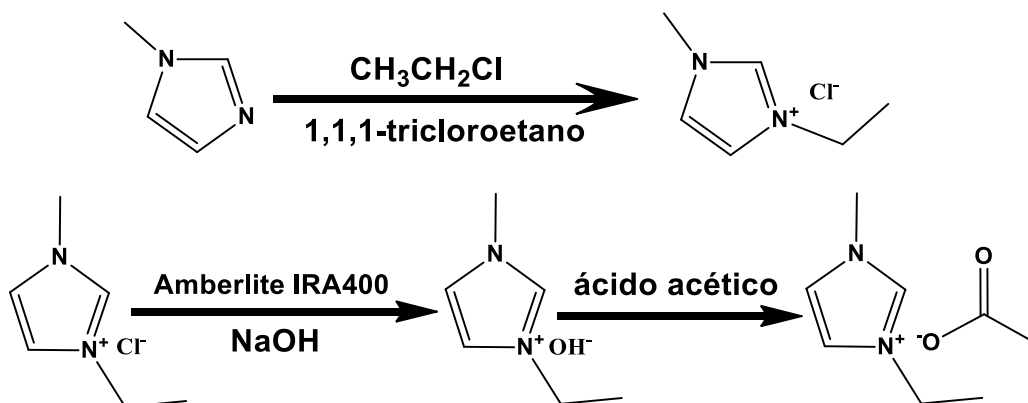
Figura 1 - Estruturas moleculares dos cátions apróticos (a) e próticos (b) dos líquidos iônicos. **Fonte:** Próprio autor.



As sínteses dos LIAs ocorrem, inicialmente, por uma reação de Menshutkin [11], que envolve um mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2) [12]. A segunda etapa da síntese corresponde à reação de Finkelstein [7], onde ocorre a troca do ânion, à exemplo os LIs com cátion imidazólio (Figura 2) [13]. Os LIPs são

sintetizados via reação de neutralização de um ácido com uma base de Brönsted [14], resultando na transferência de próton do ácido para a base.

Figura 2 - Etapas reacionais das sínteses de líquidos iônicos apróticos com cátion imidazólio e ânion acetato. **Fonte:** próprio autor.



Existe uma variedade de aplicações dos LIs, algumas delas são na área de eletroquímica no desenvolvimento de sensores e biosensores [1, 3], catálise de reações homogêneas de sínteses orgânica e inorgânica [15], catalise para reação de condensação aldólica [16], solvente para separação azeotrópica de etanol e heptano [17], solvente para síntese de quantum dots [18], solvente para captura de iodo radioativo [19], microcápsulas com tintas eletrônicas através de eletropulverização [20], pré-tratamento com LI para extração de biopolímeros de colágeno de escamas de peixe [21], pré-tratamento com LI para produção de etanol a partir de cascas de madeira [22], película para melhorar a resistência a corrosão de aço [23], lubrificantes verdes para formação de metal [24] e outros. Além disso, os LIs são utilizados como solventes, podendo até substituir os solventes convencionais no futuro, devido suas propriedades físicas e químicas ajustáveis [9, 25, 26].

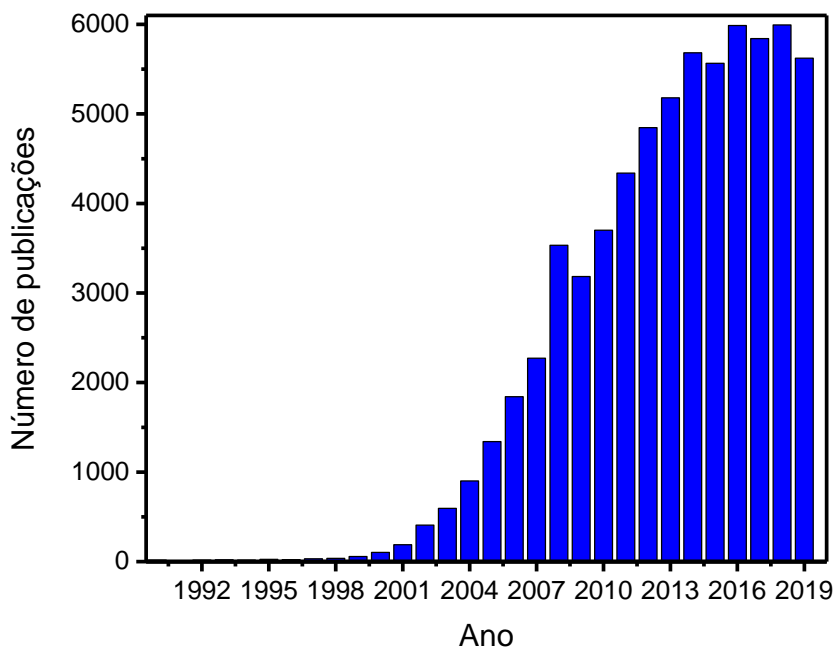
1.2. Desenvolvimento dos Líquidos Iônicos

O desenvolvimento dos líquidos iônicos (LIs) pode ser traçado desde 1914, quando Paul Walden relatou a síntese do nitrato de etilamônio (EAN), o primeiro líquido iônico produzido em temperatura ambiente, com ponto de fusão de $12\text{ }^\circ\text{C}$ [2, 7]. Porém, existem relatos na literatura de que o primeiro LI foi produzido por Gabriel

e Weiner em 1888, com a síntese do nitrato de etanolamônio (EOAN), que tem ponto de fusão entre 52-55 °C [3, 9, 10, 26]. No entanto, os LIs não despertaram muito interesse na época, de modo que as propriedades do EAN só foram investigadas durante a década de 80 [7]. As pesquisas sobre LIs começaram a avançar apenas em 1982, quando Wilkes e Zaworotko sintetizaram LIs estáveis à água e ao ar, utilizando cátion imidazólio [27]. Após esse período, muitas pesquisas foram desenvolvidas usando LIs à base do cátion imidazólio e dos ânions tetrafluoroborato $[BF_4]^-$ e hexafluorofosfato $[PF_6]^-$ [3, 7].

Em um levantamento realizado no portal da *Scopus*, utilizando a palavra-chave “Ionic Liquids” em títulos, palavras-chave e resumos, o número de artigos publicados, nas últimas três décadas, ultrapassa 50 mil publicações relacionadas ao termo nas diversas áreas de conhecimento (Figura 3).

Figura 3 – A estatística do crescimento de artigos publicados relacionados a líquidos iônicos na última década. **Fonte:** Base de dados do portal Scopus. Busca realizada em janeiro de 2020.



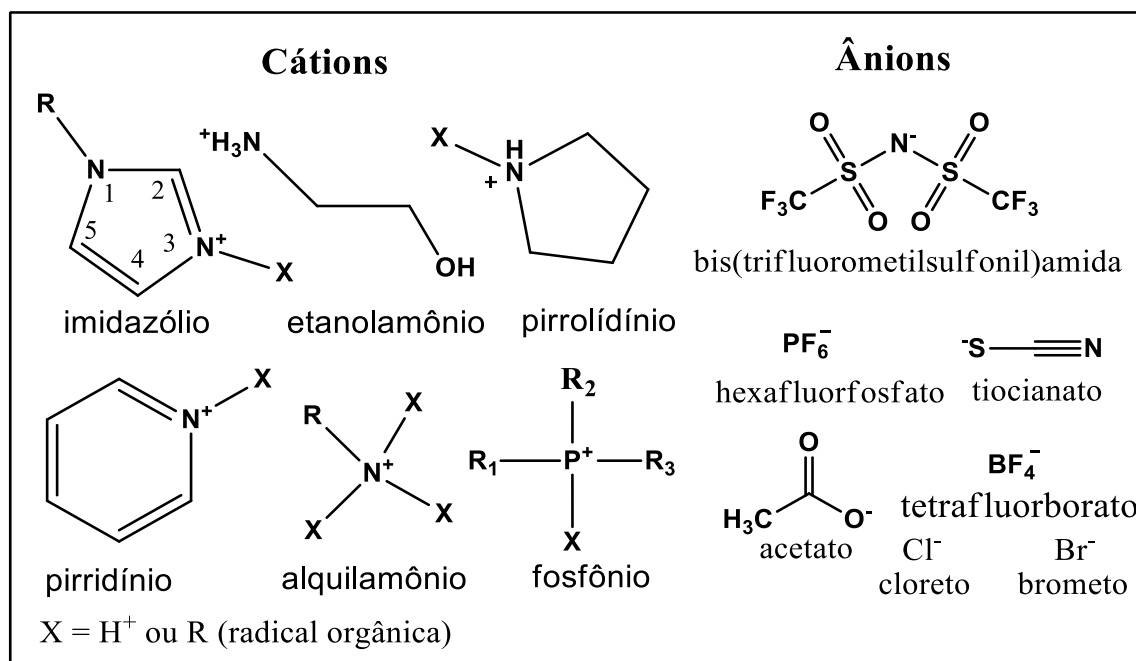
Na segunda década, o número de pesquisas publicadas sobre LIs aumentou consideravelmente, chegando a 3539 em 2008. O número de publicações tem relação direta com as diversas aplicações dos LIs, que são exploradas nas diferentes áreas

do conhecimento, devido ao conjunto de propriedades ajustáveis que os LIs apresentam.

Recentemente, uma investigação identificou 1248 LIs descritos na literatura com o cátion 1-3-dialquilimidazólio [$C_1C_nIm^+$], onde n varia de 1 a 12 carbonos. Desse total, apenas 12 cátions são amplamente estudados e aplicados, sendo os cátions [$C_1C_2Im^+$] e [$C_1C_4Im^+$] os mais utilizados. Foram identificados também, 16 diferentes ânions, sendo que 5 deles ($[BF_4^-]$, $[Cl^-]$, $[PF_6^-]$, $[Tf_2N^-]$ e $[Br^-]$) correspondem a 76% dos LIs e são os mais estudados e utilizados [28]. Ânions como $[CH_3COO^-]$ e $[SCN^-]$ ainda são poucos estudados e aplicados.

Atualmente são conhecidos diversos LIs com diferentes cátions como imidazólio, piridínio, alquilamônio, pirrolidínio e fosfônio combinados a ânions, tais como, haletos, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, acetato, tiocianato, dicianamida, bis(trifluorometilsulfonyl)amida e trifluorometanosulfonato formam LIs, e muitos estão descritos na literatura (Figura 4).

Figura 4 - Estruturas de cátions e ânions de líquidos iônicos encontrados na literatura.
Fonte: Próprio autor.



1.3. Propriedades dos Líquidos Iônicos

Existe a possibilidade de milhões de combinações de cátions e ânions para a formação dos líquidos iônicos [28]. Em função disso, as propriedades desses compostos podem variar muito, de hidrofílico a hidrofóbico, de não inflamável a inflamável, de volátil a não volátil [2]. Além disso, a depender da combinação de cátion e ânion, os LIs podem apresentar densidade, ponto de fusão e viscosidade variáveis [2, 10]. Muitos trabalhos relatam propriedades importantes dos líquidos iônicos, tais como, ampla faixa de temperatura, pressão de vapor desprezível, não inflamável, baixa toxicidade (solvente verde), boa estabilidade química e térmica, alta condutividade iônica e ampla janela eletroquímica [2, 10, 14, 29].

As propriedades de muitos LIs podem ser consultadas no banco de dados de referência padrão ILThermo [30], criada com o intuito de organizar e facilitar o acesso gratuito às propriedades físicas e químicas dos LIs. No banco de dados estão disponíveis 1826 diferentes líquidos iônicos.

Os LIPs, em comparação aos LIAs, apresentam condutividade, fluidez e menores pontos de fusão, além de serem mais economicamente viáveis e fáceis para sintetizar, uma vez que sua síntese não envolve a formação de subprodutos. A respeito da toxicidade e biodegradabilidade dos LIs, os estudos não são claros, causando certa insegurança para aplicação industrial [2].

A seguir, são apresentadas algumas propriedades físicas e químicas dos LIs e como elas podem contribuir para a modificação de eletrodos.

- *Condutividade iônica*: depende dos portadores de cargas e de sua mobilidade iônica. Por serem compostos apenas por íons, era esperado que os LIs apresentassem condutividade superior em relação às soluções, porém esses compostos têm condutividade menor que as soluções concentradas [1]. Esse fenômeno é observado por conta da alta viscosidade, que impede a mobilidade dos íons do LI [31].

- *Não inflamável e pressão de vapor insignificante*: essas propriedades tornam os LIs seguros e fáceis para aplicação como modificadores de eletrodos e, também, permitem estudar a morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos eletrodos modificados [1].

- *Viscosidade*: os LIs, por terem maior viscosidade que a maioria dos solventes orgânicos e apresentarem viscosidade comparável à de líquidos hidrofóbicos [1, 3], possibilitam o uso como aglutinante, a exemplo do óleo mineral e da parafina. Sendo assim, os LIs hidrofóbicos desempenham também o papel de aglutinar as partículas do pó de grafite em eletrodos de pasta de carbono.

- *Janela eletroquímica (estabilidade eletroquímica)*: é a faixa de potencial onde o cátion e o ânion do LI não são oxidados e/ou reduzidos. A janela eletroquímica pode variar de 2,0 a 6,0 V [3, 31]. Essa propriedade é importante quando se deseja aplicar os LIs como eletrólitos suporte, viabilizando a investigação de espécies que apresentam altos potenciais de oxirredução [1]. De modo geral, a estabilidade eletroquímica dos LIs segue a ordem imidazólio < amônio < fosfônio. O aumento da cadeia alquila amplia a janela eletroquímica e o efeito inverso é observado quando o número de substituintes alquila aumenta no cátion [2]. A estrutura do ânion também afeta a estabilidade eletroquímica. Enquanto isso, para LIPs a estabilidade é aumentada pela facilidade de transferência de prótons, devido a fortes efeitos intermoleculares, como mobilidade iônica, interação íon-íon e ligação de hidrogênio.

- *Estabilidade térmica*: é dependente, principalmente, do ânion, por apresentar natureza nucleofílica e de coordenação. Geralmente, para os cátions de imidazólio com diferentes ânions, a estabilidade térmica segue a ordem: [OAc]⁻ < [Cl]⁻ < [Br]⁻ < [I]⁻ < [NO₃]⁻ < [HSO₄]⁻ < [BF₄]⁻ < [Tf₂N]⁻ < [TfO]⁻ < [PF₆]⁻ < [ClO₄]⁻. Para diferentes cátions, a estabilidade térmica dos LIAs, com o mesmo ânion, segue a ordem: imidazólio > piridina > pirrolidínio > fosfônio. A estabilidade térmica dos LIPs depende da ΔpK_a , resultante da diferença dos valores de pKa do ácido constituinte e da base protonada em água [32]. Um ΔpK_a maior desempenha um papel positivo na estabilidade térmica [2]. Por exemplo, o ácido acético tem pKa 4,8 e o 2-amietanol tem pKa 9,5, sendo que o valor de ΔpK_a será a diferença dos pKa dos reagentes (9,5 - 4,8 = 4,7). Miran e colaboradores [32] afirmam que $\Delta pK_a \geq 4$ promove uma transferência de prótons completa para aminas primárias e que a inclusão do grupo hidroxila ao cátion do LIP aumenta significativamente sua natureza iônica, em comparação com uma amina não funcionalizada.

- *Solubilidade*: tem importância significativa para a estabilidade dos eletrodos modificados com LIs. No entanto, existe a possibilidade de dissolução lenta dos LIs mais hidrofílicos em eletrólito aquoso. Contudo, eletrodos modificados com LIs são

relatados como estáveis, pelo menos na escala de tempo voltamétrico, ou seja, durante o período da análise [1].

Na Tabela 1 são apresentadas propriedades físicas e químicas dos líquidos iônicos tiocianato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMImSCN), acetato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMImAc), acetato de 1-butil-3-metilimidazolio (BMImAc) e acetato de 2-hidroxiethylamônio (2-HEAA), os quais serão aplicados neste trabalho como modificadores de eletrodos de pasta de carbono.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos apróticos e prótico.

Propriedades	EMImAc	BMImAc	EMImSCN	2-HEAA
Condutividade ($S.m^{-1}$)	0,28 [33]	0,06 [34]	2,32 [17]	0,30 [10]
Viscosidade ($mPa.s^{-1}$)	141,10 [33]	297,00 [35]	22,20 [36]	176,20 [37]
Densidade ($g.m^{-3}$)	1,03 [22]	1,06 [22]	1,12 [38]	1,15 [39]

Os valores para as propriedades dos LIs (Tabela 1), podem ser interpretados com influência do ânion comum para os cátions $[EMIm]^+$, $[BMIm]^+$, $[2-HEA]^+$ que, como mencionado anteriormente, tem maior contribuição nas propriedades dos LIs. A viscosidade comparada dos ânions $[Ac]^-$ e $[SCN]^-$ para o cátion $[EMIm]^+$ são bastante diferentes. Enquanto que, para os cátions $[EMIm]^+$, $[BMIm]^+$ com o ânion $[Ac]^-$, a viscosidade sofre influência do tamanho da cadeia. Dessa forma, a condutividade dos LIs demonstra uma dependência com a viscosidade apresentada por cada líquido iônico.

Considerando que os LIs apresentam propriedades promissoras para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos, este trabalho propõe a aplicação dos LIAs e LIP como modificadores de eletrodos de pasta de carbono.

1.4. Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados com Líquidos Iônicos

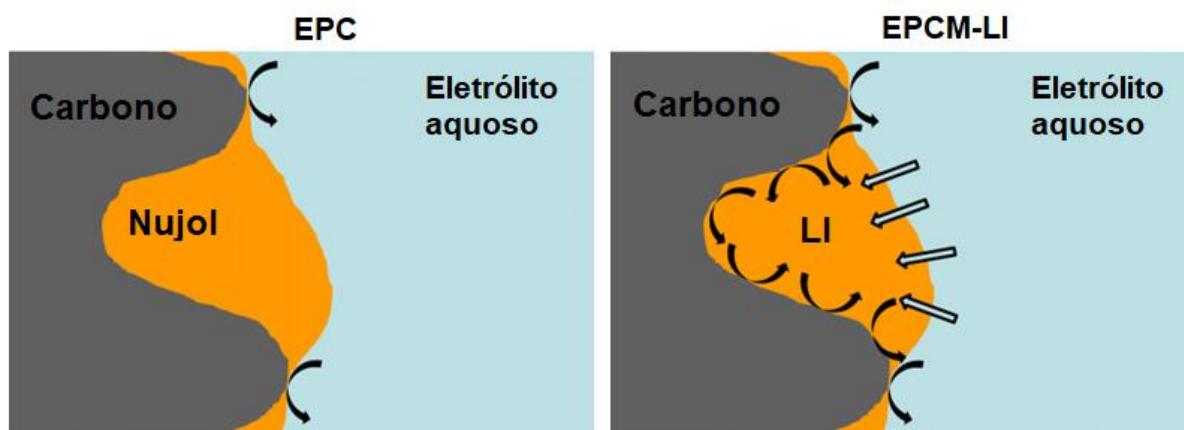
Os líquidos iônicos foram um dos primeiros compostos líquidos a serem usados como modificantes de eletrodos. A importância dos LIs só foi reconhecida depois dos anos 2000, quando o número de publicações que relataram resultados significativos

teve um crescimento acelerado, chegando em 2010 a cerca de 300 publicações sobre eletrodos contendo LIs como um dos componentes, e foram considerados como ferramentas eletroanalíticas apreciáveis por suas propriedades [1].

Na maioria dos casos, os LIs hidrofóbicos são usados como modificantes para eletrodos de pasta de carbono. No entanto, quando o LI apresenta baixa viscosidade e é hidrofílico, o uso de aglutinante apolar (óleo mineral, parafina) é necessário para impedir que ocorra dissolução lenta do LI na solução eletrolítica [1].

Os líquidos iônicos contribuem com o aumento das correntes capacitiva e faradaica, favorecendo o aumento da área eletroativa, causando o aumento da condutividade iônica da superfície do eletrodo modificado [1]. A Figura 5 mostra como ocorre a transferência de elétrons em um eletrodo de pasta de carbono não modificado (EPC) e em eletrodo modificado com líquido iônico (EPCM-LI).

Figura 5 - Comparação do mecanismo de reação dos eletrodos EPC e EPCM-LI. A seta arqueada marca a transferência de elétrons heterogênea, enquanto as setas retas indicam a transferência dos elétrons através da interface líquido/líquido. **Fonte:** Opallo e Lesniewski, 2011 [1].



Na transferência de elétrons no EPCM-LI, uma fração do eletrólito é transferida através do LI/eletrólito e a reação do eletrodo ocorre na interface do carbono/LI, ou seja, dentro do corpo do EPCM-LI. No EPC, a reação ocorre na superfície do eletrodo em contato com o eletrólito. Por isso, o EPCM-LI terá uma área eletroativa maior que o EPC, resultando no aumento das correntes capacitiva e faradaica [1]. A lenta difusão

das espécies do eletrólito no LI, depende da viscosidade do líquido iônico que pode ser superada pelo efeito de acumulação.

O processo de difusão das espécies do eletrólito através dos LIs ocorre devido à alta organização estrutural no estado de agregação líquido que os LIs apresentam, o que os diferencia dos solventes convencionais, permitindo aplicações em diversas áreas de síntese e desenvolvimento de eletrodos [40, 41].

1.5. Aplicações de Líquidos Iônicos na Eletroquímica

Os líquidos iônicos são utilizados na eletroquímica como eletrólitos e modificantes de eletrodos, neste último caso, existe a possibilidade de utilizar outros materiais junto com LIs para melhorar a sensibilidade do sinal analítico do eletrodo na detecção de espécies eletroativas. Nanopartículas metálicas e nanotubos são alguns dos materiais utilizados para modificação de EPC [42–46].

Ensafi e colaboradores [42], utilizaram nanopartículas de platina (Pt) suportadas em silício poroso (PSi) e o líquido iônico hexafluorofosfato de 1-n-hexil-3-metilimidazólio (HMImPF₆) para obter um EPCM-LI. A técnica de voltametria de *stripping* foi utilizada para detecção simultânea de morfina e codeína limites de detecção de 30,00 e 20,00 nmol L⁻¹, respectivamente, com boa reprodutibilidade de sinal-resposta aplicado em amostras reais de urina e sangue.

Em outro estudo realizado por Mulaba-Bafubiandi e colaboradores [43], foram usadas nanopartículas de NiO e o LI (HMImPF₆) como modificantes de eletrodo de pasta de carbono, aplicando a técnica de voltametria de onda quadrada (VOQ) para detecção de *p*-nitrofenol. O eletrodo apresentou boa estabilidade e limite de detecção de 7,00 nmol L⁻¹. O analito foi detectado em várias amostras de água. Outros trabalhos que utilizam nanopartículas e LI para modificação de eletrodos foram revisados por Franzoi e colaboradores [44].

Aleixo e colaboradores [45] aplicaram nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) junto com o líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMImBF₄) como modificantes de eletrodos. No estudo, foram empregadas as técnicas de voltametria cíclica, onda quadrada e pulso diferencial. O sensor eletroquímico foi aplicado na detecção de sulfaclopiridazina (4-amino-N-(6-

cloropiridazin-3-il)benzenossulfonamida) em amostra de leite e água com limites de detecção de 4,65 mg L⁻¹ e 0,09 mg L⁻¹, respectivamente.

Daneshvar e colaboradores [46] utilizaram um compósito híbrido de grafeno/nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) e o líquido iônico bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazólio (BMImTf₂N), para a determinação de carbamazepina e paracetamol em amostras de comprimidos e urina, com limite de detecção de 0,23 µmol L⁻¹ e 0,26 µmol L⁻¹, respectivamente.

Oliveira e colaboradores [47] utilizaram apenas o LI (BMImPF₆) como modificador. O EPCM-LI foi utilizado para a detecção do antioxidante galato de propila (GP) em amostras de biodiesel de soja enriquecido. O método proposto apresentou limite de detecção de 0,39 µmol L⁻¹, utilizando voltametria de onda quadrada. Os pesquisadores ressaltam ainda que o LI não precisou estar completamente livre de água residual e outras impurezas, tornando o LI mais atraente, uma vez que o procedimento de purificação é demorado [47].

Muitos trabalhos encontrados na literatura sobre EPCM-LI utilizam ânions como hexafluorofosfato [PF₆]⁻, tetraborato [BF₄]⁻ e bis(trifluorometilsulfonil)imida [Tf₂N]⁻, com cátions a base de imidazólio [42, 43, 45–47]. Outros LIs, contendo ânions como acetato e tiocianato, até o momento, não foram utilizados para modificação de eletrodos. Também não foram encontrados na literatura nenhum estudo comparativo entre LIAs e LIPs aplicados em sensores eletroquímicos.

Os LIs investigados neste trabalho já foram relatados como eletrólitos de suporte e solventes. O acetato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMImAc) foi empregado como meio eletrolítico na redução do nitrobenzeno [48, 49], o acetato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMImAc) foi aplicado na eletrodeposição de zinco [50], o tiocianato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMImSCN) foi usado como inibidor de corrosão de aço [51] e o acetato de 2-hidroxi-etanolamônio (2-HEAA) foi utilizado como solvente para o pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar [52].

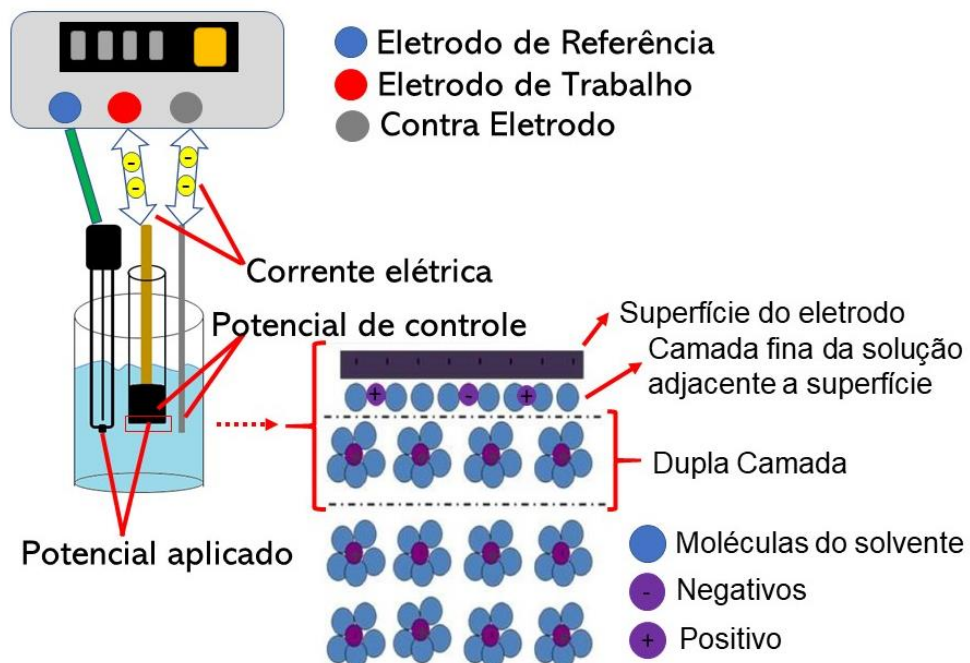
As técnicas voltamétricas utilizadas para o desenvolvimento desta pesquisa são: a voltametria cíclica e a voltametria de pulso diferencial e serão abordadas a seguir.

1.6. Técnicas Voltamétricas

A voltametria é uma técnica eletroanalítica classificada como dinâmica, devido a célula eletroquímica ser operada em presença de corrente elétrica ($i > 0$) que, por sua vez, é medida em função da aplicação de um potencial aplicado [53]. Sendo, o potencial um parâmetro ajustado e a corrente resultante é o parâmetro medido. A corrente pode ser expressa em função do potencial ($i = f(E)$). A magnitude da corrente representa o processo de oxirredução do analito, permitindo relacionar diretamente a concentração do analito na célula eletroquímica com a corrente medida. O sinal gerado em forma de curva é representado por um voltamograma. A corrente total é igual à soma da corrente faradaica (relativa à reação de oxirredução da espécie no eletrodo) e da corrente capacitiva (gerada em função do acúmulo de espécies iônicas do eletrólito na superfície do eletrodo) [53].

No esquema apresentado na Figura 6, os fenômenos de oxirredução ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a solução próxima a essa superfície.

Figura 6 - Esquema de uma célula eletroquímica contendo três eletrodos e ilustração dos fenômenos que acontecem na interface da superfície do eletrodo de trabalho e solução eletrolítica. Fonte: Próprio autor.



O potencial do eletrodo de trabalho é medido em relação ao eletrodo de referência (potencial constante), enquanto o contra eletrodo (auxiliar) permite uma conexão elétrica estável possibilitando a aplicação de corrente no eletrodo de trabalho (Figura 6). Para que o processo eletródico ocorra, é preciso que haja o transporte das espécies até a superfície do eletrodo de trabalho, ilustrado na Figura 6. Logo, a corrente é conduzida por processos de transferência de massa (processo deve ser contínuo), transferência de carga e reações químicas que ocorrem antes ou depois da transferência de elétrons [53].

O transporte de massa ocorre de três maneiras: migração, convecção e difusão. Os dois primeiros eventos, devem ser minimizados através do ajuste de condições experimentais. Para migração, o uso de excesso de eletrólito não reativo na solução, ou eletrólito suporte (50 a 100 vezes maior que a concentração do analito), impede a formação de campo elétrico devido ao gradiente de carga. Enquanto para a convecção, a agitação deve ser interrompida ou borbulhar gás, antes de aplicar o potencial. Dessa forma, o transporte de massa ocorrerá, basicamente, por difusão, que é o movimento espontâneo da espécie química [54].

A Equação Nernst (1) relaciona o potencial aplicado com a corrente faradaica que corresponde à concentração do analito.

$$E = E^{\circ} + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{i_{ox}}{-i_{red}} \right) \quad \text{Equação 1}$$

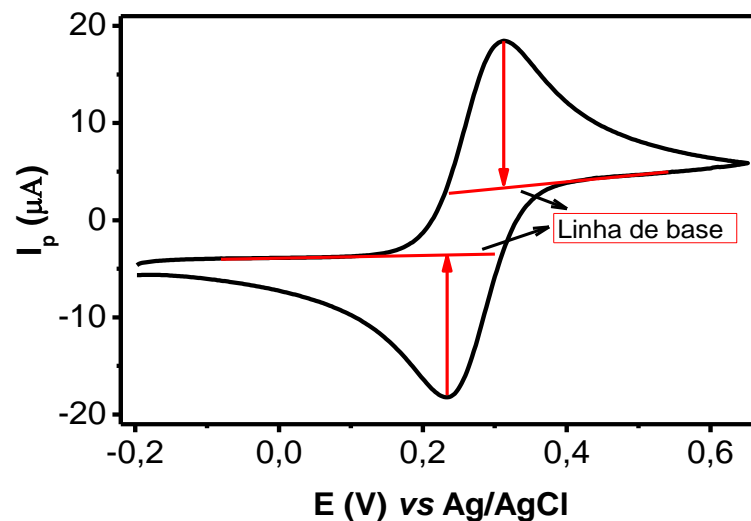
E é o potencial do eletrodo, E° é o potencial padrão da reação, R é a constante dos gases, T a temperatura absoluta, n o número de mols de elétrons transferidos na reação, F a constante de Faraday e as correntes de oxidação (i_{ox}) e redução (i_{red}) [54].

As respostas obtidas nas técnicas voltamétricas diferem na forma de obtenção dos sinais de excitação do potencial aplicado. Os perfis dos sinais de excitação mais comuns são: varredura linear, triangular, de onda quadrada e de pulso diferencial, que correspondem, respectivamente, às voltametrias linear, cíclica, de onda quadrada e de pulso diferencial [54]. A escolha da técnica depende da informação quantitativa-qualitativa que se busca sobre o analito ou sobre o processo de interação do analito com o eletrodo de trabalho [53].

1.6.1. Voltametria Cíclica

A técnica de voltametria cíclica (VC) é bastante usada para adquirir informações qualitativas, devido à sua característica de ser rápida em fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações, de transferência de elétrons e reações acopladas a processos adsorptivos [53]. A Figura 7 apresenta um voltamograma típico e indica como avaliar as correntes medidas dos picos anódico e catódico.

Figura 7 - Voltamograma típico de voltametria cíclica. **Fonte:** Próprio autor.



A medida da corrente faradaica é realizada traçando uma linha na horizontal, sobreposta nas regiões onde não está ocorrendo processos de oxidação e redução, como ilustrado na Figura 7. As correntes são medidas subtraindo do valor dos picos de corrente anódico e catódico do valor de corrente na linha horizontal no potencial dos picos de correntes do processo redox.

Os processos que ocorrem empregando a técnica de voltametria cíclica (VC) podem ser classificados em três sistemas (reversível, irreversível e *quasi*-reversível), para as reações que ocorrem na superfície do eletrodo.

- **Sistema reversível**

A reação ocorre com velocidade suficientemente alta para estabelecer um equilíbrio dinâmico na interface eletrodo/solução. Isso pode ser expressa pela Equação (1) de Nernst, onde a cinética da reação de transferência de carga é rápida ($K_s > 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$) e a transferência de massa apenas determinará as regras do processo. A corrente de pico catódico é dada pela Equação 2.

$$i_{pc} = -2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0 \quad \text{Equação 2}$$

n o número de elétrons, a área do eletrodo (A) em cm^2 , o coeficiente de difusão (D_0) em $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$, a concentração do analito (C_0) em mol L^{-1} e a velocidade de varredura (v) em V s^{-1} .

- **Sistema irreversível**

A velocidade de transferência de carga ($K_s < 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$) é lenta. Comparada com a velocidade de varredura, a concentração do analito no processo de oxidação ou redução não é somente função do potencial, assim, não possui comportamento de Nernst. Deve-se, então, considerar os termos K_s (velocidade de transferência de carga) e α (coeficiente de transferência). Dessa forma, a Equação 3 descreve a corrente de pico.

$$i_{pc} = -2,99 \times 10^5 n (\alpha n)^{1/2} A C_0 D_0^{1/2} v^{1/2} \quad \text{Equação 3}$$

O voltamograma para uma reação irreversível deve mostrar apenas uma das semi-reações (anódica ou catódica), que desloca com o aumento da velocidade de varredura e sofre influência de α e K_s .

- **Sistema quasi-reversível**

A corrente é controlada pela transferência de massa e pela transferência de carga. Neste caso, a Equação de Nernst não é totalmente satisfatória [53]. Mas, a Equação 2 também se aplica para essa situação. A irreversibilidade aumenta com o aumento da velocidade varredura, ao passo que é observada a diminuição da corrente do pico catódico em relação a corrente de pico anódico e uma separação entre eles [55].

Para avaliar qual dos sistemas (reversíveis, irreversíveis e *quasi*-reversíveis) governa determinado processo de reação que ocorre na superfície do eletrodo de trabalho, alguns parâmetros devem ser obedecidos (Quadro 1) [55]:

Quadro 1 - Parâmetros avaliados para reações reversíveis, irreversíveis e *quasi*-reversíveis. **Fonte:** Brett e Brett, 1996 [55].

Sistema Reversível	Sistema Irreversível	Sistema <i>Quasi</i> -Reversível
$I_p \propto v^{1/2}$	$I_p \propto v^{1/2}$	I_p aumenta com $v^{1/2}$
E_p independe de v	E_p depende de v	E_p aumenta com v
$ E_p - E_{p/2} = 56/n \text{ mV}$	$ E_p - E_{p/2} = 48/\alpha n \text{ mV}$	$ E_p - E_{p/2} > 56/n \text{ mV}$
$\Delta E_p = 57/n \text{ mV}$	Ausência do pico inverso	$\Delta E_p > 57/n \text{ mV}$
$ I_{p,a}/I_{p,c} = 1$	-	$ I_{p,a}/I_{p,c} \neq 1$

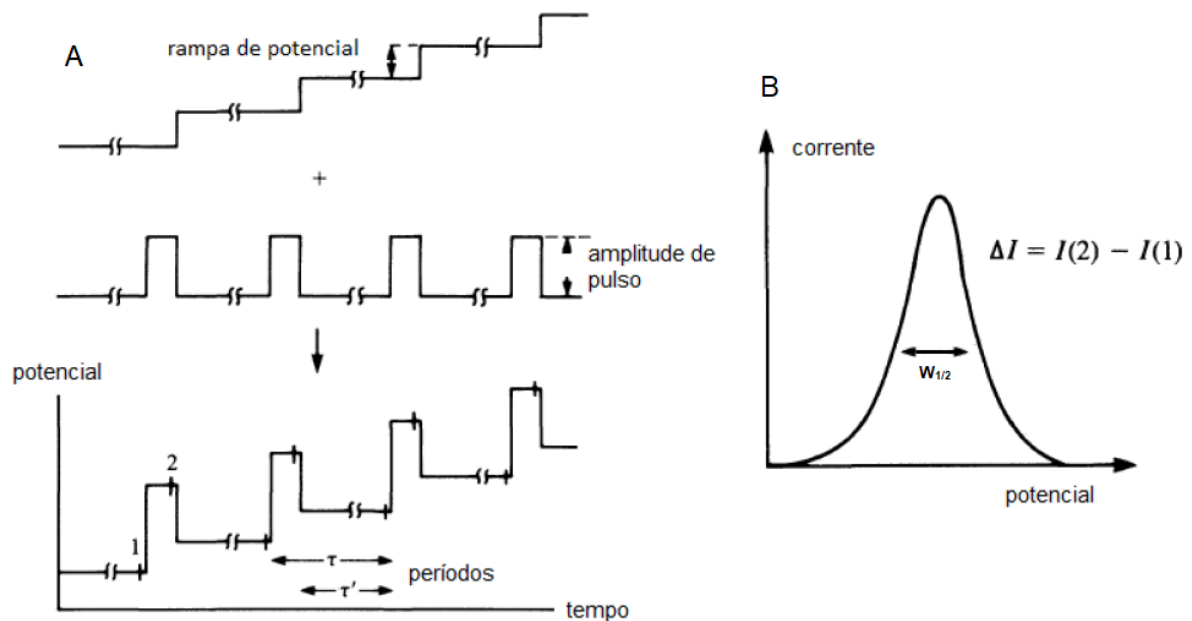
E_p = potencial de pico; $E_{p/2}$ = potencial de meia onda; I_p = corrente de pico; $v^{1/2}$ = raiz quadrada da velocidade de varredura; $|I_{p,a}/I_{p,c}|$ = razão de corrente anódica e catódica e ΔE_p = variação de potencial.

Ao aplicar a técnica de voltametria cíclica na investigação do comportamento eletroquímico de uma espécie, é possível classificar a reação com base no perfil voltamétrico, que deve ser relacionando aos parâmetros registrados no Quadro 1. A reversibilidade ou irreversibilidade do sistema indica qual o perfil da reação eletródica, funcionando como uma importante técnica de caracterização.

1.6.2. Voltametria de Pulso Diferencial

Na voltametria de pulso diferencial (VPD), é aplicado ao eletrodo de trabalho pulsos com uma amplitude fixa em uma rampa de potencial-base, que é aumentada entre os pulsos, de forma igualmente crescentes [53, 55]. A Figura 8 esquematiza o processo que ocorre em VPD.

Figura 8 - Ilustração de aplicação de potenciais (A), perfil corrente vs potencial (B).
Fonte: Pacheco *et al.* 2013 [53].



A VPD tem resposta semelhante a primeira derivada de um pico. O potencial do pico (E_p) é usado para identificar as espécies, por aparecerem próximas ao potencial de meia-onda ($E_{1/2}$), podendo ser expresso pela Equação 4. Com o aumento da irreversibilidade, E_p se distancia de $E_{1/2}$ (sistema reversível), ao mesmo tempo que aumenta a largura do pico e ocorre a diminuição da altura [55].

$$E_p = E_{1/2} \pm \frac{\Delta E}{2} \quad \text{Equação 4}$$

ΔE é a amplitude do pulso.

A corrente de pico é medida antes e depois da aplicação do pulso, registrada a diferença entre elas *versus* o potencial aplicado (Figura 8B). Esse método tem por objetivo fazer a correção da corrente capacitiva. O voltamograma apresenta forma gaussiana, onde a área é proporcional à concentração da espécie oxidada ou reduzida. A Equação 4.1 demonstra esse comportamento.

$$i_p = \frac{nFAD^{1/2}C}{\sqrt{\pi t_m}} \left(\frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right) \quad \text{Equação 4.1}$$

$$\sigma = \exp\left(\frac{nF\Delta E}{2RT}\right) \quad \text{Equação 4.2}$$

i_p representa a corrente do pico, “n” é o número de elétrons envolvidos na reação, “F” é a constante de Faraday (coulombs), “A” representa a área do eletrodo (cm^2), o tempo entre as leituras antes e depois da corrente está representada por t_m (s), “D” é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), a concentração do analito é indicada por “C” (mmol L^{-1}), sigma (σ) é dada pela Equação 4.2 e ΔE é a amplitude do pulso.

O termo $(1-\sigma)/(1+\sigma)$ descreve o efeito ΔE em i_p . Esse termo aumenta quando $|\Delta E|$ aumenta, atingindo um valor unitário muito grande, como mostrado na Equação 4.2, sendo σ proporcional a ΔE . Valores maiores que 100 mV para $|\Delta E|$ inviabilizam o uso em VPD, pois a diferença de potencial dos lados do voltamograma (Figura 8b), que representa a largura do pico a meia altura ($W_{1/2}$) aumentará muito, levando à perda de resolução [55].

Utilizando os eletrodos modificados com líquidos iônicos e as técnicas eletroquímicas descritas acima, é possível avaliar o desempenho dos eletrodos para a detecção de espécies eletroativas. Como mencionado na seção anterior, os LIs apresentam sensibilidades para detecção eletroquímica de diferentes espécies nitrogenadas e oxigenadas. Na próxima seção será discutido sobre a detecção do fungicida carbendazim que será o analito estudado neste trabalho. O carbendazim é um dos analitos que o nosso Grupo de Pesquisa do Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia - LCNT tem estudado utilizando técnicas voltamétricas [56].

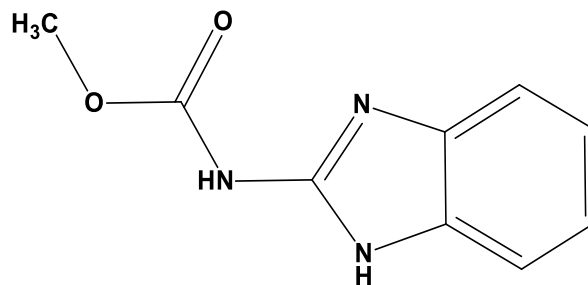
1.7. Carbendazim

A lei 7.802 de 1989, define os agrotóxicos como agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao combate da ação danosa de seres vivos considerados nocivos. É usado nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e, também, de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja preservá-los. São considerados agrotóxicos substância e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento [57].

O Carbendazim (CBZ) é classificado como fungicida e faz parte do grupo químico benzimidazol. O metil-2-benzimidazolio-carbamato (Figura 9), é empregado

na modalidade de aplicação foliar em diversas culturas como algodão, citros, feijão, maçã, soja e trigo, além de sementes. Seu vasto uso na pulverização de folhagens, tratamento de sementes e tratamento do solo se deve ao controle de fungos. O CBZ é de baixa toxicidade (nível III - moderadamente tóxico) para mamíferos, prejudicando a reprodução e o crescimento [58].

Figura 9 - Estrutura molecular do Carbendazim. **Fonte:** Próprio autor.



Segundo dados do relatório da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), no período de 2013-2015, o CBZ foi um dos agrotóxicos que mais se destacou, por apresentar o maior índice nos alimentos avaliados. Foram avaliados no total 2.553 amostras, o que corresponde a 21% das amostras analisadas no relatório. Sendo que 327 amostras foram consideradas insatisfatórias, apresentando alto índice de detecções irregulares, acima do permitido. Foi um dos agrotóxicos com maior número presente em alimentos que não tem um limite máximo de resíduos (LMR) estabelecido [59].

A absorção de CBZ pelas plantas ocorre através das raízes, sementes ou folhas, e, por fim, é transferido para a planta inteira. O CBZ é classificado como poluente por sua persistência em culturas, alimentos, no solo, na água e esgotos [60, 61]. Em virtude disso, faz-se necessário o monitoramento desse fungicida em diversas matrizes, de modo que a presença desse composto possa ser identificada e quantificada.

A detecção e quantificação de resíduos de fungicidas, incluindo o carbendazim, são relatadas por muitos métodos analíticos, como as técnicas de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) acoplado as técnicas de detecção, tais como a espectrometria de massa [62] e a espectrofotometria de fluorescência [63]. No entanto, essas técnicas possuem algumas implicações práticas, tais como uso de

solventes orgânicos, tempo de análise longo, múltiplas fases para preparação da amostra e derivatização de moléculas [64]. Por outro lado, as técnicas eletroquímicas chamam bastante atenção por sua simplicidade, baixo custo, respostas rápidas, alta sensibilidade, além de ter a possibilidade de realizar análise direta na amostra [64].

O emprego de técnicas voltamétricas e eletrodos modificados para detecção do CBZ são abrangentes na literatura [56, 64–68]. Os eletrodos visam fornecer sensores de baixo custo, sensíveis e seletivos com eficiência igual ou superior aos disponíveis no mercado. Em nosso Grupo de Pesquisa (Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia - LCNT), Santana e colaboradores [56] desenvolveram um sensor eletroquímico modificado com nanocompósito a base de nanocristais de ZnCdTe sintetizados *in situ* em óxido de grafeno reduzido (rGO), EPCM/ZCT-rGO, para detecção de CBZ em amostras reais de suco de laranja, utilizando a técnica de VPD. O limite de detecção para o Carbendazim foi de $91,60 \text{ nmol L}^{-1}$.

Com auxílio da técnica de voltametria de onda quadrada (VOQ), Maximiano e colaboradores [64], usando um eletrodo modificado com zeólita recristalizada, EPCMZ/1000H8, detectou simultaneamente os fungicidas CBZ e thiram. Foram encontrados limites de detecção de $3,51 \text{ nmol L}^{-1}$ e $6,74 \text{ nmol L}^{-1}$, respectivamente, em amostra de uma formulação agrícola. Wei e colaboradores [65] modificaram um eletrodo de carbono vítreo com nanofolhas de grafeno (GS) de 10–15 camadas, GS/GCE, e aplicaram a técnica de cronocoulometria (CC) para a detecção de CBZ. Foi alcançado um limite de detecção de $0,78 \text{ nmol L}^{-1}$. O eletrodo foi usado para detectar CBZ em amostras de água subterrânea, solo e pepino.

Um sensor eletroquímico a base de pasta de carbono modificada com o LI bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazólio (HMIImTf₂N), EPCM/HMIImTf₂N, foi desenvolvido para a determinação eletroquímica do CBZ, aplicando a técnica de voltametria de redissolução por adsorção de pulso diferencial (VRAPD), resultando em um limite de detecção de $1,70 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. O eletrodo foi usado para detectar CBZ em amostras de água de torneira [66].

A variedade de espécies eletroativas sensíveis a eletrodos modificados, torna a eletroanalítica importante e promissora para substituir outras técnicas de detecção pelos motivos já mencionados. Além disso, a diversidade de materiais utilizados para

modificação de eletrodos, faz com que a aplicação de outros materiais apresente melhor desempenho, baixo custo, seja seletivo e sensível a diferentes espécies.

Os eletrodos eletroquímicos desenvolvidos neste trabalho serão aplicados em amostra de suco de uva, fabricado no estado de Sergipe. Segundo informações do relatório anual da companhia de desenvolvimento de recursos hídricos e irrigação de Sergipe – Cohidro [69], o cultivo de uva no estado de Sergipe está iniciando, porém começa a alcançar nível comercial na produção da fruta que servirá de matéria-prima para produção de vinho [70]. Também se propõe investigar a influência das propriedades dos líquidos iônicos apróticos e próticos em eletrodos de pasta de carbono modificados para a detecção do fungicida carbendazim. Além de realizar um comparativo do desempenho eletroquímico dos eletrodos modificados com líquidos iônicos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Comparar o desempenho eletroquímico dos líquidos iônicos como modificantes em eletrodos de pasta de carbono, avaliando a influência das propriedades dos líquidos iônicos na detecção do fungicida carbendazim.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar o líquido iônico prótico acetato de 2-hidroxietilamônio (2-HEAA);
- Caracterizar os líquidos iônicos apróticos e prótico por espectroscopia no infravermelho (IV), espectroscopia Raman e outras técnicas;
- Investigar o desempenho eletroquímico dos eletrodos modificados com líquidos iônicos;
- Otimizar parâmetros que interferem na resposta eletroanalítica: pH, composição da pasta de carbono, velocidade de varredura, tempo de pré-concentração, tempo de pulso e amplitude de pulso;

- Avaliar se os eletrodos modificados apresentam melhor resposta na detecção do Carbendazim em comparação ao eletrodo não modificado.
- Aplicação dos eletrodos modificados em amostra real de suco de uva industrializado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Os reagentes usados no preparo de soluções aquosas para as análises eletroquímicas e na síntese do líquido iônico prótico, acetato de 2-hidroxi-etilamônio (2-HEAA) são apresentados no Quadro 2.

Quadro 2 - Reagentes utilizados, procedências e purezas.

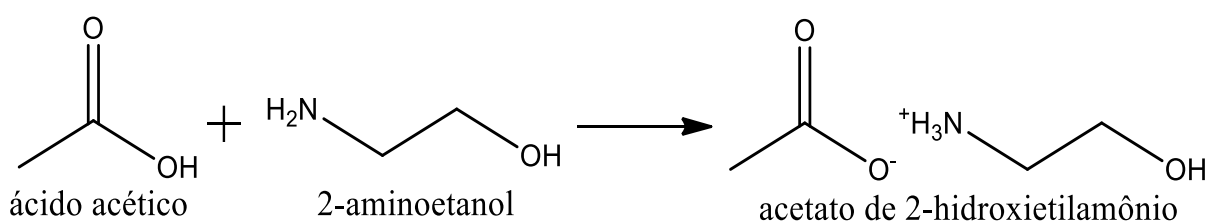
Reagente	Fórmula Molecular	Fabricante	Pureza %
Cloreto de potássio	KCl	Dinâmica	99,5
Ferrocianeto de potássio	$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	J.T. Barker	99,0
Ferricianeto de potássio	$K_3Fe(CN)_6$	J.T. Barker	100,0
Hidróxido de sódio	NaOH	Dinâmica	98,0
Ácido fosfórico	H_3PO_4	Dinâmica	98,0
Ácido bórico	H_3BO_3	Neon	99,5
Grafite em pó	C	Sigma-Aldrich	99,9
Água ultrapura	H_2O	Milli-Q	-
Etanolamina	$NH_2CH_2CH_2OH$	Neon	99,8
Ácido acético	CH_3COOH	Neon	99,8
Sulfato de cálcio	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Vetec	99,0
Cloreto de magnésio	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Dinâmica	99,0
Nitrato de cobre	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Vetec	98,0
Ácido ascórbico	$C_6H_8O_6$	IMPEX	99,0
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	Quimex	99,0
Acetonitrila	CH_3CN	Dinâmica	99,0

Os líquidos iônicos apróticos (LIAs), tiocianato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMImSCN), acetato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMImAc) e acetato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMImAc), foram obtidos do Grupo de Pesquisa coordenado pelo Prof. Dr. Luiz Pereira da Costa da Universidade Federal da Amazônia.

3.2. Síntese do Líquido Iônico Prótico acetato de 2-hidroxiethylamônio (2-HEAA)

A síntese dos líquidos iônicos próticos (LIP) é descrita como uma reação de neutralização ácido-base (Figura 10) com o controle da temperatura durante todo o processo de síntese, formando LIP de Brönsted [37, 39]. Algumas de suas principais vantagens estão no baixo custo e simplicidade no procedimento experimental [39].

Figura 10 - Ilustração da reação de síntese do líquido iônico acetato de 2-hidroxiethylamônio (2-HEAA). **Fonte:** Alvarez *et al.* 2011 [39].



3.2.1. Procedimento Experimental

Uma quantidade da base 2-aminoetanol com pureza 99,8% (8,3 mol L⁻¹) foi adicionada ao balão de vidro de três vias de 50 mL equipado com condensador de refluxo, termômetro e funil de bromo. O ácido acético com pureza 99,8% (8,7 mol L⁻¹) foi adicionado gota a gota por cerca de 40 minutos com agitação magnética constante. O balão foi montado em banho de gelo, mantendo a temperatura entre 20 - 25 °C. A agitação e banho térmico foram mantidos por 24 horas com monitoramento da temperatura que variou de 20 – 25 °C. Obteve-se ao final da reação um líquido viscoso de coloração amarelo escuro. O rendimento da síntese foi satisfatório (92%), considerando a quantidade (em volume) no início e final da síntese. O líquido iônico 2-HEAA é higroscópico [39] e, a fim de diminuir o máximo possível a quantidade de água e remover vestígios dos reagentes, foi rotaevaporado a temperatura de 90 °C.

O produto obtido não passou por um processo minucioso de purificação que apesar de recomendado, Oliveira e colaboradores [47] não tiveram problemas em utilizar um líquido iônico com impureza para a modificação de eletrodo.

3.3. Preparação de Soluções

3.3.1. Soluções eletrolíticas

➤ A solução tampão Britton-Robinson (0,15 mol L⁻¹): Com auxílio de uma pipeta automática, o volume de 4,35 mL de ácido acético (CH₃COOH) e de 5,05 mL de ácido fosfórico (H₃PO₄) foram adicionados ao balão. Foi adicionado também cerca de 4,64 g de ácido bórico (H₃BO₃) e completado o volume de 0,50 L com água ultrapura (Milli-Q). A correção do valor de pH que se desejava foi realizada gotejando solução de hidróxido de sódio (NaOH) 3,00 mol L⁻¹.

➤ A Solução de Fe(II) e Fe(III): Cerca de 0,0165 g (1,0 mmol L⁻¹) de ferricianeto de potássio (K₃[Fe(CN)₆]), de 0,0211 g (1,0 mmol L⁻¹) de ferrocianeto de potássio (K₄[Fe(CN)₆].3H₂O) e de 3,7285 g (1,0 mol L⁻¹) de cloreto de potássio (KCl), foram dissolvidos em 0,05 L de água ultrapura.

3.3.2. Solução padrão de Carbendazim

A solução padrão de estoque de carbendazim (1,00 mmol L⁻¹) foi preparada dissolvendo o analito sólido em água ultrapura (Milli-Q). Essa solução foi utilizada para os estudos de otimizações para a detecção de CBZ. Nos estudos de precisão do método e de recuperação de CBZ em amostra real de suco de uva, foi preparada outra solução padrão de estoque de CBZ (1,00 mmol L⁻¹) a partir da dissolução do padrão sólido em 50,00 mL de acetonitrila/tampão Britton-Robinson (BR) a pH 2,0 na proporção de 3:7 (v/v).

3.3.3. Soluções das Espécies Interferentes

As soluções de cloreto de cálcio e cloreto de magnésio foram preparadas a partir da dissolução dos sais em água ultrapura e diluídas para concentração de 10 mmol L⁻¹. As Soluções padrão (0,1 mmol L⁻¹) das substâncias carbaril, metil paration, fenamifós, paraquat e ametrina que o nosso Grupo de Pesquisa (LCNT) possui, foram utilizadas para preparar soluções diluídas (10,0 mmol L⁻¹) em água ultrapura. Alíquotas de 10,0 e 100,0 µL das soluções diluídas foram adicionadas em células eletroquímica contendo tampão BR e CBZ (1,0 µmol L⁻¹).

3.4. Técnicas de Caracterização

3.4.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos líquidos iônicos apróticos (LIAs) e próticos (LIPs), foram obtidos em um espectrofotômetro VARIAN 640-IR, na região entre 4000 a 400 cm⁻¹. Utilizando a técnica de Reflectância Total Atenuada (ATR), na qual o preparo da amostra não se faz necessário para realizar a análise. A análise foi feita colocando uma gota da amostra sobre o cristal.

3.4.2. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos líquidos iônicos foram obtidos com o equipamento Espectrômetro Raman Dispersivo Senterra, fabricado pela BRUKER OPTIK GmbH. Foi utilizado uma célula de 1,00 mL, sem necessidade de preparo de amostra, e as análises realizadas nas regiões de 440-1800 cm⁻¹ e 1528-2662 cm⁻¹, utilizando o laser de diodo com comprimento de onda de 785 nm e intensidade do feixe de 100 mW, no tempo de 30 segundos para obter os espectros.

3.5. Estudos Eletroquímicos

3.5.1. O Obtenção dos eletrodos de pasta de carbono modificados

O eletrodo de pasta de carbono sem modificação (EPC) contendo pó de grafite:óleo mineral (70:30% m/m), foi usado para comparação. Os eletrodos modificados foram obtidos com a mistura de pó de grafite, óleo mineral e líquido iônico de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 - Relação das proporções utilizadas na obtenção dos eletrodos modificados.

Eletrodos	Grafite %	Óleo mineral %	Líquido Iônico %
EPC	70,00	30,00	-
	70,00	27,50	2,50
EPCM/BMImAC	70,00	25,00	5,00
	70,00	22,50	7,50
	70,00	20,00	10,00

Os componentes das pastas foram medidos e depois macerados manualmente por 25 minutos, com auxílio de almofariz e pistilo de ágata para obter pastas homogêneas. Após isso, a pasta foi introduzida em tubo de polipropileno com área geométrica de 0,18 cm² e para o contato elétrico foi usado um fio de cobre. A superfície do eletrodo, a cada análise, foi renovada utilizando papel filtro. Os eletrodos utilizados nos experimentos foram armazenados em geladeira a 4 °C e as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

3.5.2. Medidas eletroquímicas

As medidas foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 100N/Autolab monitorado por meio do software NOVA 2.1.3. O equipamento foi conectado a uma célula eletroquímica com capacidade para 10,00 mL contendo um eletrodo de referência (Ag/AgCl em KCl 3,0 mol L⁻¹), um fio de platina como contra eletrodo (auxiliar) e o eletrodo de pasta de carbono (modificado quimicamente e sem modificante) como eletrodo de trabalho.

A superfície dos eletrodos de trabalho foi renovada em papel filtro, onde o eletrodo era riscado no papel para que a superfície usada fosse removida.

3.5.3. Caracterização Eletroquímica dos Eletrodos

Para as medidas eletroquímicas de caracterização dos eletrodos modificados, foi empregado a técnica de voltametria cíclica realizada em uma célula eletroquímica com 10,00 mL da solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) em KCl ($1,00 \text{ mol L}^{-1}$), nas velocidades de varreduras 10, 20, 50, 100, 200 e 300 mV s^{-1} .

3.5.4. Otimização de Parâmetros para a Detecção do Carbendazim

Os estudos realizados para a detecção do carbendazim basearam-se na otimização de parâmetros do meio (pH e pré-concentração) e da técnica VPD (velocidade de varredura, tempo de pulso e amplitude de pulso). Nos estudos de otimizações, foi utilizada alíquota de $100,00 \mu\text{L}$ da solução padrão de CBZ e adicionada em célula eletroquímica. O volume de $10,00 \text{ mL}$ na célula foi completado com tampão Britton-Robinson (eletrolítico). As condições experimentais que influenciam na resposta voltamétrica do carbendazim foram investigadas variando os parâmetros (Tabela 3) para definir as melhores condições experimentais.

Tabela 3 - Condições avaliadas para detecção do Carbendazim.

Parâmetros	Varição
Velocidade de varredura	$5,0 - 30,0 \text{ mV s}^{-1}$
Tampão BR pH	$2,0 - 8,0$
Tempo de pré-concentração	$0 - 900 \text{ segundos}$
Tempo de pulso	$2,5 - 50,4 \text{ ms}$
Tempo de amplitude	$10 - 60 \text{ mV}$

3.5.5. Parâmetros de Desempenho do Método Analítico Desenvolvido

O processo de validação de um método analítico consiste em avaliar parâmetros de desempenho que demonstrem a eficiência do método desenvolvido, e que tenha as características necessárias para a obtenção de resultados com a qualidade exigida [71]. Os parâmetros de desempenho de um método, de acordo com

a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) são: seletividade, limite de detecção (qualitativos e quantitativos), limite de quantificação, linearidade/sensibilidade, repetibilidade, reprodutibilidade e recuperação (quantitativos).

A sensibilidade de um método consiste na sua capacidade de obter respostas analíticas diretamente proporcionais à concentração de um analito em uma amostra [72]. Para verificar a sensibilidade do método desenvolvido, curvas analíticas foram construídas para cada eletrodo modificado. Curvas analíticas foram construídas com a adições de alíquotas, na célula eletroquímica, da solução diluída do carbendazim contendo apenas o eletrólito, na faixa de concentração de 0,009 a 0,476 $\mu\text{mol L}^{-1}$. As leituras do branco da solução do tampão BR (eletrólito) foram realizadas antes das adições de alíquotas do analito.

A sensibilidade do método é obtida a partir da curva analítica, especificamente, com a obtenção da equação da reta ($y = a + bx$), onde o valor do coeficiente angular (b) corresponde a sensibilidade do método. Quanto maior a inclinação (b), mais sensível é o método.

A partir da curva analítica pode ser determinando o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ). O LD é obtido pela menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, mas não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas [72]. E o LQ é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas [72]. A estimar dos valores de LD e LQ pode ser obtido pelas Equações 5 e 6, respectivamente:

$$LD = \frac{3,3S_b}{b} \quad \text{Equação 5}$$

$$LQ = \frac{10S_b}{b} \quad \text{Equação 6}$$

Onde “s” é o desvio padrão da resposta do branco da solução [71].

A precisão avalia a proximidade entre os resultados obtidos por meio de ensaios com amostras preparadas conforme descrito no método analítico a ser validado [72]. Neste trabalho, a precisão do método desenvolvido avaliou a capacidade repetibilidade e reprodutibilidade dos eletrodos modificados. As análises

eletroquímicas para avaliar a precisão do método, foi realizada com concentração do carbendazim dentro da faixa de linearidade ($0,05 \mu\text{mol L}^{-1}$). O critério de aceitação levou em consideração a baixa concentração e os desvios padrão relativos para repetibilidade (21%) e reprodutibilidade (32%) aceitos pelos órgãos de qualidade INMETRO e ANVISA.

Seletividade do método foi investigada adicionando espécies nitrogenadas que se semelha com o carbendazim e também íons presentes na composição da uva. O estudo avalia o grau em que o método pode quantificar o analito na presença de outros analitos, matrizes ou de outro material potencialmente interferente [71].

A exatidão de um método pode ser avaliada pela realização de ensaios de recuperação. No caso de analito em matriz complexa, quantidades conhecidas do analito são acrescentadas à amostra, essa abordagem é conhecida como método de adição padrão [71, 72]. A exatidão pode ser expressa como recuperação analítica pela Equação 7.

$$\frac{\text{Valor observado}}{\text{Valor esoeerado}} \times 100\% \quad \text{Equação 7}$$

Devido ao efeito matriz do suco de uva, as curvas analíticas foram construídas na faixa de concentração de $0,198$ a $3,18 \mu\text{mol L}^{-1}$ a partir da adição de padrão (CBZ) na célula eletroquímica, contendo o tampão BR e $25 \mu\text{L}$ do suco de uva que não passou por nenhum processo de pré-tratamento.

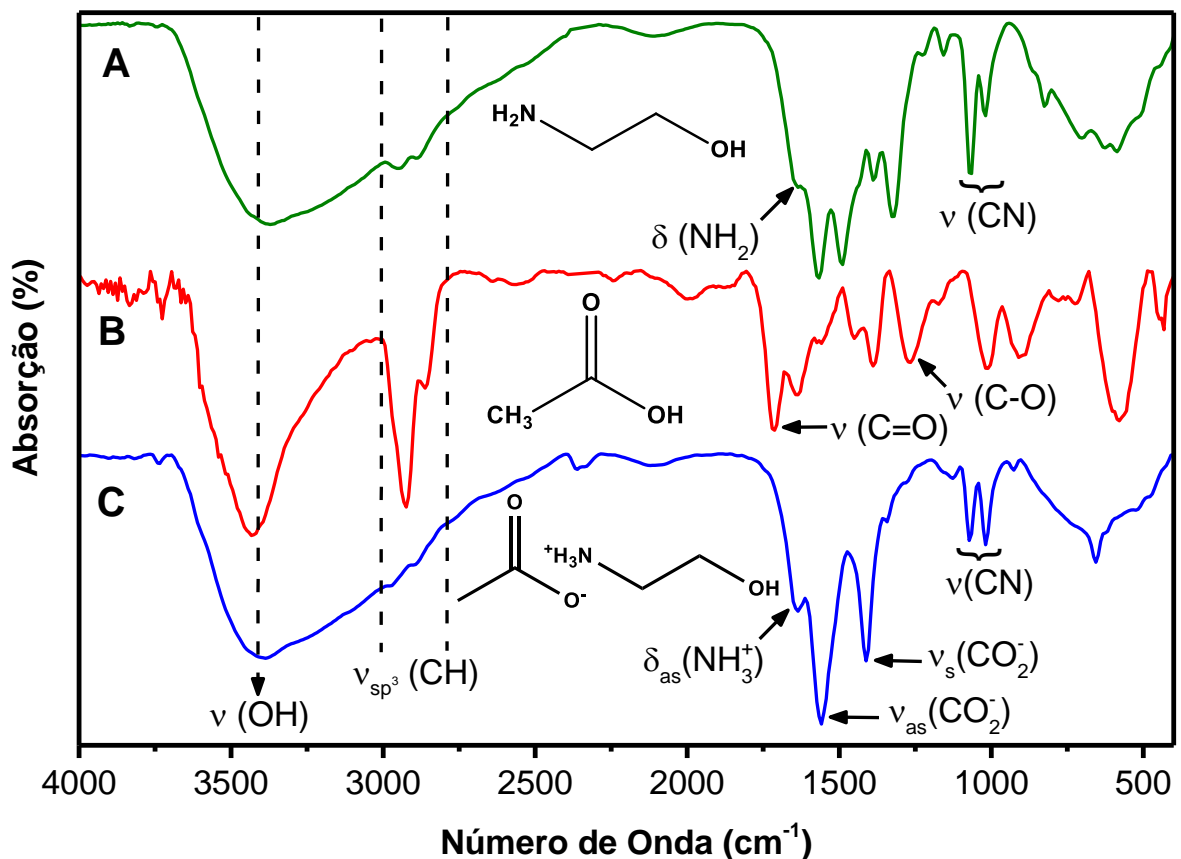
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR) e Raman

4.1.1. Líquido Iônico prótico - LIP

A síntese do LI prótico acetato de 2-hidroxiethylamônio (2-HEAA) envolveu os precursores 2-aminoetanol (base) e ácido acético. A reação do 2-aminoetanol com o ácido acético é exotérmica e pode levar a formação de um possível éster (acetato de 2-aminoetila), quando a reação entre o ácido e a base ocorre em condições de temperatura ambiente (até 25 °C), o produto formado é o acetato de 2-hidroxiethylamônio. Na Figura 11 são apresentados os espectros de FTIR dos reagentes e produto obtido.

Figura 11 - Espectros de infravermelho de (A) 2-aminoetanol, (B) ácido acético e (C) acetato de 2-hidroxiethylamônio (2-HEAA), na região de 4000 - 400 cm^{-1} .



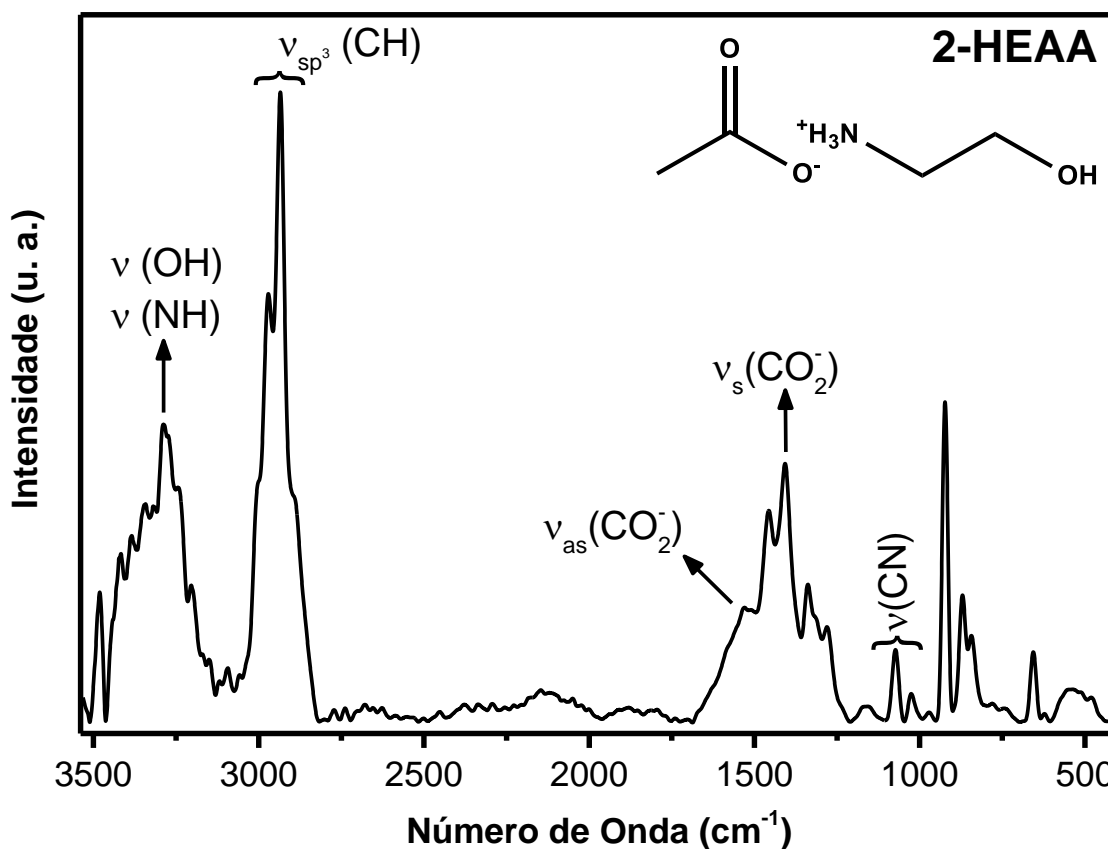
Os espectros da Figura 11, observa-se diferenças nas bandas dos reagentes e do produto. Na região de maior frequência dos espectros, a banda larga do estiramento da ligação de OH aparece na faixa de 2400 a 3680 cm^{-1} nas Figuras 11A e 11C, mascarando o estiramento de NH [37, 39, 73, 74]. No espectro B, a banda larga do estiramento de OH abrange a região de 2750 a 3685 cm^{-1} , característico de ácidos carboxílicos [73]. O estiramento de carbono sp^3 aparece com intensidade forte em 2862 e 2924 cm^{-1} no espectro de ácido acético (Figura 11B). Enquanto que no líquido iônico 2-HEAA, apresenta ombros em 2885 e 2963 cm^{-1} e bandas de intensidade fracas para o 2-aminoetanol em 2877 e 2932 cm^{-1} .

A deformação no plano de NH_2 na região de 1543 cm^{-1} e as bandas em 1018 e 1072 cm^{-1} , referente ao estiramento de CN, são característicos de aminas (Figura 11A). Enquanto que as bandas na região de 1713 e 1265 cm^{-1} (Figura 11B), respectivamente, são características dos estiramentos de carbonila (C=O) e da ligação C-O de ácido acético [73].

A banda larga na região entre 1220 a 1720 cm^{-1} (Figura 11C) é resultado da combinação dos estiramentos do íon acetato com a deformação de NH do cátion [37]. A banda atribuída a deformação no plano de NH_3^+ , em 1635 cm^{-1} , teve um aumento discreto na intensidade em relação a banda de deformação $\delta(\text{NH}_2)$ da base precursora (2-aminoetanol). A banda na região de 1558 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico ($\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$) do íon acetato. Na região de 1412 cm^{-1} é observado a banda atribuída ao $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-)$ e as bandas em 1018 e 1072 cm^{-1} , correspondem ao estiramento da ligação de CN [73, 74].

A análise por espectroscopia Raman do produto da síntese do líquido iônico prótico, oferece informação complementar aos dados obtidos por FTIR. A Figura 12 apresenta o espectro obtido para o produto da síntese.

Figura 12 - Espectro Raman do acetato de 2-hidroxietilamônio (2-HEAA), na região de 3540 - 400 cm^{-1} .



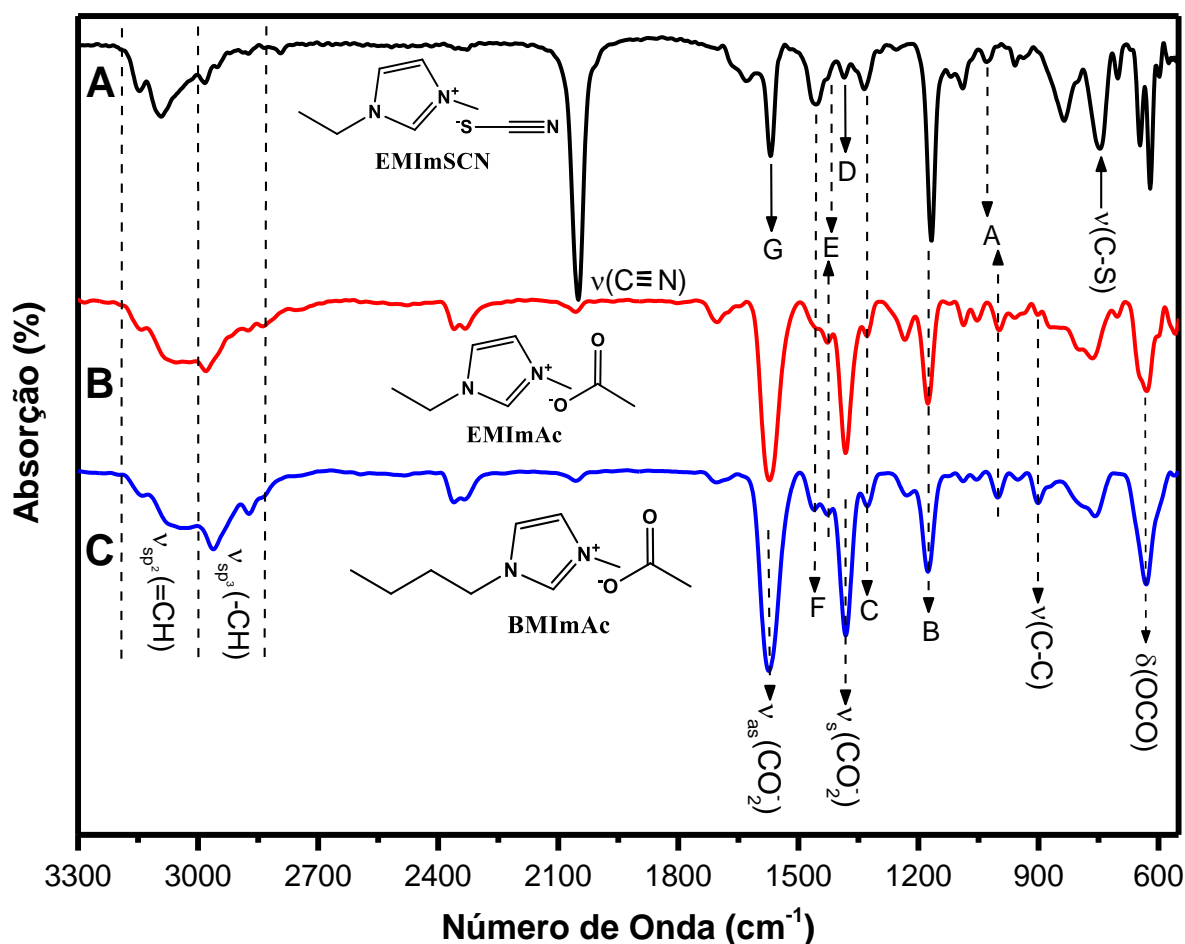
O espectro Raman apresentado na Figura 12, mostra uma banda larga na região de 3131 a 3462 cm^{-1} , com média intensidade e várias bandas ao longo dessa região. Esse comportamento é característico do estiramento da ligação NH do íon amônio combinado com o estiramento de OH (referência). Na região de 2822 a 3070 cm^{-1} , observa-se os estiramentos as ligações de CH de carbono sp^3 presentes no cátion e ânion do 2-HEAA.

Os estiramentos assimétricos e simétricos do íon acetato são observados, respectivamente, em 1536 e 1408 cm^{-1} . Assim como, as bandas atribuídas ao estiramento de CN do cátion 2-hidroxietilamônio, na região de 1025 e 1072 cm^{-1} . Os dados de FTIR e os obtidos por espectroscopia Raman corroboram para a formação do LI prótico 2-HEAA, uma vez que, o outro produto possível (éster) não apresentaria banda de OH na região de maior frequência dos espectros.

4.1.2. Líquidos Iônicos Apróticos - LIAs

Os espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) para os LIIs apróticos, tiocianato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMImSCN), acetato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMImAc) e acetato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMImAc) são apresentados na Figura 13. Os valores atribuídos aos modos vibracionais, são apresentados para os ânions e os cátions na Tabela 4.

Figura 13 - Espectros de infravermelho e Raman dos líquidos iônicos apróticos EMImSCN (A), na região de 3300 - 550 cm^{-1} e EMImAc (B) e BMImAc (C) na região de 550 - 1800 cm^{-1} .



Os espectros de absorção na região do infravermelho apresentados na Figura 13, mostram na região de maior frequência, bandas associadas aos modos vibracionais dos estiramentos de carbono sp^2 na região acima de 3000 cm^{-1} e de sp^3

entre 3000 e 2830 cm^{-1} . Esses modos vibracionais estão presentes nas cadeias laterais dos cátions imidazólio e também no ânion acetato.

A Figura 13A apresenta as bandas atribuídas para o ânion do EMImSCN, o estiramento em 746 cm^{-1} corresponde à ligação CS e o estiramento em 2049 cm^{-1} é atribuído a ligação CN. Para o ânion acetato dos EMImAc (Figura 13B) e BMImAc (Figura 13C), os valores em 630 e 900 cm^{-1} correspondem, respectivamente, aos modos vibracionais de deformação das ligações de OCO e o estiramento da ligação de C-C. Enquanto os valores na região de 1380 e 1570 cm^{-1} são atribuídos, respectivamente aos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação de CO_2^- . Esses dois últimos modos vibracionais sobrepõem modos vibracionais ativos do cátion imidazólio que são discutidos por Paschoal e colaboradores [75]. A Tabela 4 apresenta os valores e as atribuições dos modos vibracionais para o cátion imidazólio e os ânions acetato e tiocianato dos líquidos iônicos apróticos.

Tabela 4 - Atribuições das bandas dos espectros de infravermelho e Raman dos líquidos iônicos tiocianato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMImSCN), acetato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMImAc) e acetato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMImAc) em cm^{-1} .

LIAs	Atribuição	EMImSCN	EMImAc	BMImAc
Cátion imidazólio	A $\nu(\text{CN}_{\text{anel}}) + \delta(\text{CNC}_{\text{anel}}) + \delta(\text{CH})$	1024	1012	1010
	B $\delta_{\text{np}}(\text{C}_{(\text{Im})}\text{H})$	1166	1175	1176
	C $\nu_{\text{np}}(\text{C}_{(2)}\text{H}_3\text{N}) + \nu_{\text{np}}(\text{CN}_{\text{anel}}) + \omega(\text{CH}_2)$	1335	1330	1332
	D $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{(2,4)}\text{N}) + \delta(\text{CH}) + \delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1385	Sobreposição	Sobreposição
	E $\delta(\text{C}_{\text{Me}}\text{H})$	1422	1423	1422
	F $\delta(\text{C}_{\text{Et}}\text{H}$ ou $\text{C}_{\text{But}}\text{H})$	1450	1451	1454
	G $\nu(\text{C}_{(2)}\text{N}) + \delta(\text{CH}) + \nu(\text{CC}_{\text{anel}})$	1569	Sobreposição	Sobreposição
Ânion acetato	$\delta(\text{OCO})$	-	630	638
	$\nu(\text{CC})$	-	902	900
	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	-	1382	1380
	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	-	1568	1569
Ânion tiocianato	$\nu(\text{C-S})$	746	-	-
	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2049	-	-

As atribuições relacionadas com A, C, D e G para o cátion imidazólio (Tabela 4), correspondem à combinação de modos vibracionais e são apresentadas como as mais frequentes para o cátions 1-alkil-3-metilimidazólio [75], enquanto B, E e F são atribuídas por Cabaço e colaboradores [76] em seu estudo sobre os modos vibracionais para o cátion [BMIm⁺].

As atribuições das bandas nos espectros (Figura 13) foram realizadas após análises de dados disponíveis na literatura sobre os LIAs. Constatou-se que os modos vibracionais atribuídas as bandas nos espectros obtidos por FTIR estão de acordo com os encontrados na literatura [75–78].

4.2. Caracterização Eletroquímica dos Eletrodos

Para a caracterização foi empregada a técnica de voltametria cíclica que fornece informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos e é considerada uma das principais técnicas não espectrométricas para caracterização, por ser de fácil aplicação e interpretação de dados [53]. O objetivo do uso da técnica é obter informações dos eletrodos modificados para a determinação dos parâmetros para a aplicação na detecção de analitos.

4.2.1. Determinação da Proporção dos Componentes no Eletrodo de Pasta de Carbono

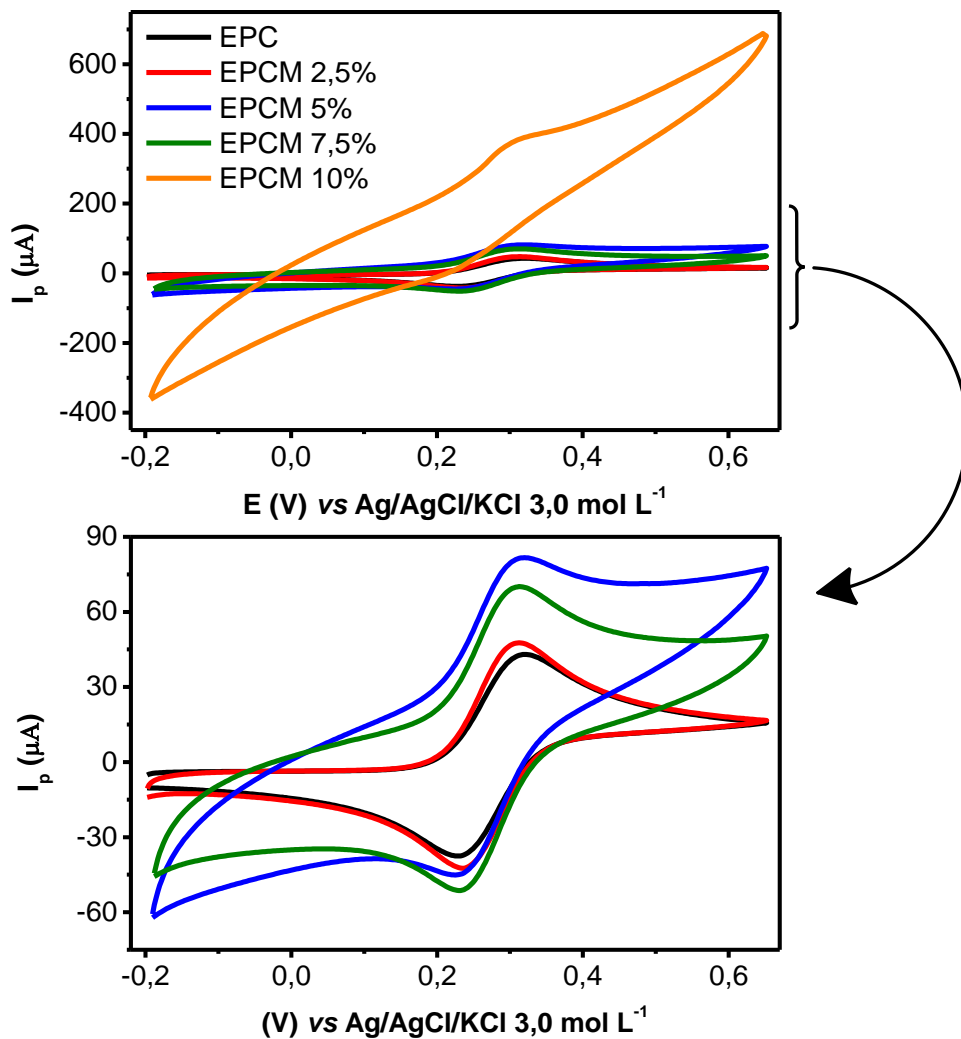
Para determinar a proporção de modificante no eletrodo de pasta de carbono, foi realizado um estudo onde foram avaliadas diferentes quantidades do líquido iônico BMImAc (Tabela 2). O LI BMImAc foi escolhido para a realização desse estudo inicial por apresentar maior viscosidade em relação aos demais (Tabela 1). Levando em consideração o caráter hidrofílico que os LIs estudados apresentam, ele seria o menos provável de, talvez, sofrer com o fenômeno descrito na seção 1.3 (solubilidade).

Os experimentos foram realizados usando a técnica de voltametria cíclica em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ para avaliar a atividade eletroquímica dos eletrodos com proporções diferentes de modificante.

A proporção dos componentes da pasta de carbono adotada nesta pesquisa, foi determinada levando-se em consideração o aumento total das correntes

(capacitiva e faradaica) dos picos anódicos e catódicos dos eletrodos modificados (EPCM/BMImAc) em relação ao EPC, os dados obtidos estão ilustrados na Figura 14.

Figura 14 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos com diferentes teores de modificados comparados ao EPC¹.



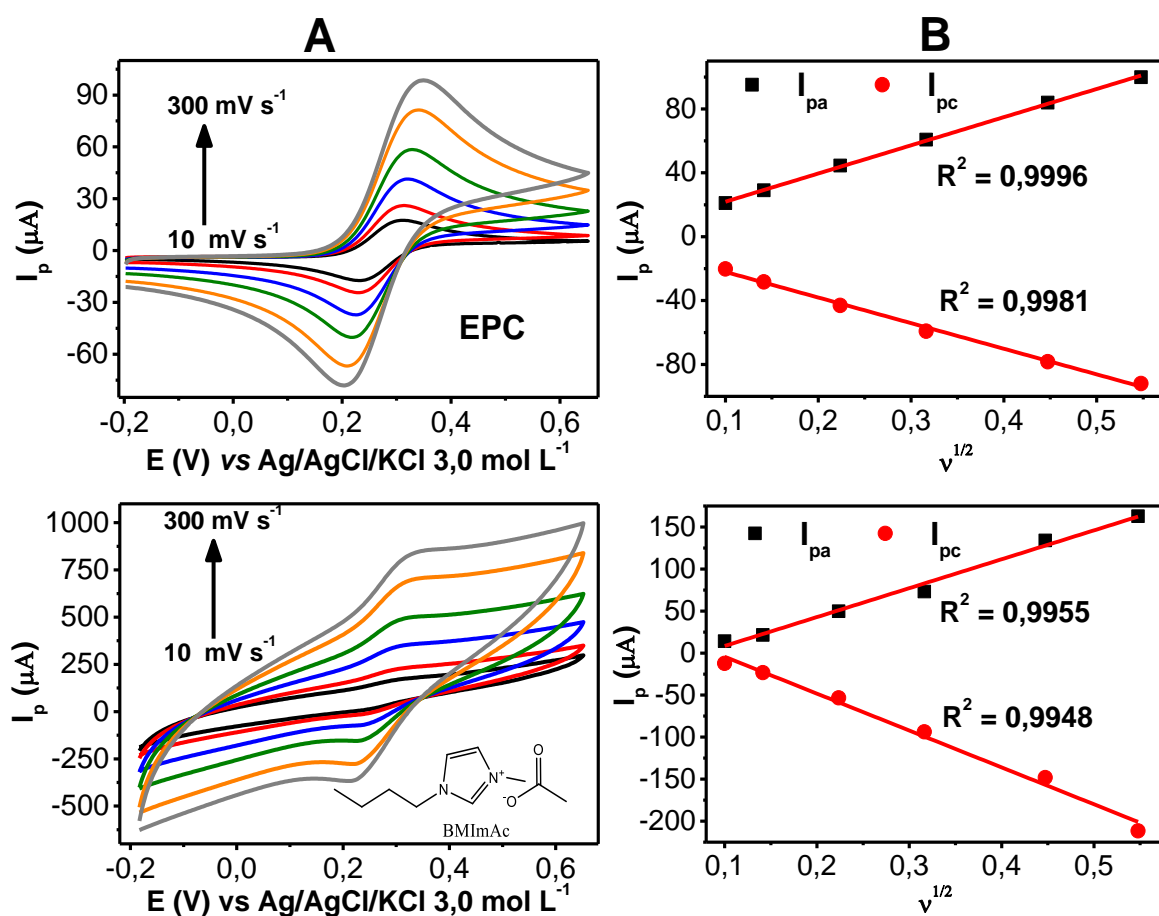
O eletrodo modificado com 10,0% do líquido iônico BMImAc (Figura 14), apresentou aumento significativo na corrente total (capacitiva e faradaica) em relação ao EPC e aos demais eletrodos com menor teor (%) de modificante, sendo escolhida esta proporção para os experimentos seguintes com os demais líquidos iônicos.

¹ Teor do modificante BMImAc (2,5%, 5,0%, 7,5% e 10,0%), em solução aquosa de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$), KCl ($1,00 \text{ mol L}^{-1}$) em velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

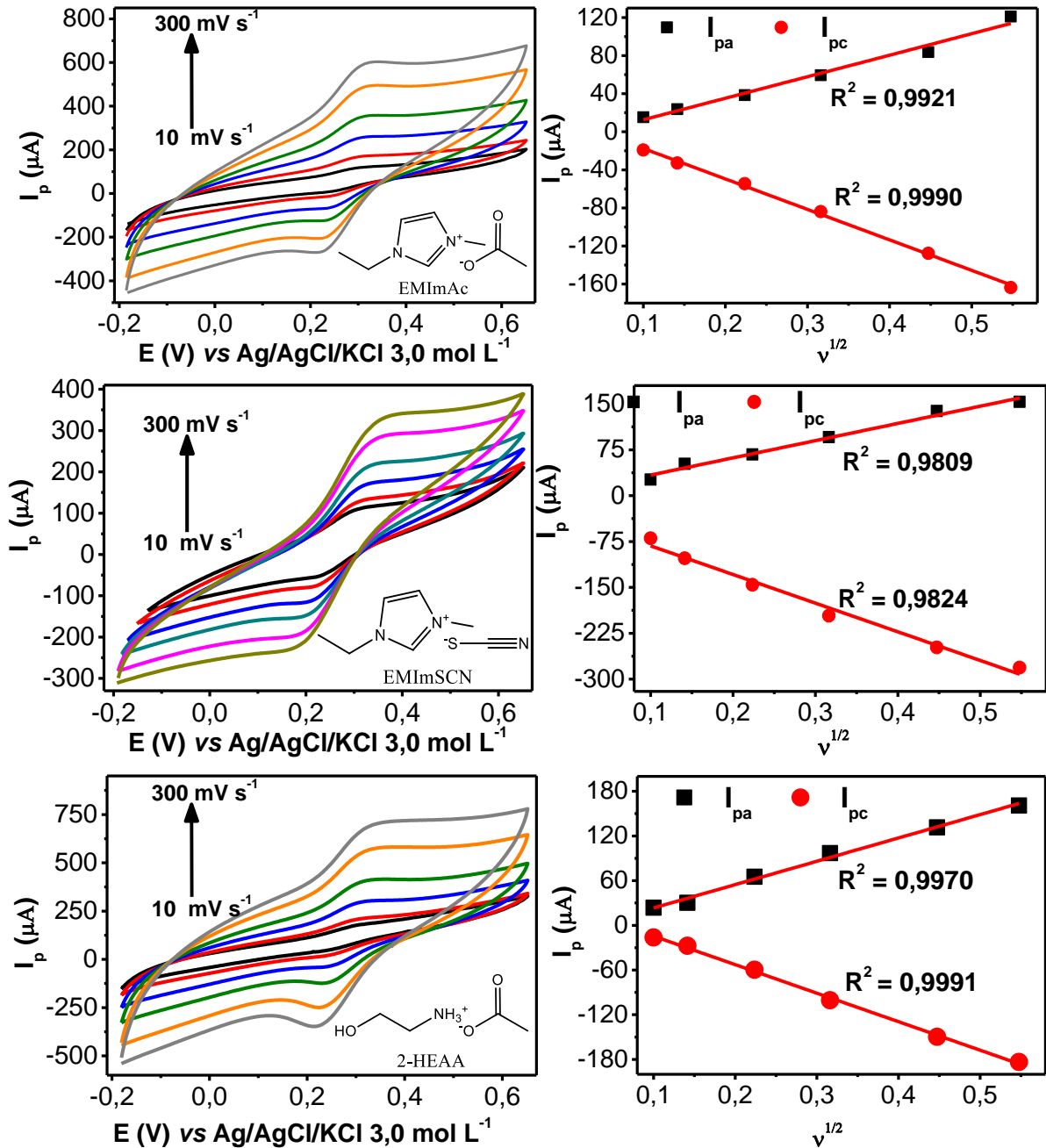
4.2.2. Comportamento eletroquímico dos eletrodos em solução de Ferri/Ferro

Os eletrodos EPC e os EPCM-LIs modificados com EMImSCN, EMImAc, BMImAc e 2-HEAA foram avaliados utilizando a técnica de voltametria cíclica em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, a velocidade de varredura variou de 10 a 300 mV s^{-1} , para avaliar a atividade eletroquímica no processo de transferência de elétrons nos diferentes eletrodos contendo os líquidos iônicos. A Figura 15 mostra os perfis dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos e a relação da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) versus picos de correntes (I_p) anódicos e catódicos (B).

Figura 15 - (A) Voltamogramas cíclicos dos eletrodos modificados. (B) Relação de $(v^{1/2})$ vs $(I_p)^2$.



² EPC (A) e EPCM-LIs 10,0% dos LIs BMImAc (B), EMImAc (C), EMImSCN (D) e 2-HEAA (E), em solução aquosa de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (1,00 mmol L⁻¹) em KCl (1,00 mol L⁻¹), em velocidades de varredura entre 10 a 300 mV s^{-1} .



Analisando a Figura 15, percebe-se que a corrente de pico anódico (i_{pa}) e a corrente de pico catódico (i_{pc}) variam linearmente (R^2 entre 0,9809 e 0,9996) com a raiz quadrada da velocidade de varredura, os i_{pa} deslocam-se para valores mais positivos no processo de oxidação e os i_{pc} deslocam-se para valores menos positivos no processo de redução à medida que a velocidade aumenta, indicando que o processo é controlado por difusão.

Analisando os voltamogramas cíclicos, a variação nos potenciais, ΔE_p , entre os picos de oxidação e de redução dos eletrodos modificados, ocorrem em valores

menores (Tabela 5) para cada velocidade de varredura em relação ao EPC, com exceção do eletrodo EPCM/EMImSCN.

O EPCM/EMImSCN apresenta ΔE_p semelhantes ao EPC (Tabela 5), indicando possível lixiviação do LI para o eletrólito, durante a escala de tempo das análises voltamétricas. Esse fenômeno pode ser explicado devido à baixa viscosidade (Tabela 1) e tratando-se de um LI hidrofílico a solubilidade aumento em eletrólitos aquosos.

Tabela 5 - Resultados encontrados para os valores de ΔE_p .

Velocidade (mV s ⁻¹)	ΔE_p (mV/n)				
	EPC	BMImAc	EMImAc	EMImSCN	2-HEAA
10	75,542	64,29	65,11	75,68	58,91
20	83,008	66,73	68,36	90,33	60,18
50	92,773	68,25	69,98	107,42	63,47
100	107,422	72,43	72,43	126,95	75,68
200	129,394	90,34	73,25	163,58	92,77
300	146,485	104,98	90,33	158,69	114,75

ΔE_p = Variação de potencial dos picos anódicos e catódicos.

Observa-se que os valores de ΔE_p (Tabela 5) para os EPCM/EMImAc, EPCM/BMImAc e EPCM/2-HEAA são maiores que 57 mV/n e considerando os resultados obtidos da razão i_{pa}/i_{pc} (Tabela 6), o sistema caracteriza-se como *quasi-reversível* para os eletrodos modificados com líquidos iônicos, obedecendo os parâmetros do Quadro 1.

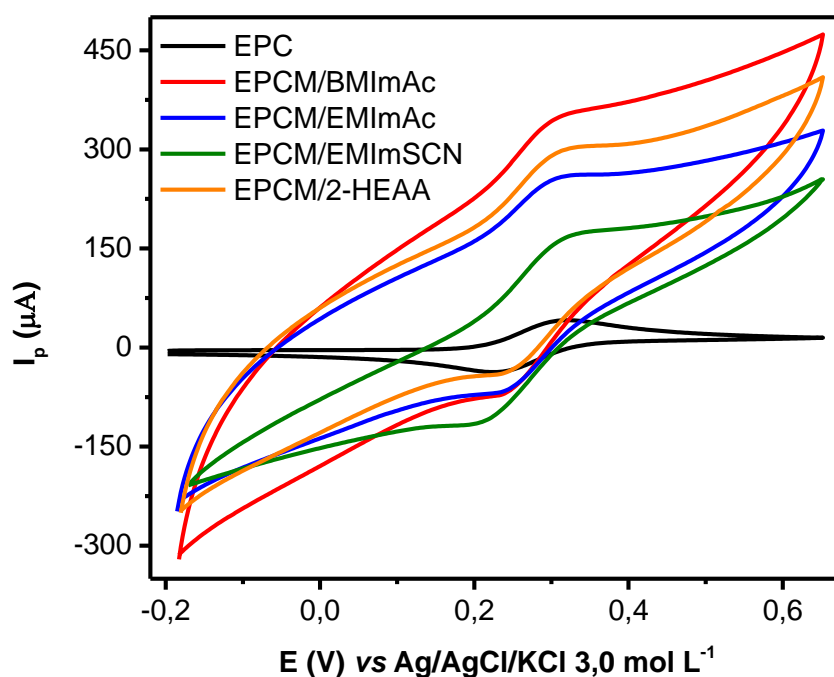
Tabela 6 - Valores de I_{pa}/I_{pc} dos eletrodos com e sem modificação.

Velocidade ($mV s^{-1}$)	I_{pa}/I_{pc}				
	EPC	BMIImAc	EMIImAc	EMIImSCN	2-HEAA
10	1,043	1,14	0,95	0,38	1,45
20	1,025	0,93	0,86	0,51	1,10
50	1,033	0,93	0,78	0,46	1,09
100	1,027	0,78	0,56	0,49	0,96
200	1,071	0,90	0,41	0,56	0,88
300	1,085	0,77	0,39	0,55	0,88

I_{pa} = Corrente do pico anódico; I_{pc} = Corrente de pico catódico.

A Figura 16 apresenta um comparativo dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos EPC, EPCM/EMIImSCN, EPCM/EMIImAc, EPCM/BMIImAc e EPCM/2-HEAA com teor de modificante de 10% dos líquidos iônicos, em solução de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ e velocidade de varredura de $50 mV s^{-1}$.

Figura 16 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos EPC e os EPCM-LI (EMIImSCN, EMIImAc, BMIImAc e 2-HEAA) com 10% de modificante em solução aquosa de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ ($1,00 mmol L^{-1}$) em KCl ($1,00 mol L^{-1}$), $50 mV s^{-1}$.



Na comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos EPCM-LIs modificados com os LIAs e LIP (Figura 16), apresentam uma melhor resposta eletroquímica em relação ao EPC, justificado pelos menores valores de ΔE_p e aumento na intensidade da corrente, indicando que o processo redox foi facilitado pela presença dos líquidos iônicos nos eletrodos modificados.

A área efetiva dos eletrodos pode ser calculada aplicando a Equação 2 (ver seção 1.6.1), quando apenas um elétron está envolvido nos processos de oxirredução. No caso da reação do par redox de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ apenas um elétron participa dos processos, o coeficiente de difusão para este caso tem valor de $7,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [53].

$$A = \frac{i_{pa}}{y \cdot v^{1/2}} \quad \text{Equação 8}$$

$$y = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} D^{1/2} C \text{ (constante)}$$

A Equação 8 possibilita determinar o valor médio da área efetiva dos eletrodos EPC e EPCM-LIs que tem área geométrica de $0,18 \text{ cm}^2$. De acordo com os valores médios encontrados para a área efetiva do EPCM/BMImAc ($0,30 \text{ cm}^2$), EPCM/EMImAc ($0,33 \text{ cm}^2$), EPCM/EMImSCN ($0,41 \text{ cm}^2$), EPCM/2-HEAA ($0,37 \text{ cm}^2$) e EPC ($0,26 \text{ cm}^2$), observa-se aumento na área efetiva dos EPCM-LIs, justificado pela presença dos LIs nos eletrodos de trabalho, onde parte do eletrólito em contato com a superfície do eletrodo é transferido através do LI e a reação ocorre na interface do carbono/LI. Promovendo o aumento da área superficial dos eletrodos, melhorando a sensibilidade na detecção do analíto.

Levando-se em consideração os dados obtidos do comportamento eletroquímico discutidos nesta seção, principalmente o aumento da área efetiva dos EPCM-LIs, estes eletrodos modificados foram aplicados para detecção eletroquímica do carbendazim, fungicida muito utilizado em diversas culturas (seção 1.7).

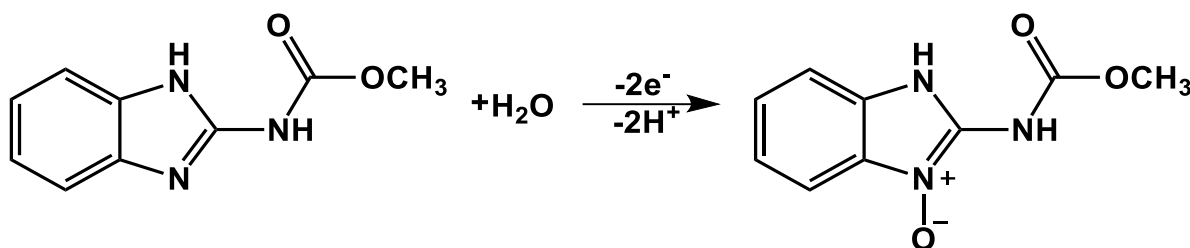
4.3. Detecção de Carbendazim Utilizando os Eletrodos Modificados

Os eletrodos modificados com 10% dos LIs apróticos e prótico foram utilizados para detecção do fungicida carbendazim. Inicialmente, o estudo com o analíto em algumas condições foram estabelecidas como tampão BR (pH 4,0), tempo de pré-

concentração de 10 minutos, velocidade de varredura 10 mV s^{-1} , tempo de pulso 50,4 ms e amplitude de pulso 20 mV, utilizando a técnica de VPD. À medida que os experimentos foram realizados, as condições foram otimizadas para melhorar a sensibilidade dos eletrodos modificados com LIs.

O mecanismo para a reação de oxidação do carbendazim que ocorre na superfície do eletrodo não é bem conhecido. Porém, alguns estudos sugerem diferentes mecanismos para o processo de eletroxidação que acontece na molécula do carbendazim [60, 67, 79–81]. O mecanismo adotado está ilustrado na Figura 17.

Figura 17 - Mecanismo proposto para a oxidação do Carbendazim. **Fonte:** Gao e colaboradores [81].



O processo de oxidação proposto por Gao e colaboradores [81] baseia-se em um estudo eletroquímico utilizando a técnica de voltametria cíclica. A partir de dados da cinética da reação eletroquímica do CBZ obtidos pela relação entre velocidade de varredura e a corrente de pico anódico, concluiu-se que na reação de oxidação do CBZ estão envolvidos dois elétrons e dois prótons que é controlado por um processo irreversível.

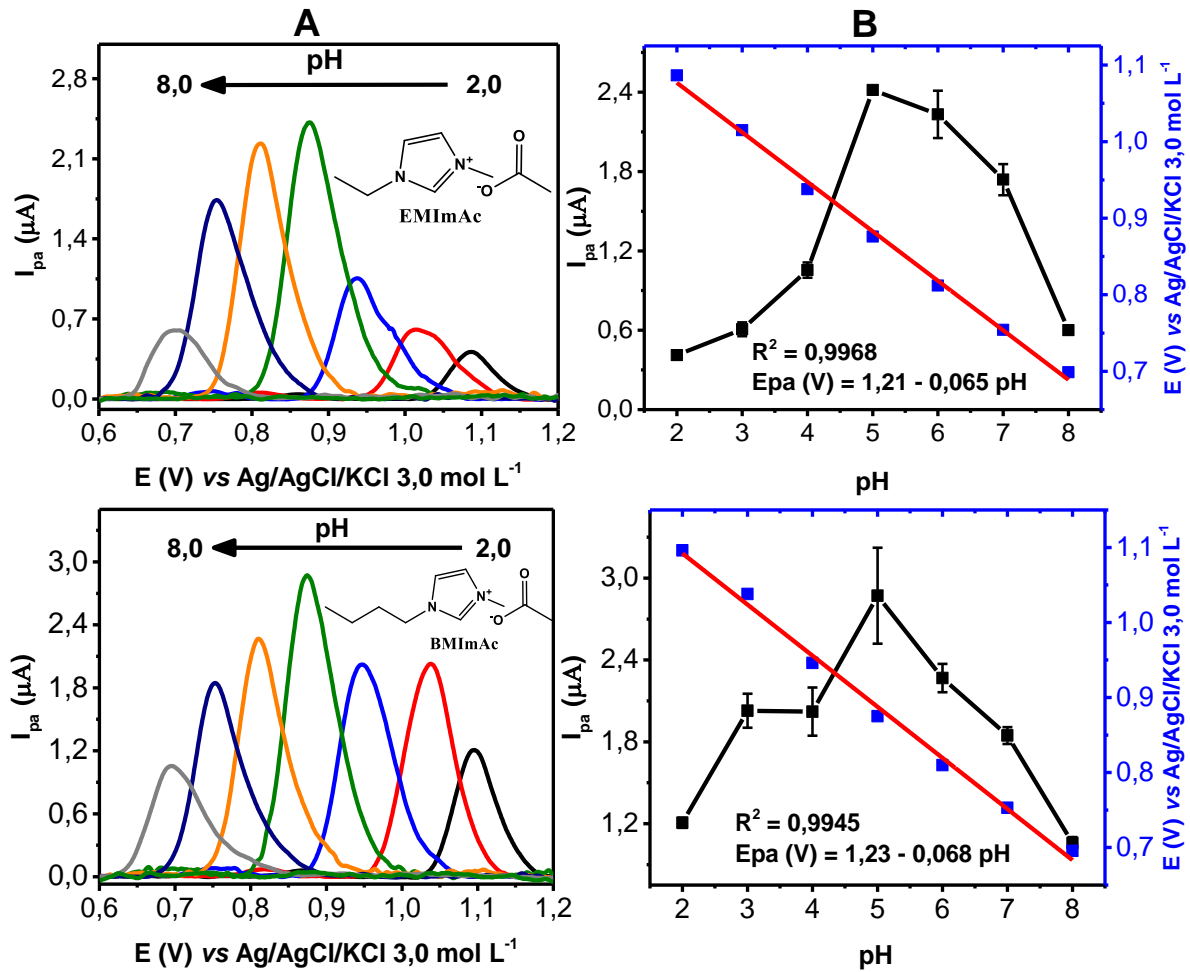
4.3.1. Otimização da Influência do meio

4.3.1.1. Comportamento do Carbendazim Variando o pH

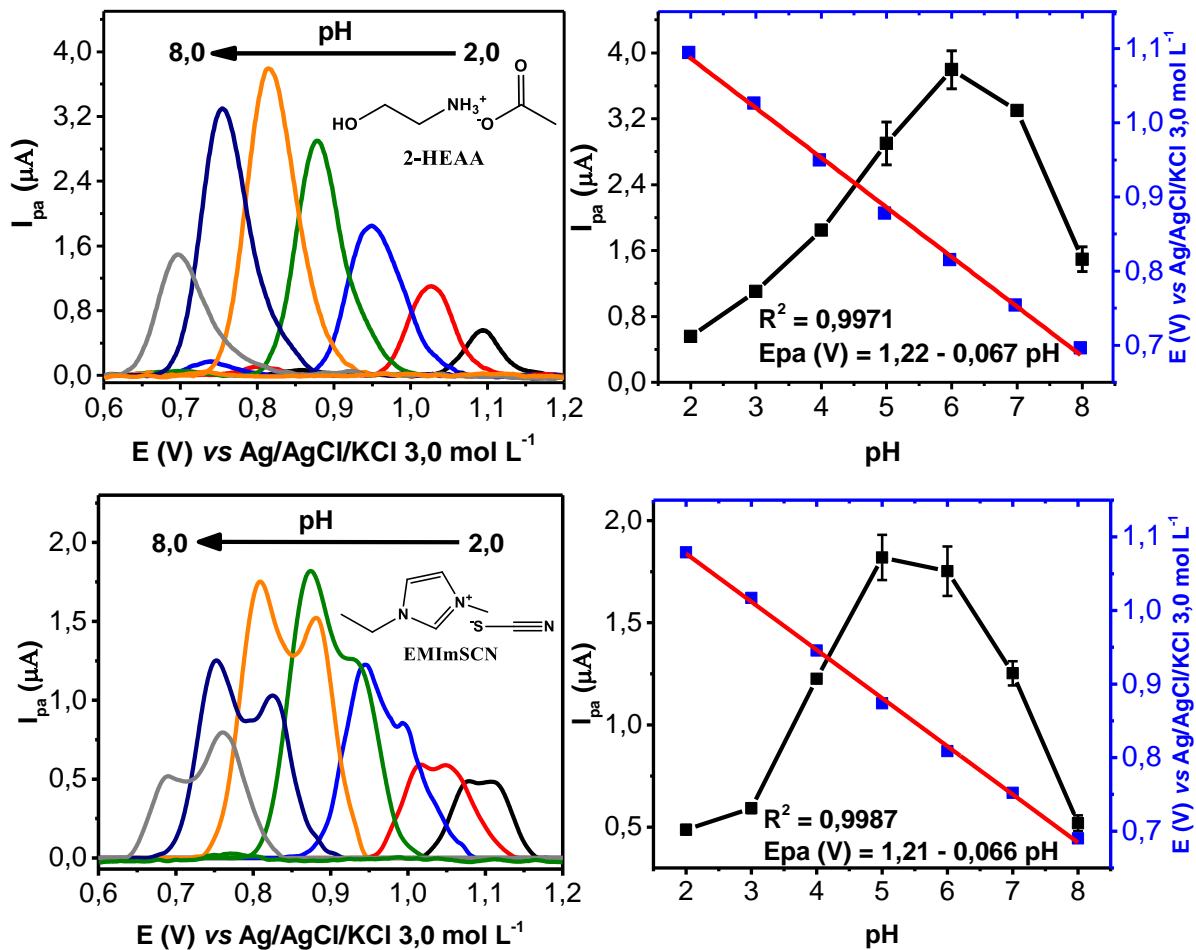
A detecção do Carbendazim foi realizada com eletrodos modificados com 10,0% dos LIs (BMImAc, EMImAc, EMImSCN e 2-HEAA). O estudo avaliou o pH de acordo com o aumento da corrente faradaica, variando o pH na faixa de 2,0 a 8,0. Os

voltamogramas obtidos pela técnica de voltametria de pulso diferencial são apresentados na Figura 18.

Figura 18 - Voltamogramas de pulso diferencial anódico avaliando diferentes pH do meio (A). Variação do sinal analítico anódico para os eletrodos EPCM-LI (B)³.



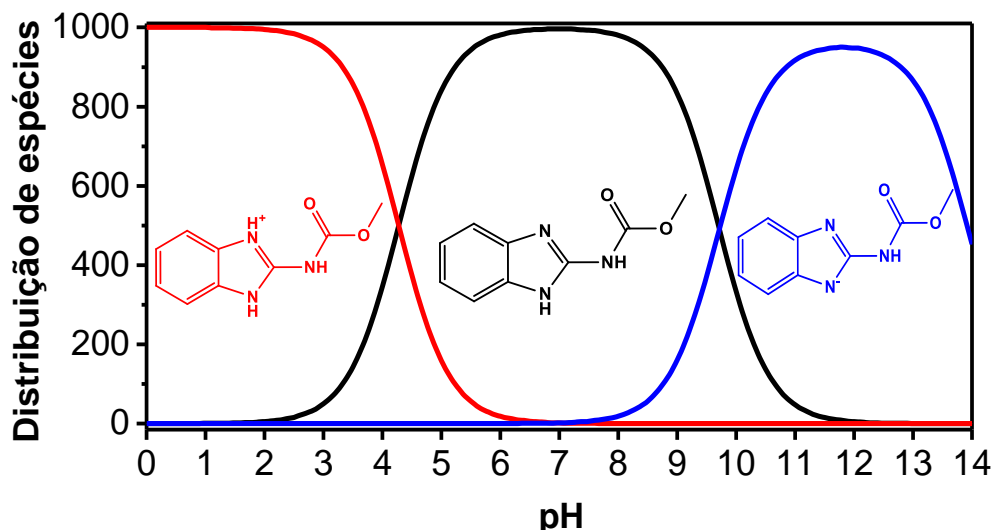
³ Os eletrodos modificados com 10% dos LIs (BMImAc, EMImAc, EMImSCN e 2-HEAA), foram empregados na detecção de 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ em condições de tampão BR (pH 2,0 a 8,0), 600 s e 10 mV s^{-1} .



Analisando os voltamogramas de pulso diferencial anódico (Figura 18), percebe-se o deslocamento do potencial para valores mais negativos à medida que o pH aumenta (Figura 18A). Também foi observado boa linearidade do potencial do pico anódico em função do pH (Figura 18B) para os eletrodos EPCM/EMImAc ($R^2 = 0,9968$), EPCM/BMImAc ($R^2 = 0,9945$), EPCM/EMImSCN ($R^2 = 0,9987$) e EPCM/2-HEAA ($R^2 = 0,9971$). O potencial em cada pH é obtido pelas equações apresentadas nos gráficos para cada EPCM-LI.

O máximo de valores de corrente de pico anódico do carbendazim para os eletrodos modificados com LIs apróticos (BMImAc, EMImAc e EMImSCN), foram observados no pH 5,0 e para o eletrodo modificado com o LI prótico (2-HEAA), o máximo do pico de corrente anódico é observado em pH 6,0 (Figura 18A). O comportamento pode ser explicado com base na distribuição de espécies do carbendazim em diferentes pH (Figura 19).

Figura 19 - Gráfico de distribuição de espécies do Carbendazim variando o pH. **Fonte:** Os dados da plataforma Chemicalize foram utilizados para prever o comportamento do CBZ em diferentes pH, disponível em <chemicalize.com/#/calculation> acessado em 01/07/2019, desenvolvido pela ChemAxon.



Analisando a distribuição de espécies da Figura 19, esperava-se que a maior intensidade de corrente de pico anódico (I_{pa}) fosse observado entre os pH 5,0 e 9,0, onde a concentração da espécie neutra predomina. No entanto é observado que a I_{pa} decresce em pH 8,0 (Figura 18A). A justificativa para esse comportamento, estar relacionada a contribuição das espécies protonada (em vermelho) e desprotonada (em azul) durante o processo de oxidação do CBZ.

Analisando os pH abaixo de 5,0 (Figura 19), observa-se que a espécie neutra de CBZ (em preto) tem a menor destruição em relação a espécie protonada, o que justifica a baixa intensidade de I_{pa} (Figura 18) em pH ácidos. No pH 5,0 a molécula neutra de CBZ apresenta maior distribuição em relação a espécie protonada, neste pH para os eletrodos EPCM/EMImAc e EPCM/BMImAc, é observado a maior corrente de pico anódico.

Nos pH 6,0 e 8,0 a molécula de CBZ (neutra) tem a mesma quantidade em termos de distribuição de espécies, porém apenas no pH 6,0 é observado a maior I_{pa} para o eletrodo EPCM/2-HEAA (LIP), enquanto que no pH 8,0 a I_{pa} diminui significativamente. A molécula de CBZ neutra no pH 7,0 atingi o maior valor de distribuição de espécies (Figura 19), contudo os dados experimentais mostraram que a I_{pa} é inferior as correntes obtidas nos pH 5,0 e 6,0 para os eletrodos modificados com LIAs e LIP, respectivamente.

No início dessa discussão, foi mencionado que as espécies em vermelho e azul (Figura 19) contribuem no processo de oxidação do CBZ. A espécie protonada está doando próton durante a oxidação do CBZ (neutro), facilitando o processo de oxidação nos pH 5,0 e 6,0. O fato de não observar o mesmo comportamento para os pH abaixo do 5,0, está relacionado a baixa distribuição de espécie neutra de CBZ.

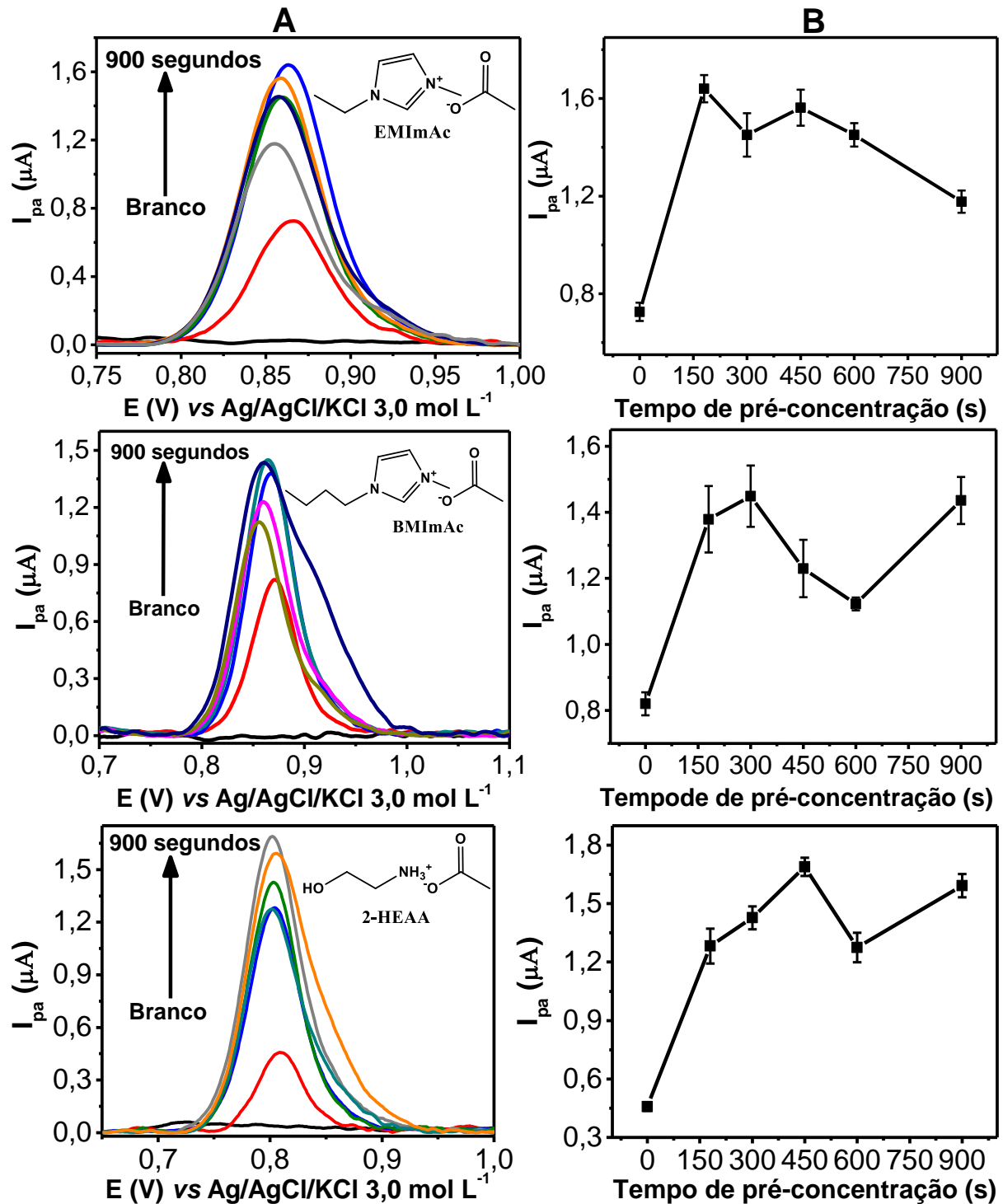
Considerando que a espécie protonada de CBZ tem grande importância na oxidação do CBZ (neutro), a diminuição da intensidade de I_{pa} em pH 7,0 observada nos voltamogramas de VPD (Figura 18), deve-se a quantidade muito baixa da espécie vermelha. Nos pH acima de 7,0, o equilíbrio de espécies de CBZ é formado por neutras e desprotonada (situação oposta ao caso mencionado acima), onde a contribuição da espécie desprotonada será de competição com a espécie neutra para a oxidação. Logo, em pH básicos, o processo de oxidação do CBZ terá diminuição na intensidade de corrente de pico anódico.

Outro ponto que merece destaque no estudo do pH, é a diferença em que os eletrodos modificados com LIAs (pH 5,0) e o eletrodo com LIp (6,0) apresentaram melhor intensidade de I_{pa} . A justificativa desses comportamentos distintos está relacionada a estrutura dos LIs (Figura 1), onde o LIp tem um próton para doar que, da mesma forma que a espécie protonada, contribuirá no processo de oxidação do carbendazim.

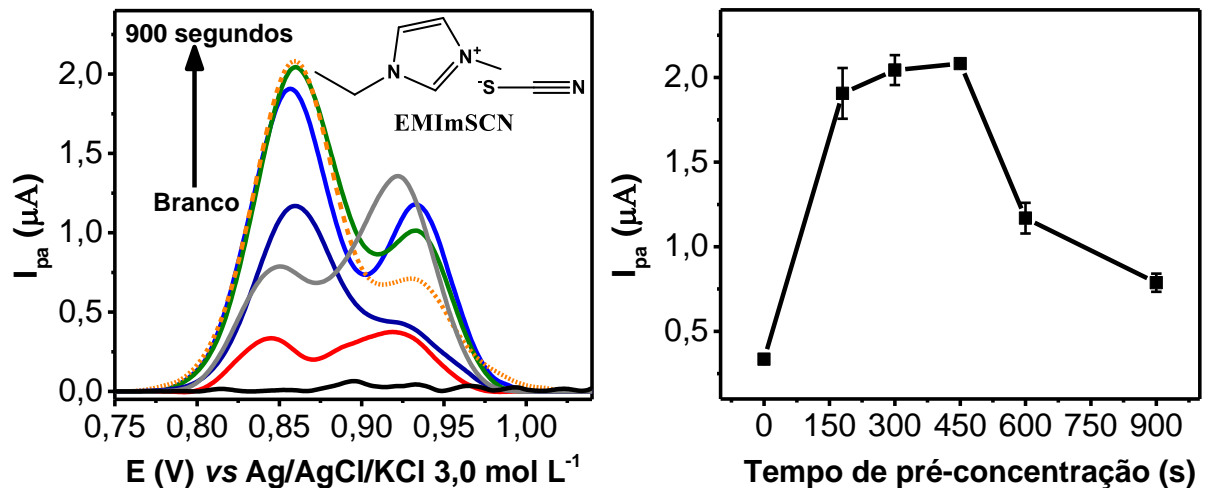
4.3.1.2. Tempo de Pré-concentração

Para avaliar o tempo necessário para uma eficiente acumulação do CBZ na superfície dos eletrodos modificados com 10% dos LIs, foi avaliado o tempo de pré-concentração variando de 0 a 900 s. Os resultados obtidos em função da intensidade de corrente de pico anódico (I_{pa}) são apresentados na Figura 20.

Figura 20 - Voltamogramas de pulso diferencial anódico empregando os eletrodos para o estudo de tempo de pré-concentração de 0 a 900 s (A-B)⁴.



⁴ modificantes BMImAc, EMImAc, EMImSCN e 2-HEAA para detecção de 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ, em função do tempo de pré-concentração. As condições experimentais foram: tampão BR pH 5,0 para os LIAs e pH 6,0 para o LIP e velocidade de varredura 10 mV s^{-1} .



Examinando os dados obtidos (Figuras 20A-B) é possível observar o aumento da corrente de pico anódico com o aumento do tempo de pré-concentração, sendo que o tempo máximo de aumento de corrente para os eletrodos EPCM/BMIImAc e o EPCM/EMIImSCN foi de 300 s, para os eletrodos EPCM/EMIImAc e EPCM/2-HEAA foi de 180 s e 450 s, respectivamente. A diminuição da corrente após esse tempo é explicada pela possível saturação do analito na superfície dos eletrodos [51].

Nas análises realizadas para o pH e o tempo de pré-concentração é observado comportamento diferente nos voltamogramas obtidos com o eletrodo modificado com o LI EMIImSCN. Na próxima seção, trataremos deste fenômeno observado para o EPCM/EMIImSCN.

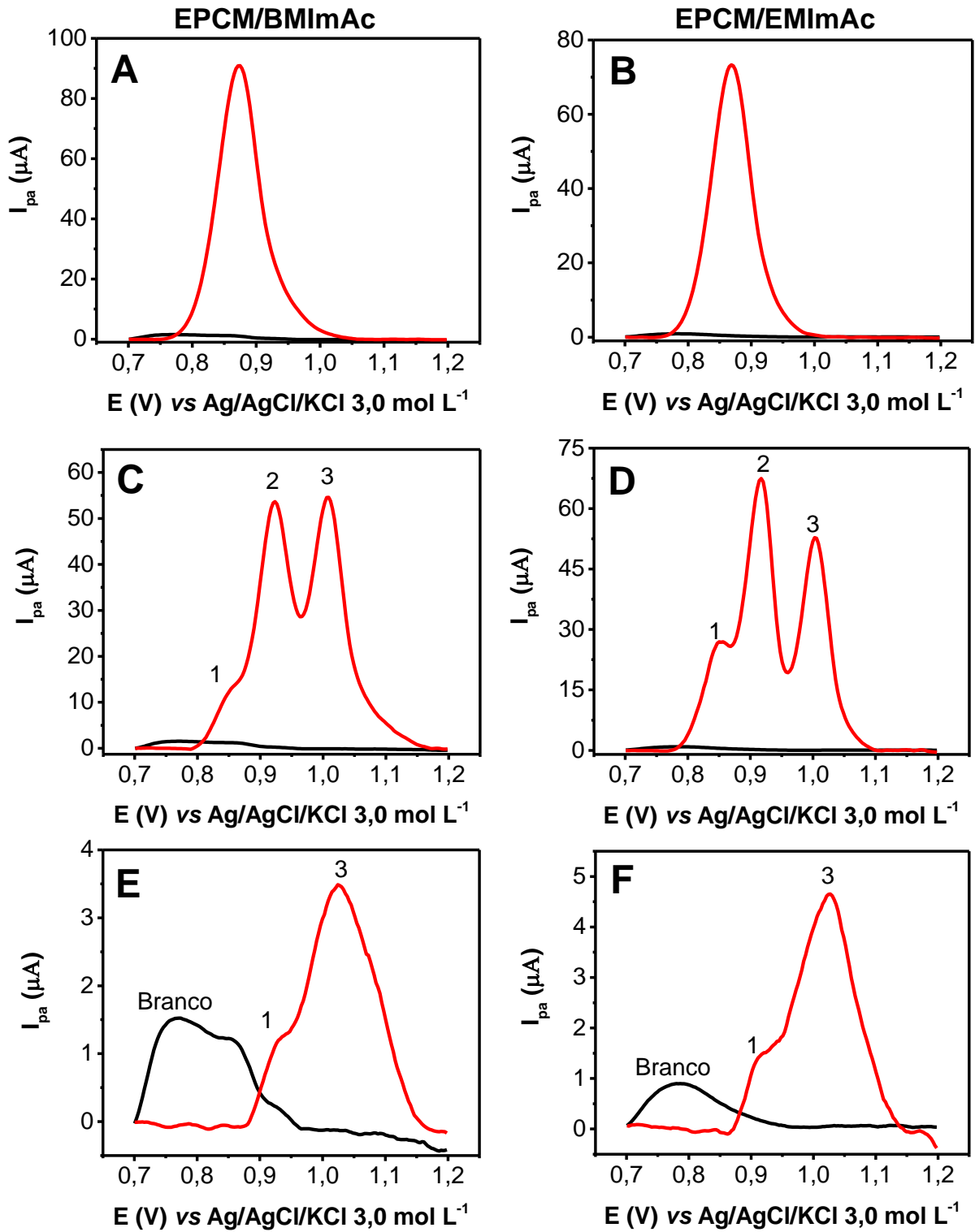
4.3.2. Comportamento incomum do eletrodo modificado com o líquido iônico tiocianato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMIImSCN)

As propriedades físico-químicas de um líquido iônico são importantes para aplicação em eletrodo modificado, principalmente, a viscosidade que é crucial para a estabilidade do eletrodo modificado, sendo que o LI com caráter hidrofóbico promove maior estabilidade ao entrar em contato com eletrólitos aquosos. Porém líquidos iônicos hidrofílicos também são adequados para uso como modificante, desde que sua interação com soluções aquosas seja lenta, a ponto de não solubilizar durante as medidas voltamétricas [1].

Durante os estudos realizados para investigar a influência do pH e do tempo de pré-concentração, foi observado que os voltamogramas de VPD obtidos com o eletrodo EPCM/EMImSCN (Figuras 18A e 20A) apresentaram dois picos anódicos, sugerindo que está ocorrendo dois processos de oxidação, onde um é atribuído ao CBZ e o outro pode ser proveniente de contaminação da solução eletrolítica. Medidas foram tomadas para que fossem eliminadas as possibilidades de contaminação dos materiais utilizados (vidrarias, solução tampão, contra eletrodo e eletrodo de referência, solução padrão CBZ), restando assim, investigar o líquido iônico EMImSCN usado como modificante do EPC. Vale ressaltar que na seção 4.3.2 foi sugerido que o LI estaria sofrendo lixiviação.

Ao investigar o comportamento do tiocianato de 1-etil-3-metil-imidazólio (EMImSCN) que apresenta baixa viscosidade e caráter hidrofílico frente a detecção do CBZ. Foram realizados experimentos em três condições empregando os eletrodos EPCM/EMImAc e EPCM/BMImAc para as detecções do CBZ e EMImSCN. O primeiro experimento, foram feitas leituras voltamétricas para detecção do CBZ (Figuras 21A-B). Após a detecção do CBZ, a solução eletrolítica foi “contaminada” com o EMImSCN e novas leituras foram realizadas (Figuras 21C-D). Em seguida outra solução eletrolítica contendo apenas o EMImSCN foi preparada e leituras voltamétricas realizadas para detecção do LI (Figuras 21E-F). As medidas foram realizadas em pH 5,0 com tempos de pré-concentração otimizados para os eletrodos EPCM/EMImAc e EPCM/BMImAc, os resultados são apresentados na Figura 21.

Figura 21 - Voltamogramas de pulso diferencial anódico obtidos com os eletrodos EPCM/BMImAc e EPCM/EMImAc na presença de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ (A e B), contaminação da solução de CBZ com o LI tiocianato de 1-etil-3-metilimidazólio (C e D) e solução tampão BR (pH 5,0) com apenas o EMImSCN (E e F).



Os voltamogramas das Figuras 21A-B mostram o pico de corrente para a oxidação do CBZ, utilizando os eletrodos EPCM/BMImAc e EPCM/EMImAc. Observa-se que para a solução “contaminada” com EMImSCN (Figuras 21C-D) os comportamentos dos voltamogramas mudam, surgindo dois novos picos (1 e 3). Percebe-se também a diminuição e o deslocamento da corrente de pico anódico do CBZ (2). Nas Figuras 21E-F temos voltamogramas obtidos para a oxidação do EMImSCN na ausência do CBZ, observa-se dois picos anódicos com comportamento semelhante aos observados nas Figuras 21C-D. Conclui-se que os picos anódicos (1 e 3) nas Figuras 21E-F pertencem ao líquido iônico EMImSCN.

Analisando os dados obtidos neste estudo, foi decidido não continuar utilizando o líquido iônico EMImSCN como modificante de EPC, pois entende-se que o referido LI interfere significativamente no sinal-resposta do analito. Podendo ser considerado como um interferente, o que levaria a resultados não conclusivos.

4.3.3. Otimização da Influência da Técnica

Os parâmetros da técnica de voltametria de pulso diferencial (VPD) tem contribuição considerável na intensidade do sinal analítico, podendo ser ajustados para obter melhores resultados. A velocidade de varredura, tempo de pulso e amplitude de pulso são os parâmetros avaliados na VPD. Durante essas otimizações foram consideradas as condições anteriormente estabelecidas, ao avaliar a influência do meio para a solução de pré-concentração e de leitura.

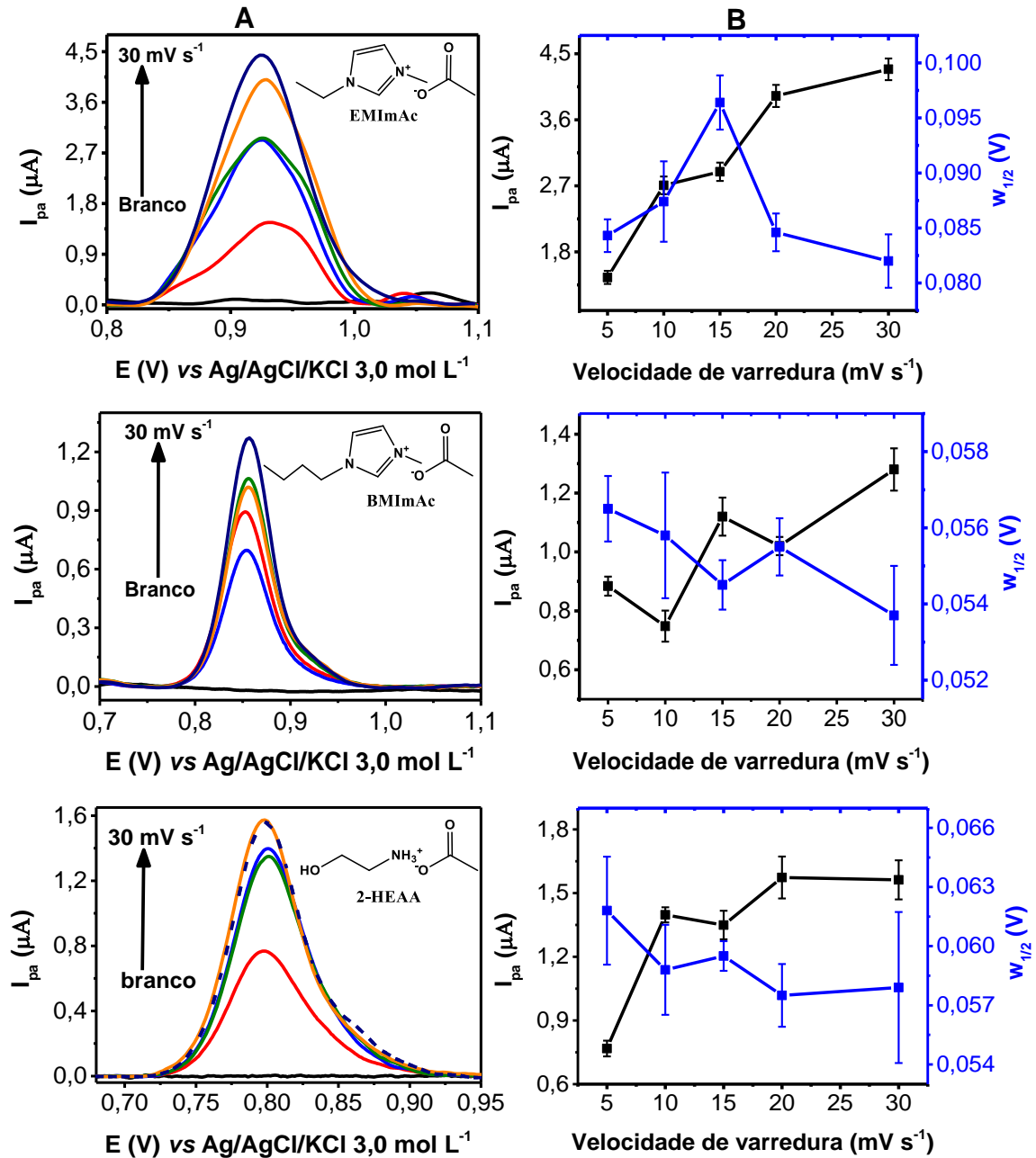
Estudar a influência da técnica permite avaliar os resultados por dois parâmetros, a intensidade de corrente de pico anódico (I_{pa}) e a largura a meia altura do pico ($W_{1/2}$). A $W_{1/2}$ avalia o alargamento e/ou deformação de pico, esse parâmetro contribui para a seletividade do eletrodo na detecção do analito, uma vez que, quando há um alargamento excessivo do pico, pode haver a sobreposição de outras espécies interferentes e também ocorrerá diminuição de intensidade e resolução do pico.

4.3.3.1. Velocidade de Varredura (v)

A velocidade de varredura afeta a taxa de transferência de elétrons na reação que ocorre na superfície dos eletrodos modificados com LIs. Foram investigadas as

velocidades de varredura entre 5,0 – 30,0 mV s^{-1} . O estudo foi realizado para os eletrodos EPCM/EMImAc, EPCM/BMImAc e EPCM/2-HEAA. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 22.

Figura 22 - Voltamogramas de pulso diferencial anódico do estudo de velocidade de varredura, variando entre 5 - 30 mV s^{-1} (A-B)⁵.



⁵ Os eletrodos EPCM/EMImAc, EPCM/BMImAc e EPCM/2-HEAA foram empregados para detecção de 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CBZ. As condições experimentais foram: tampão BR pH 5,0 para os LIAs e pH 6,0 para o LIP, com tempo de pré-concentração de 180, 300 e 450 segundos EPCM/EMImAc, EPCM/BMImAc e EPCM/2-HEAA, respectivamente. A velocidade de varredura.

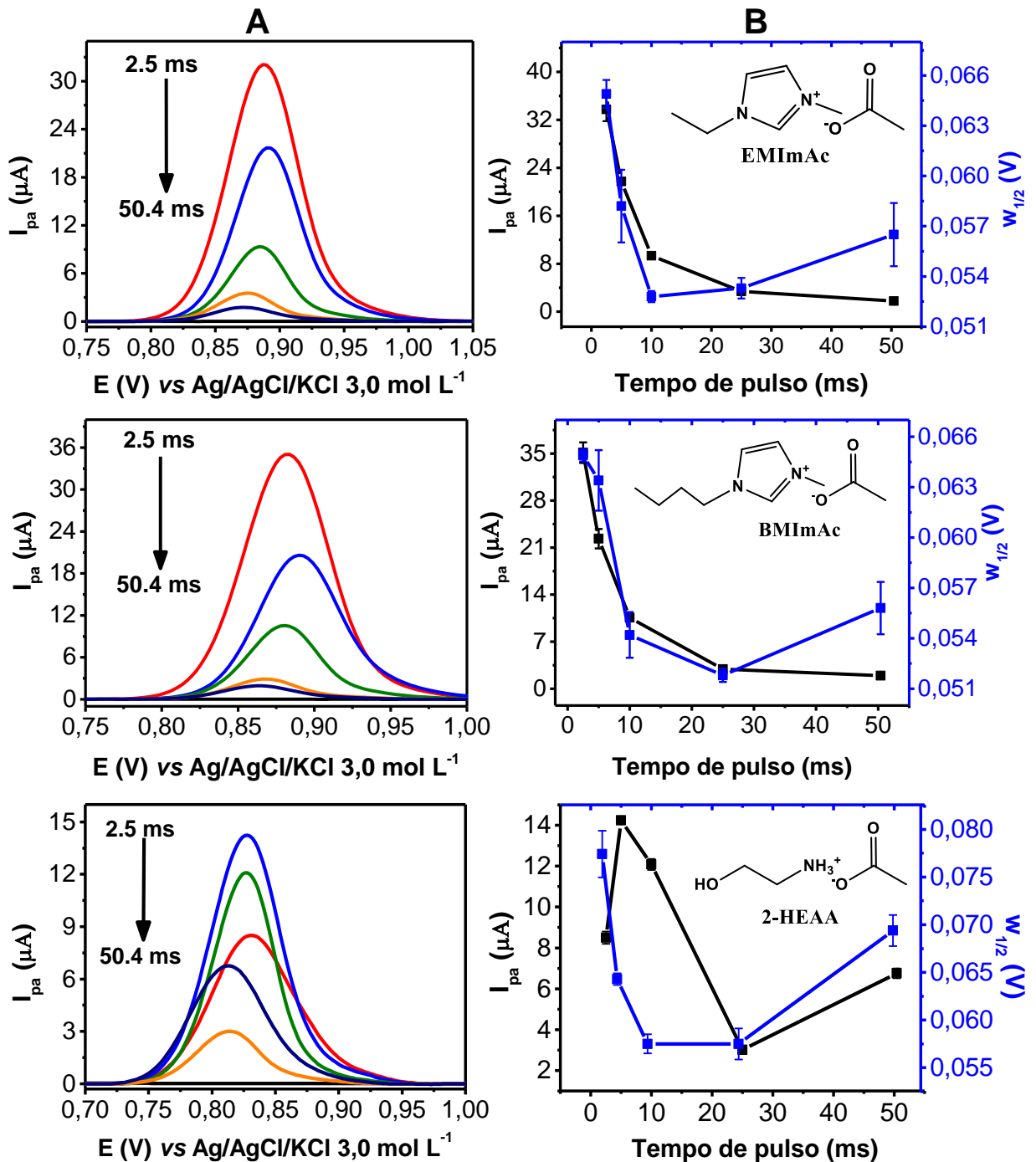
A intensidade de corrente de pico anódico aumenta com o aumento da velocidade de varredura para os eletrodos EPCM/EMImAc, EPCM/BMImAc e EPCM/2-HEAA (Figuras 22A-B). Observa-se que nas velocidades de 30 mV s^{-1} e 20 mV s^{-1} a maior intensidade de corrente de pico anódico, respectivamente, para os eletrodos modificados com LIs apróticos e próticos. Indicando que a técnica de VPD tem maior sensibilidade, durante o processo de transferência de elétrons entre os eletrodos EPCM-LIs e o CBZ, em altas velocidades de varredura.

Ao avaliar a $W_{1/2}$ (Figura 22B), percebe-se que para os eletrodos EPCM/EMImAc e EPCM/BMImAc a largura a meia altura é menor em velocidade de 30 mV s^{-1} em relação as outras velocidades estudadas. Enquanto que para o eletrodo EPCM/2-HEAA, a $W_{1/2}$ é menor em 20 mV s^{-1} em relação as outras velocidades, sendo que na velocidade de 30 mV s^{-1} a $W_{1/2}$ e I_{pa} tem pouca variação. A menor largura a meia altura, contribui para a melhor definição do pico anódico [55].

4.3.3.2. Tempo de Pulso

Na avaliação de tempo de pulso foram investigados os tempos entre 2,5 e 50,4 milissegundos (ms). Os eletrodos EPCM/EMImAc, EPCM/BMImAc e EPCM/2-HEAA foram usados para avaliar a influência do tempo de pulso na intensidade de corrente e largura a meia altura do pico anódico do fungicida carbendazim, os resultados obtidos são apresentados na Figura 23.

Figura 23 - Voltamogramas de pulso diferencial anódico avaliando a influência do tempo de pulso entre 2,5 a 50,4 ms (A-B)⁶.



⁶ Os eletrodos EPCM/EMImAc, EPCM/BMImAc e EPCM/2-HEAA foram empregados para detecção de CBZ (10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$). As condições experimentais foram: tampão BR pH 5,0 para os LIAs em 30 mV s^{-1} e pH 6,0 para o LIP em 20 mV s^{-1} , tempo de pré-concentração de 180 s e 300 s para o EPCM/EMImAc e EPCM/BMImAc, respectivamente, e 450 s para o EPCM/2-HEAA.

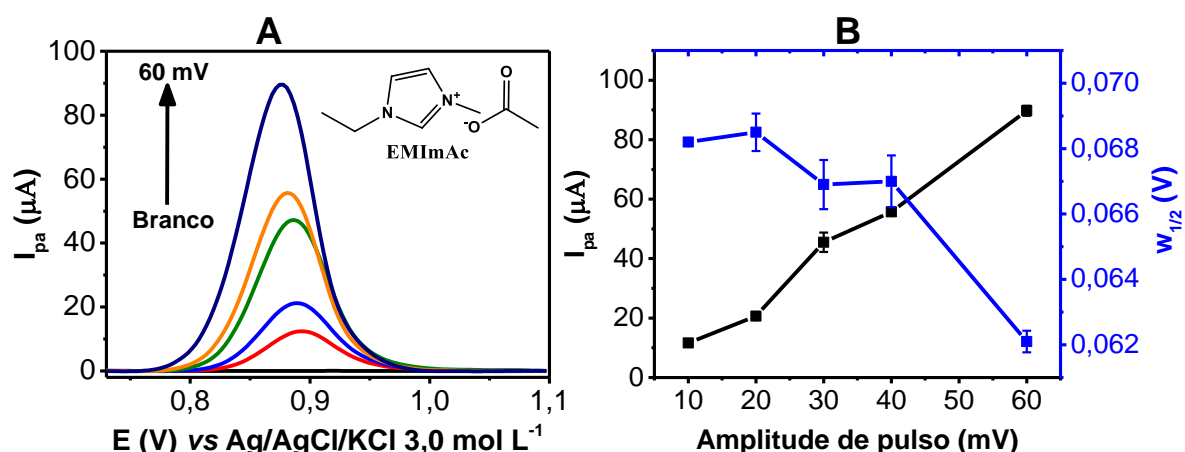
A Figura 23A apresenta o comportamento dos voltamogramas em diferentes tempos de pulso. Os eletrodos modificados com LIs apresentaram melhor resposta de I_{pa} e $W_{1/2}$ em tempos menores de pulso. Para o EPCM/EMImAc e BPCM/EMImAc o tempo de 2,5 ms e para o EPCM/2-HEAA 5,0 ms apresentaram maior intensidade de corrente de pico anódico, com aumento considerável em relação ao estudo anterior.

A Figura 23B mostra que a largura a meia altura do voltamograma obtido com o EPCM/EMImAc (2,5 ms) diminuiu, enquanto que o voltamograma obtido com o EPCM/2-HEAA (5,0 ms) aumentou e o voltamograma obtido com o eletrodo EPCM/BMImAc, a $W_{1/2}$ teve pouca variação em comparação com os voltamogramas da Figura 22B.

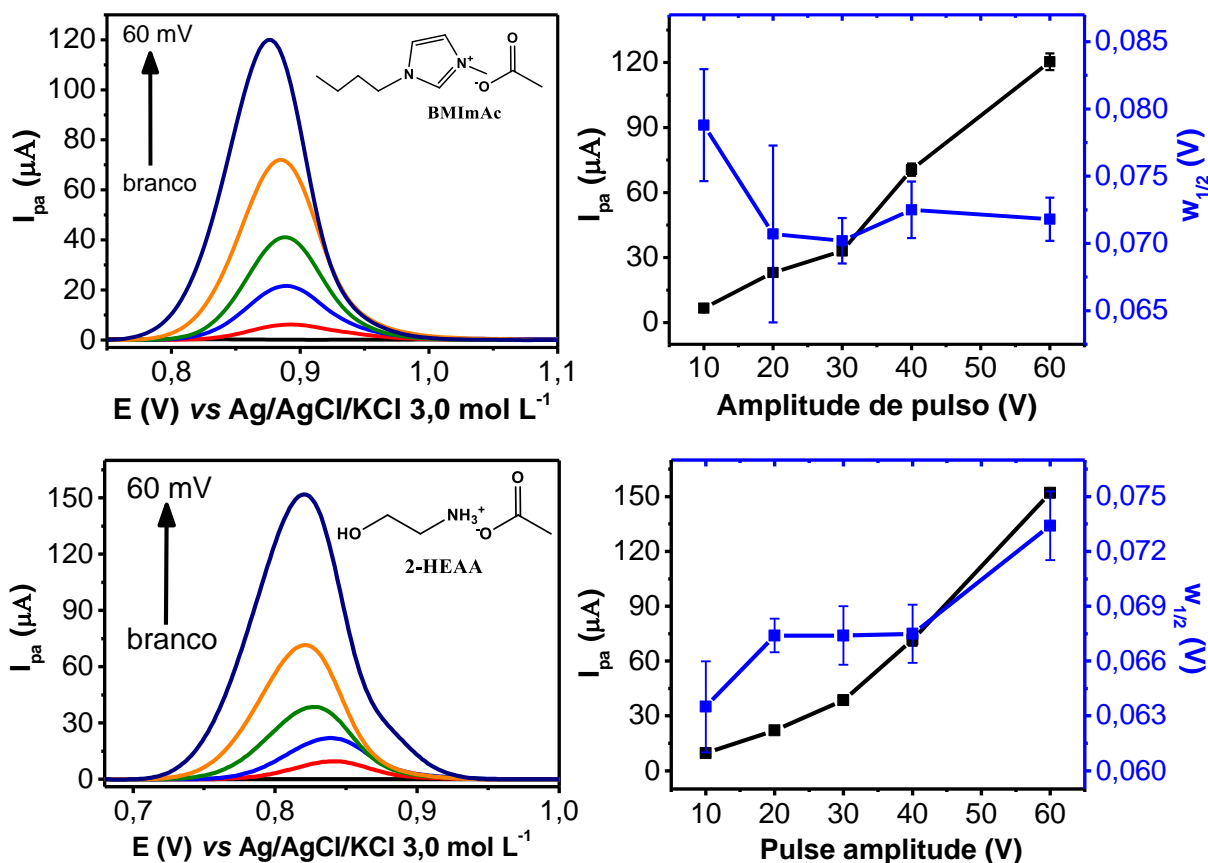
4.3.3.3. Amplitude de Pulso

Os eletrodos EPCM/EMImAc, EPCM/BMImAc EPCM/2-HEAA dos LIs foram usados para avaliar a influência da amplitude de pulso na intensidade do sinal analítico na detecção do fungicida carbendazim. Foram investigados os incrementos de amplitude entre 10 e 60 mV. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 24.

Figura 24 - Voltamogramas de pulso diferencial anódico para avaliar diferentes amplitudes de pulso entre 10 e 60 mV, empregando os eletrodos modificados (A-B)⁷.



⁷ As condições: tampão BR pH 5,0, 2,5 ms, 30 mV s⁻¹ e 180 e 300 s para os eletrodos EPCM/EMImAc e EPCM/BMImAc, respectivamente, e para o EPCM/2-HEAA tampão BR pH 6,0, 5,0 ms, 20 mV s⁻¹ e 450 s.



No comportamento dos voltamogramas de VPD (Figura 24), observa-se o aumento na corrente de pico anódico à medida que aumenta a amplitude de pulso, esse comportamento é observado para os eletrodos EPCM/EMImAc, EPCM/BMIImAc e EPCM/2-HEAA.

A $W_{1/2}$ dos voltamogramas de VPD (Figura 24B) foi determinante para a escolha da amplitude de pulso de 60 mV. Observa-se que para o eletrodo EPCM/EMImAc à medida que aumenta a amplitude de pulso, a largura a meia altura diminui. Enquanto que para o eletrodo EPCM/BMIImAc, percebe-se que a variação da $W_{1/2}$ é pequena entre as amplitudes de 20 a 60 mV, porém a intensidade de corrente de pico anódico aumenta à medida que o valor de amplitude de pulso aumenta. Enquanto para o eletrodo EPCM/2-HEAA, observa-se que entre as amplitudes 20 a 40 mV, a $W_{1/2}$ se mantém constante e aumenta na amplitude de 60 mV que é proporcional ao aumento na intensidade de corrente de pico anódico.

O estudo dos parâmetros da técnica de VPD mostrou como a velocidade de varredura, tempo de pulso e amplitude influenciam na sensibilidade de intensidade de

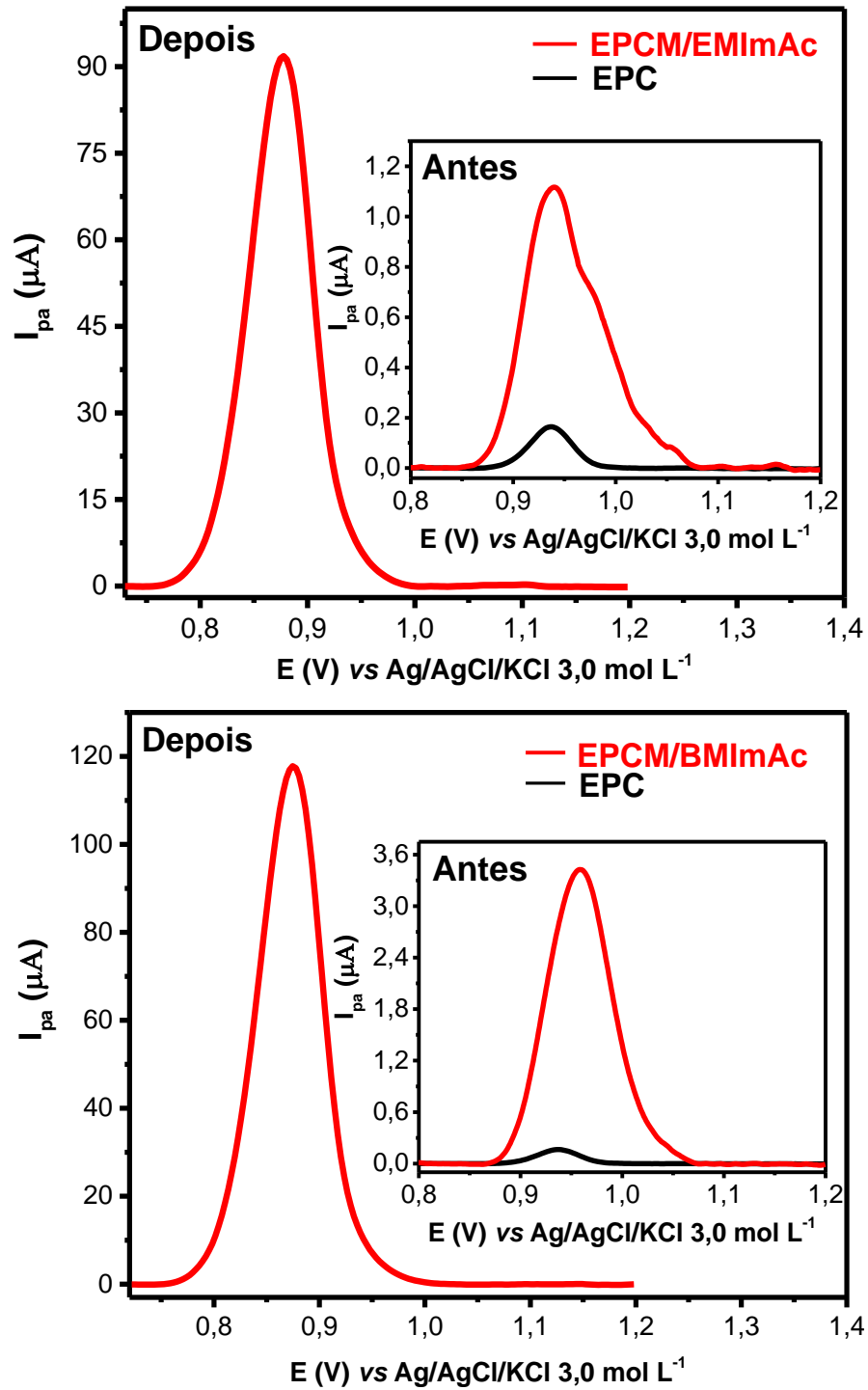
corrente e largura a meia altura dos voltamogramas, obtidos com os eletrodos modificados com líquidos iônicos. Verifica-se que a melhor condição dos parâmetros da técnica ocorreu com maior velocidade de varredura, promovendo melhor transferência de elétrons em tempos menores de pulso. Os parâmetros otimizados para aplicação do método na detecção do CBZ são apresentados na Tabela 7.

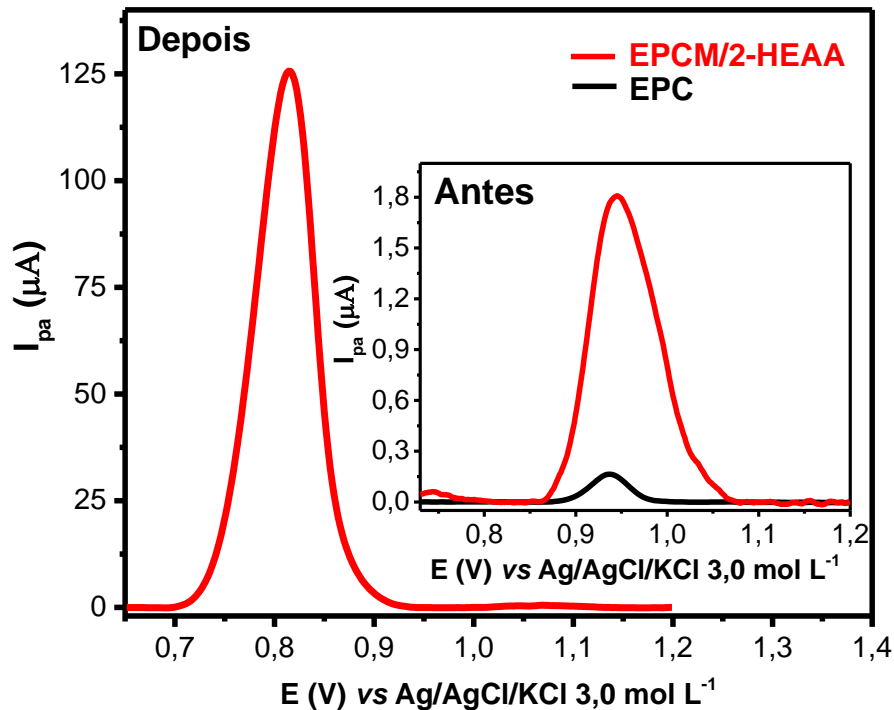
Tabela 7 - Parâmetros otimizados para detecção do carbendazim.

Parâmetros	Valores otimizados		
	EPCM/EMImAc	EPCM/BMImAc	EPCM/2-HEAA
Tampão Britton-Robinson pH	5,0	5,0	6,0
Tempo de pré-concentração (s)	180	300	450
Velocidade de varredura (mV s ⁻¹)	30	30	20
Tempo de pulso (ms)	2,5	2,5	5,0
Amplitude de pulso (mV)	60	60	60

O comparativo do sinal-resposta, antes e depois das otimizações realizadas para os eletrodos EPCM/EMImAc, EPCM/BMImAc e EPCM/2-HEAA são mostrados na Figura 25. Também é apresentado o sinal do EPC sem modificação na presença 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ do carbendazim em condições iniciais.

Figura 25 - Comparativo do sinal-resposta dos eletrodos EPCM-LI (antes e depois das condições otimizadas) e EPC na presença de $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ do carbendazim.





Analisando o sinal-resposta do antes e depois das condições otimizadas (Figura 25), percebe-se a influência do meio e da técnica no aumento das intensidades de correntes de pico anódico, melhora na relação sinal-ruído e na sensibilidade dos eletrodos modificados com líquidos iônicos, estudados neste trabalho.

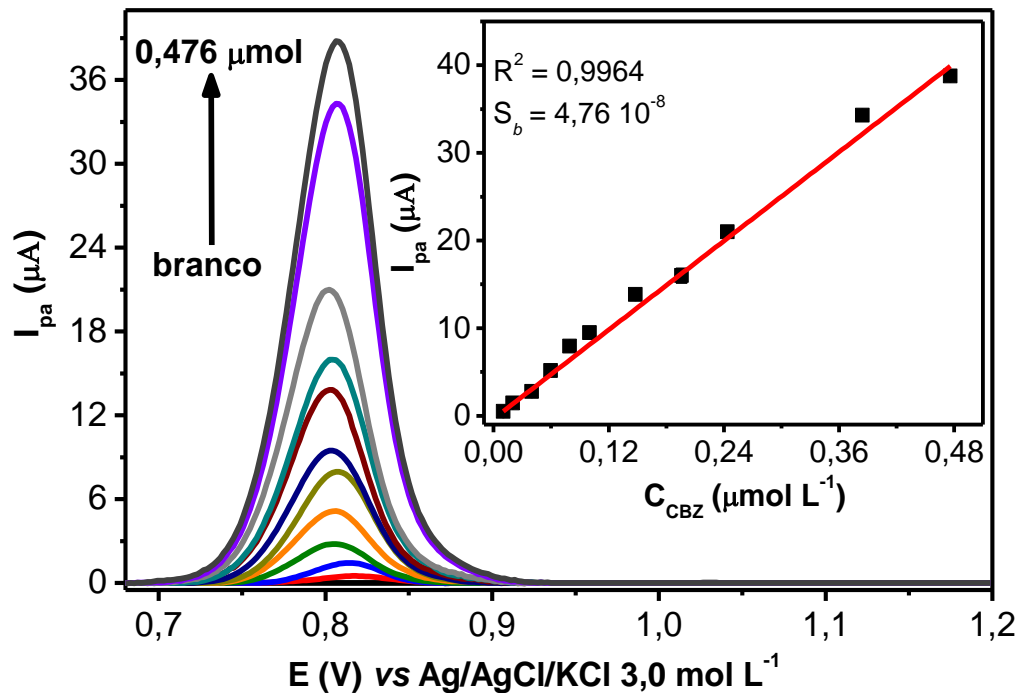
Realizada as otimizações dos parâmetros da técnica de voltametria de pulso diferencial e meio eletrolítico para o método desenvolvido, a seguir, será apresentado a validação parcial do método que consiste em verificar a resposta eletroanalítica dos eletrodos modificados com LI prótico e apróticos, avaliando a sensibilidade, seletividade, precisão e exatidão do método desenvolvido de acordo com os órgãos de qualidade (ANVISA e INMETRO).

4.3.4. Sensibilidade

A sensibilidade do método eletroanalítico desenvolvido após otimização dos parâmetros, foi verificada com a construção de uma curva analítica para o eletrodo EPCM/2-HEAA com faixa de concentração de 0,009 a 0,476 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Foram registrados 10 brancos para determinar o desvio-padrão da média aritmética (S_b) e estimar os valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ). Os

cálculos realizados para LD (Equação 5) e LQ (Equação 6) levam em consideração a divisão de S_b pela inclinação da reta (b). As medidas voltamétricas foram realizadas em triplicata ($n = 3$) para cada ponto da curva e está apresentada na Figura 26.

Figura 26 - Curva analítica para diferentes concentrações de CBZ utilizando o EPCM/2-HEAA⁸.



Os valores de correntes de pico anódico foram correlacionadas com às concentrações analíticas do CBZ e a equação da reta encontrada foi $I_{pa} (\mu A) = 3,32 \cdot 10^{-7} + 84,51[C_{CBZ}]$, onde o valor do coeficiente angular (b) foi de 84,51 $\mu mol L^{-1}$ com linearidade igual a $R^2 = 0,9964$, indicando boa sensibilidade do método. Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) calculados para o EPCM/2-HEAA foram 1,68 $nmol L^{-1}$ e 5,63 $nmol L^{-1}$, respectivamente, este último foi comprovado experimentalmente. Demonstrando que o eletrodo EPCM/2-HEAA tem sensibilidade para detecção em baixa concentração do fungicida estudado. O valor de LD determinado nesse trabalho, foi comparado com de outros métodos analíticos

⁸ Concentrações 0,009; 0,019; 0,039; 0,059; 0,079; 0,099; 0,148; 0,196; 0,244; 0,385 e 0,476 $\mu mol L^{-1}$. Condições de pré-concentração: tampão BR pH 6,0, 450 s contendo CBZ. Condições de leitura voltamétrica: tampão BR pH 6,0, $v = 30 mV s^{-1}$, tempo de pulso 5,0 ms e amplitude de 60 mV ($n = 3$).

descritos na literatura (Tabela 8). A sensibilidade do método para os eletrodos EPCM/EMImAc e EPCM/BMImAc serão realizadas posteriormente.

Tabela 8 - Comparação da eficiência de alguns eletrodos modificados para detecção de Carbendazim.

Eletrodo	Técnica	Faixa linear (µmol)	Limite de detecção (nmol)	Referência
EPC/QD-rGO	VPD	0,01 – 11,80	91,6	[56]
EPCMZ/1000H8	VOQ	0,10 – 2,35	3,51	[64]
GCE/GS	CC	0,005 -1,57	0,78	[65]
EPCM/HMImTf ₂ N	VSAPD	0,052 – 1,29	8,85	[66]
GCE/CMC-MWCNTs	VPD	0,003 – 10,0	15,0	[67]
GCE/NP-Cu/RGO	VPD	0,50 – 30,0	90,0	[68]
EPCM/2-HEAA	VPD	0,099 – 0,48	1,68	*

Eletrodo de pasta de carbono modificado (EPC / EPCM), eletrodo de carbono vítreo (GCE), voltametria de pulso diferencial (DPV), voltametria de onda quadrada (SWV), cronocoulometria (CC) e voltamétrica de pulso diferencial stripping adsorvente (DPASV), quantum dots (QD), zeólita recristalizado a 100 °C por 8 horas (Z/100H8), nanofolhas de grafeno (GS), bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazólio (HMImTf₂N), carboximetil celulose (CMC), nanotubos de carbono com paredes múltiplas (MWCNTs), cobre nanoporoso (NP-Cu) e óxido de grafeno reduzido (rGO). *Neste trabalho.

Observa-se na Tabela 8 que, de modo geral, o eletrodo EPCM/2-HEAA apresenta o segundo melhor valor para o limite de detecção, considerando a sensibilidade dos eletrodos em detectar baixas concentrações. Observa-se também que entre os eletrodos de pasta de carbono modificados, o eletrodo EPCM/2-HEAA apresentou melhor sensibilidade.

4.3.5. Precisão

A precisão do método foi avaliada a partir da repetibilidade e da reprodutibilidade do eletrodo EPCM/2-HEAA através da detecção de 0,05 µmol L⁻¹ de CBZ. O estudo de repetibilidade avaliou um único eletrodo com 10 medições sucessivas, renovando a superfície após cada análise. A Tabela 9 apresenta os valores de correntes de pico anódico do CBZ, média, desvio padrão e desvio padrão relativo (DPR%) para repetibilidade do eletrodo.

Tabela 9 - Estudo de repetibilidade do eletrodo EPCM/2-HEAA em condições otimizadas na presença de carbendazim (n = 10).

Medições	I_{pa} (μA)
	EPCM/2-HEAA
1	1,02
2	1,04
3	1,03
4	1,19
5	1,15
6	1,15
7	0,91
8	0,96
9	0,88
10	0,85
Média (μA)	1,02
Desvio padrão (μA)	0,11
DPR (%)	10,51

O estudo de reprodutibilidade avaliou cinco diferentes superfícies do eletrodo EPCM/2-HEAA, realizando uma única medida de cada superfície. A Tabela 10 apresenta os valores de correntes de pico anódico do CBZ, média, desvio-padrão e desvio-padrão relativo (DPR%) para reprodutibilidade do eletrodo.

Tabela 10 - Estudo de reprodutibilidade do eletrodo EPCM/2-HEAA em condições otimizadas na presença de carbendazim (n = 6).

Medições	I_{pa} (μA)
	EPCM/2-HEAA
1	5,50
2	5,96
3	6,29
4	5,75
5	5,41
6	5,28
Média (μA)	5,70
Desvio padrão (μA)	0,32
DPR (%)	5,63

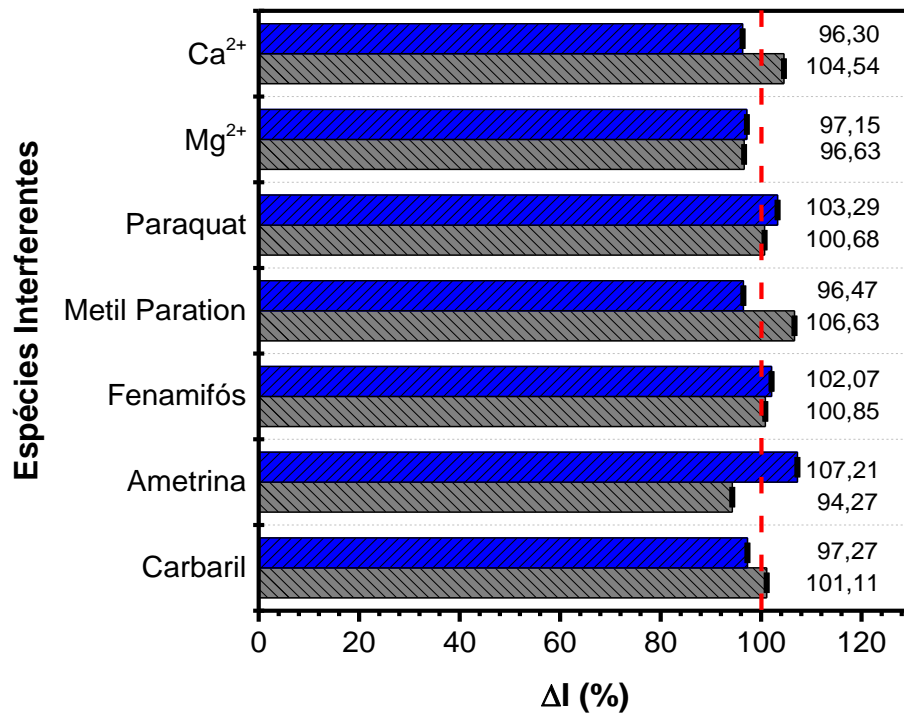
Os resultados apresentados nas Tabelas 9 e 10 mostraram que o eletrodo modificados com líquido iônico 2-HEAA apresenta boa repetibilidade e reprodutibilidade para determinação analítica de CBZ, uma vez que os desvios padrão

relativos encontrados foram inferiores a 20%, limite considerado para precisão de método em baixa concentração do fungicidas [71, 81].

4.3.6. Seletividade

Para investigar a seletividade do eletrodo EPCM/2-HEAA, foi realizado o estudo de interferentes do sinal de detecção do CBZ, foram avaliadas as substâncias nitrogenadas carbaril, fenamifós, ametrina, paraquat e metil paration substâncias usadas no controle de pragas na agricultura. Além disso, foi feito a avaliação da interferência dos cátions de magnésio e cálcio presentes na composição da uva. O estudo considerou as proporções 0,1:1,0 e 1,0:1,0 de espécie interferente para CBZ em concentração de $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, em condições otimizadas (Tabela 7). Os resultados são apresentados na Figura 27.

Figura 27 - Gráficos de porcentagem da interferência de espécies concomitantes na presença de $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de carbendazim, nas proporções de 0,1:1,0 (cinza) e 1,0:1,0 (azul) de espécies:CBZ, utilizando o eletrodo EPCM/2-HEAA (n = 3).



A alteração da corrente de pico de oxidação do CBZ foi menor que 5,0% na presença da maioria das espécies estudadas (Figura 27), nos dois níveis de

proporções estudadas (0,1 e 1,0). Variações maiores que 5,0% na intensidade corrente de pico anódico do CBZ são observados para as espécies interferentes metil paration (6,63% em 0,1:1,0) e ametrina (5,73 e 7,21% em 0,1:1,0 e 1,0:1,0, respectivamente). As duas espécies nitrogenadas sofrem redução em meio ácido, podendo elas estarem interagindo com as moléculas de CBZ protonadas que como discutido na seção 4.3.1.1 tem grande importância na oxidação da molécula neutra de CBZ. Dessa forma, o eletrodo EPCM/2-HEAA apresentou excelente seletividade frente a espécies nitrogenadas e inorgânicas que podem coexistir na amostra real.

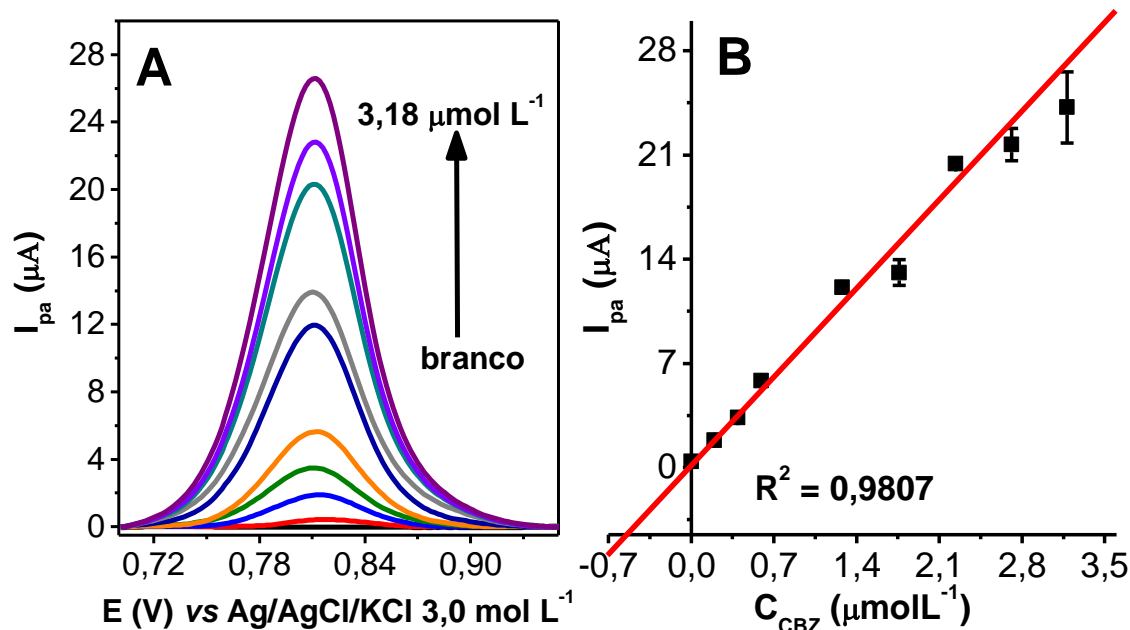
4.3.7. Exatidão do método

A partir da equação da reta obtida pela curva analítica de adição padrão em matriz de suco de uva, pode ser estimado (em porcentagem %) o valor de recuperação. Onde considera-se $y = 0$ e rearranja a equação da reta em função de x , encontra-se o valor da concentração do analito. Aplicando a Equação 7 encontra-se o valor de recuperação em porcentagem.

O sensor proposto foi aplicado para a determinação de carbendazim em amostra real de suco de uva produzido no estado de Sergipe. A amostra foi adquirida no comércio local e nenhum pré-tratamento foi realizado. A amostra não apresentou pico de oxidação detectável de CBZ nestas condições, sendo necessário fortificar o suco de uva com carbendazim através do método de adição padrão na amostra real. Na célula eletroquímica contendo o tampão BR foi adicionado 25,0 μL do suco de uva, em seguida foram feitas adições da solução padrão do CBZ para obter concentrações finais entre 0,198 - 3,18 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

O EPCM/2-HEAA foi empregado para detecção do CBZ nas condições otimizadas (Tabela 7) com $n = 3$ para cada ponto da curva e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 28.

Figura 28 - (A) voltamogramas VPD para a determinação de CBZ em uma amostra de suco de uva industrializado em várias concentrações de 0,198 a 3,18 $\mu\text{mol L}^{-1}$. (B) curva de adição padrão de CBZ⁹.



A Figura 28A mostra o aumento da corrente de pico anódico à medida que foi adicionando o padrão, demonstrando a sensibilidade do sensor EPCM/2-HEAA em detectar carbendazim nestas concentrações. O cálculo de recuperação da concentração do analito foi baseado nos dados da equação da reta dada por $I_{pa} (\mu\text{A}) = 7,79 \cdot 10^{-7} + 7,76 C_{CBZ}$ (Figura 28B), onde a concentração recuperada é proporcional a corrente de pico anódico (I_{pa}). A curva de adição padrão apresentou linearidade igual a $R^2 = 0,9807$. Os resultados obtidos para recuperação de CBZ para os três primeiros pontos foram de 100,60; 106,71 e 113,51% em suco de uva fortificado, indicando que o eletrodo modificado possui boa recuperação e pode ser empregado para detecção de carbendazim em amostras reais. A aplicação dos eletrodos EPCM/EMImAc e EPCM/BMImAc para detecção do CBZ em amostra real serão realizadas posteriormente.

⁹ Concentrações 0,198; 0,396; 0,593; 1,28; 1,76; 2,24; 2,71; 3,18 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Condições de pré-concentração: tampão BR pH 6,0, 450 segundos contendo CBZ. Condições de leitura voltamétricas: tampão BR pH 6,0, $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$, tempo de pulso 5,0 ms e amplitude de 60 mV ($n = 3$).

5. CONCLUSÃO

A síntese do líquido iônico prótico acetato de 2-hidroxiethylamônio (2-HEAA) apresentou rendimento satisfatório em termos de volume inicial e final da síntese que apesar de não ter passado por um minucioso processo de purificação, não houve problemas em aplicar o LIP na eletroquímica. As principais bandas dos grupos funcionais presentes no 2-HEAA e nos líquidos iônicos apróticos, foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho e Raman em concordância com a literatura.

Os eletrodos EPCM/EMImAc, EPCM/BMImAc e EPCM/2-HEAA apresentaram melhor desempenho eletroquímico em relação ao EPC, os resultados da caracterização eletroquímica evidenciaram que as áreas efetivas dos eletrodos são maiores, devido a contribuição dos LIs no processo de adsorção do analito.

O teor de modificante, pH, tempo de pré-concentração, velocidade de varredura, tempo de pulso e amplitude de pulso influenciaram significativamente na sensibilidade e sinal analítico dos eletrodos de trabalhos modificados por LI. O método desenvolvido apresentou ótima sensibilidade de $84,51 \mu\text{mol L}^{-1}$ e linearidade de 0,009 a $0,476 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,9964$) para o EPCM/2-HEAA. Os limites de detecção e quantificação atingiram valores de concentração de 1,68 e $5,63 \text{ nmol L}^{-1}$, respectivamente, comparáveis a outros trabalhos da literatura. A precisão do método para os eletrodos EPCM/EMImAc, EPCM/BMImAc e EPCM/2-HEAA apresentou valores de repetibilidade e reprodutibilidade satisfatórios ($\text{DPR} < 11\%$), uma vez que atende as especificações da ANVISA e INMETRO. O eletrodo EPCM/2-HEAA mostrou boa seletividade na presença outros compostos nitrogenados e dos íons de cálcio e magnésio com alteração de corrente de menor que 7,5%.

O sensor EPCM/2-HEAA foi aplicado em amostra de suco de uva na detecção do carbendazim, mostrou-se eficiente na recuperação em níveis de baixa concentração do fungicida, demonstrando que o método tem exatidão aceitável pelos órgãos de qualidade. O método proposto mostrou-se promissor para o monitoramento do CBZ em amostras de suco de uva.

6. PERSPECTIVAS DO TRABALHO

- Realizar análises de seletividade, precisão, sensibilidade e exatidão do método para os eletrodos EPCM/EMImAc e EPCM/BMImAc para detecção de CBZ.
- Aplicar os sensores desenvolvidos para outras matrizes e na detecção de outras espécies eletroativas.
- Comparar os métodos eletroquímicos desenvolvidos para os sensores EPCM/EMImAc, EPCM/BMImAc e EPCM/2-HEAA com outras técnicas analíticas.
- Realizar a publicação de artigos em revistas científicas.

7. REFERÊNCIAS

- [1] Opallo, M.; Lesniewski, A. A Review on Electrodes Modified with Ionic Liquids. *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *656*, 2–16.
- [2] Xue, Z.; Qin, L.; Jiang, J.; Mu, T.; Gao, G. Thermal, Electrochemical and Radiolytic Stabilities of Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 8382–8402.
- [3] Shiddiky, M. J. A.; Torriero, A. A. J. Application of Ionic Liquids in Electrochemical Sensing Systems. *Biosens. Bioelectron.* **2011**, *26*, 1775–1787.
- [4] Neto, B. A. D.; Spencer, J. The Impressive Chemistry, Applications and Features of Ionic Liquids: Properties, Catalysis & Catalysts and Trends. *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23*, 987–1007.
- [5] Consorti, C. S.; De Souza, R. F.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z. Líquidos Iônicos Contendo o Cátion Dialquilimidazólio: Estrutura, Propriedades Físico-Químicas e Comportamento Em Solução. *Quim. Nova* **2001**, *24*, 830–837.
- [6] Wadhawan, J. D.; Schröder, U.; Neudeck, A.; Wilkins, S. J.; Compton, R. G.; Marken, F.; Consorti, C. S.; De Souza, R. F.; Dupont, J. Ionic Liquid Modified Electrodes. Unusual Partitioning and Diffusion Effects of $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4/3-}]$ in Droplet and Thin Layer Deposits of 1-Methyl-3-(2,6-(S)-Dimethylocten-2-Yl)-Imidazolium Tetrafluoroborate. *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *493*, 75–83.
- [7] Seoud, O. A. El; Koschella, A.; Fidale, L. C.; Dorn, S.; Heinze, T. Applications of Ionic Liquids in Carbohydrate Chemistry: A Window of Opportunities. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2629–2647.
- [8] Wijaya, E. C.; Separovic, F.; Drummond, C. J.; Greaves, T. L. Activity and

Conformation of Lysozyme in Molecular Solvents, Protic Ionic Liquids (PILs) and Salt-Water Systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 25926–25936.

[9] Ghandi, K. A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. *Green Sustain. Chem.* **2014**, *04*, 44–53.

[10] Drummond, C. J.; Greaves, T. L. Protic Ionic Liquids - Properties and Applications. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 206–237.

[11] Reid, J. E. S. J.; Prydderch, H.; Spulak, M.; Shimizu, S.; Walker, A. J.; Gathergood, N. Green Profiling of Aprotic versus Protic Ionic Liquids: Synthesis and Microbial Toxicity of Analogous Structures. *Sustain. Chem. Pharm.* **2018**, *7*, 17–26.

[12] Bender, C. R. Efeito Dos Ânions de Líquidos Iônicos Dicatiônicos Na Formação de Agregados Em Solução, Dissertação, Programa de Pós-Graduação em química, Universidade Federal De Santa Maria, Santa Maria, RS, **2014**.

[13] Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2003**.

[14] MacFarlane, D. R.; Seddon, K. R. Ionic Liquids-Progress on the Fundamental Issues. *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 3–5.

[15] Castillo Borja, F. Líquidos Iônicos: Métodos de Síntesis y Aplicaciones. *Concienc. Tecnológica* **2015**, *49*, 52–56.

[16] Cota, I.; Gonzalez-Olmos, R.; Iglesias, M.; Medi, F. New Brønsted Ionic Liquids: Synthesis, Thermodynamics and Catalytic Activity in Aldol Condensation Reactions. *Ion. Liq. - New Asp. Futur.* **2013**.

[17] Bastos, P. D. A.; Oliveira, F. S.; Rebelo, L. P. N.; Pereiro, A. B.; Marrucho, I. M. Separation of Azeotropic Mixtures Using High Ionicity Ionic Liquids Based on 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Thiocyanate. *Fluid Phase Equilib.* **2015**, *389*, 48–54.

[18] Tshemese, Z.; Mlowe, S.; Revaprasadu, N.; Deenadayalu, N. Synthesis of CdS Quantum Dots in an Imidazolium Based Ionic Liquid. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2017**, *71*, 258–262.

[19] Chen, Y.; Zhang, F.; Xue, Z. Iodine Capture by Ionic Liquids and Recovery by Compressed CO₂. *J. Mol. Liq.* **2016**, *223*, 202–208.

[20] Kholghi Eshkalak, S.; Khatibzadeh, M.; Kowsari, E.; Chinnappan, A.; Ramakrishna, S. Application of Ionic Liquids as Charge Control Agents of Pigments and Preparation of Microcapsules as Electronic Inks through Electrospraying. *Opt. Mater. (Amst)*. **2018**, *84*, 73–81.

[21] Muhammad, N.; Gonfa, G.; Rahim, A.; Ahmad, P.; Iqbal, F.; Sharif, F.; Khan, A.

- S.; Khan, F. U.; Khan, Z. U. H.; Rehman, F.; Rehman, I. U. Investigation of Ionic Liquids as a Pretreatment Solvent for Extraction of Collagen Biopolymer from Waste Fish Scales Using COSMO-RS and Experiment. *J. Mol. Liq.* **2017**, *232*, 258–264.
- [22] Shafiei, M.; Zilouei, H.; Zamani, A.; Taherzadeh, M. J.; Karimi, K. Enhancement of Ethanol Production from Spruce Wood Chips by Ionic Liquid Pretreatment. *Appl. Energy* **2013**, *102*, 163–169.
- [23] Ortega Vega, M. R.; Kunst, S. R.; da Silva, J. A. T.; Mattedi, S.; de Fraga Malfatti, C. Influence of Anion Chain Length of Protic Ionic Liquids on the Corrosion Resistance of API X70 Steel. *Corros. Eng. Sci. Technol.* **2015**, *50*, 547–558.
- [24] Vega, M. R. O.; Parise, K.; Ramos, L. B.; Boff, U.; Mattedi, S.; Schaeffer, L.; Malfatti, C. F. Protic Ionic Liquids Used as Metal-Forming Green Lubricants for Aluminum: Effect of Anion Chain Length. *Mater. Res.* **2017**, *20*, 675–687.
- [25] Appetecchi, G. B.; Scaccia, S.; Tizzani, C.; Alessandrini, F.; Passerini, S. Synthesis of Hydrophobic Ionic Liquids for Electrochemical Applications. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1685.
- [26] Kong, M. J. Los Líquidos Iónicos a Temperatura Ambiente (RTILs): Propiedades , Aplicaciones y Perspectivas Futuras. *Rev. Quim.* **2009**, *23*, 31–38.
- [27] Wilkes, J. S. ; Zaworotko, M. J. Air and Water Stable Emim-Based Ionic Liquids. *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1992**, *04*, 965–967.
- [28] Scalfani, V. F.; Al Alshaikh, A.; Bara, J. E. Analysis of the Frequency and Diversity of 1,3-Dialkylimidazolium Ionic Liquids Appearing in the Literature. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 15971–15981.
- [29] Pin, T. C.; Nakasu, P. Y. S.; Mattedi, S.; Rabelo, S. C.; Costa, A. C. Screening of Protic Ionic Liquids for Sugarcane Bagasse Pretreatment. *Fuel* **2019**, *235*.
- [30] Dong, Q.; Muzny, C. D.; Kazakov, A.; Diky, V.; Magee, J. W.; Widegren, J. A.; Chirico, R. D.; Marsh, K. N.; Frenkel, M. ILThermo: A Free-Access Web Database for Thermodynamic Properties of Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 1151–1159.
- [31] Abo-Hamad, A.; Alsaadi, M. A.; Hayyan, M.; Juneidi, I.; Hashim, M. A. Ionic Liquid-Carbon Nanomaterial Hybrids for Electrochemical Sensor Applications: A Review. *Electrochim. Acta* **2016**, *193*, 321–343.
- [32] Miran, M. S.; Hoque, M.; Yasuda, T.; Tsuzuki, S.; Ueno, K.; Watanabe, M. Key Factor Governing the Physicochemical Properties and Extent of Proton Transfer in Protic Ionic Liquids: ΔpK_a or Chemical Structure? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 418–426.

- [33] Nazet, A.; Sokolov, S.; Sonnleitner, T.; Makino, T.; Kanakubo, M.; Buchner, R. Densities, Viscosities, and Conductivities of the Imidazolium Ionic Liquids [Emim][Ac], [Emim][FAP], [Bmim][BETI], [Bmim][FSI], [Hmim][TFSI], and [Omim][TFSI]. *J. Chem. Eng. Data* **2015**, *60*, 2400–2411.
- [34] Pandit, S. A.; Rather, M. A.; Bhat, S. A.; Rather, G. M.; Bhat, M. A. Influence of the Anion on the Equilibrium and Transport Properties of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Based Room Temperature Ionic Liquids. *J. Solution Chem.* **2016**, *45*, 1641–1658.
- [35] Almeida, H. F. D.; Passos, H.; Lopes-Da-Silva, J. A.; Fernandes, A. M.; Freire, M. G.; Coutinho, J. A. P. Thermophysical Properties of Five Acetate-Based Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2012**, *57*, 3005–3013.
- [36] Domańska, U.; Królikowska, M.; Królikowski, M. Phase Behaviour and Physico-Chemical Properties of the Binary Systems {1-Ethyl-3-Methylimidazolium Thiocyanate, or 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Tosylate + Water, or + an Alcohol}. *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *294*, 72–83.
- [37] Camargo, D.; Andrade, R. S.; Ferreira, G. A.; Mazzer, H.; Cardozo-Filho, L.; Iglesias, M. Investigation of the Rheological Properties of Protic Ionic Liquids. *J. Phys. Org. Chem.* **2016**, *29*, 604–612.
- [38] Królikowska, M.; Hofman, T. Densities, Isobaric Expansivities and Isothermal Compressibilities of the Thiocyanate-Based Ionic Liquids at Temperatures (298.15–338.15 K) and Pressures up to 10 MPa. *Thermochim. Acta* **2012**, *530*, 1–6.
- [39] Alvarez, V. H.; Mattedi, S.; Martin-Pastor, M.; Aznar, M.; Iglesias, M. Thermophysical Properties of Binary Mixtures of {ionic Liquid 2-Hydroxy ethylammonium Acetate + (Water, Methanol, or Ethanol)}. *J. Chem. Thermodyn.* **2011**, *43*, 997–1010.
- [40] Hayes, R.; Warr, G. G.; Atkin, R. Structure and Nanostructure in Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6357–6426.
- [41] Greaves, T. L.; Drummond, C. J. Protic Ionic Liquids: Evolving Structure-Property Relationships and Expanding Applications. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11379–11448.
- [42] Ensafi, A. A.; Abarghoui, M. M.; Rezaei, B. Simultaneous Determination of Morphine and Codeine Using Pt Nanoparticles Supported on Porous Silicon Flour Modified Ionic Liquid Carbon Paste Electrode. *Sensors Actuators, B Chem.* **2015**, *219*, 1–9.
- [43] Mulaba-Bafubiandi, A. F.; Karimi-Maleh, H.; Karimi, F.; Rezapour, M. A

- Voltammetric Carbon Paste Sensor Modified with NiO Nanoparticle and Ionic Liquid for Fast Analysis of *p*-Nitrophenol in Water Samples. *J. Mol. Liq.* **2019**, *285*, 430–435.
- [44] Franzoi, A. C.; Brondani, D.; Zapp, E.; Moccelini, S. K.; Cadorin, S. Incorporação de Líquidos Iônicos e Nanopartículas Metálicas Na Construção de Sensores Eletroquímicos. *Quim. Nova* **2011**, *34*, 1042–1050.
- [45] Aleixo, H.; Okumura, L. L.; Gurgel, A.; Silva, A. F. S.; Diniz, J. A. Multiwalled Carbon Nanotube/Ionic Liquid Paste Electrode for Voltammetric Determination of Sulfachlorpyridazine. *Anal. Methods* **2019**, *11*, 1743–1750.
- [46] Daneshvar, L.; Rounaghi, G.; E'Shaghi, Z.; Chamsaz, M.; Tarahomi, S. Electrochemical Determination of Carbamazepin in the Presence of Paracetamol Using a Carbon Ionic Liquid Paste Electrode Modified with a Three-Dimensional Graphene/MWCNT Hybrid Composite Film. *J. Mol. Liq.* **2016**, *215*, 316–322.
- [47] Oliveira, L. H.; Souza, A. C. D.; Pizzuti, L.; Ferreira, V. S.; Pradela Filho, L. A.; Takeuchi, R. M.; dos Santos, A. L.; Trindade, M. A. G. Determinação Voltamétrica Do Antioxidante Galato de Propila Em Biodiesel Empregando Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados Com Líquido Iônico. *Orbital - Electron. J. Chem.* **2015**, *6*, 255–266.
- [48] Zhang, Y.; Mao, X.; Ren, S.; Ma, C. Electrochemical Reduction of Nitrobenzene in Ionic Liquid BMImAc. *Chem. Res. Chinese Univ.* **2014**, *30*, 293–296.
- [49] Zhang, Y. X.; Mao, X. B.; Chen, S.; Yao, J. H.; Ma, C. Binary Composite Ionic Liquids [Bmim][BF₄] and [Bmim][Ac] for Electrochemical Reduction of Nitrobenzene. *Ionics (Kiel)*. **2014**, *20*, 1703–1710.
- [50] Ghazvini, M. S.; Pulletikurthi, G.; Lahiri, A.; Endres, F. Electrochemical and Spectroscopic Studies of Zinc Acetate in 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Acetate for Zinc Electrodeposition. *ChemElectroChem* **2016**, *3*, 598–604.
- [51] Corrales-Luna, M.; Le Manh, T.; Romero-Romo, M.; Palomar-Pardavé, M.; Arce-Estrada, E. M. 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Thiocyanate Ionic Liquid as Corrosion Inhibitor of API 5L X52 Steel in H₂SO₄ and HCl Media. *Corros. Sci.* **2019**, *153*, 85–99.
- [52] Rocha, E. G. A.; Pin, T. C.; Rabelo, S. C.; Costa, A. C. Evaluation of the Use of Protic Ionic Liquids on Biomass Fractionation. *Fuel* **2017**, *206*, 145–154.
- [53] Pacheco, W. F.; Semaan, F. S.; De Almeida, V. G. K.; Ritta, A. G. S. L.; Aucélio, R. Q. Voltamétricas: Uma Breve Revisão Sobre Os Conceitos. *Rev. Virtual Quim.* **2013**, *5*, 516–537.

- [54] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Neiman, T. A. *Princípios de Análise Instrumental. Bookman: Porto Alegre*; **2005**.
- [55] Brett, A. M. O.; Brett, C. M. A. *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*; Oxford University Press, **1996**.
- [56] Santana, P.; Lima, J.; Santana, T.; Santos, L.; Matos, C.; da Costa, L.; Gimenez, I.; Sussuchi, E. Semiconductor Nanocrystals-Reduced Graphene Composites for the Electrochemical Detection of Carbendazim. *J. Braz. Chem. Soc.* **2019**, *30*, 1302–1308.
- [57] Londres, F. *Agrotóxicos No Brasil: Um Guia Para Ação Em Defesa Da Vida. Rio de Janeiro: AS-PTA – Assessoria e Serviços a Projetos Em Agricultura Alternativa*; **2011**.
- [58] Ma, C. H.; Zhang, J.; Hong, Y. C.; Wang, Y. R.; Chen, X. Determination of Carbendazim in Tea Using Surface Enhanced Raman Spectroscopy. *Chinese Chem. Lett.* **2015**, *26*, 1455–1459.
- [59] ANVISA. *Relatório Das Análises de Amostras Monitoradas No Período de 2013 a 2015; Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA)*, Brasília, **2016**.
- [60] Maximiano, E. M.; Cardoso, C. A. L.; Arruda, G. J. Detecção Eletroquímica de Carbendazim Em Sucos de Frutas Cítricas Utilizando Eletrodo de Pasta de Carbono. *Orbital - Electron. J. Chem.* **2016**, *8*, 232–239.
- [61] Coutinho, C. F. B.; Galli, A.; Mazo, L. H.; Machado, S. A. S. CARBENDAZIM E O MEIO AMBIENTE: DEGRADAÇÃO E TOXIDEZ. *Pestic. r. ecotoxicol. e meio Ambient.* **2006**, 63–70.
- [62] Merel, S.; Benzing, S.; Gleiser, C.; Di Napoli-Davis, G.; Zwiener, C. Occurrence and Overlooked Sources of the Biocide Carbendazim in Wastewater and Surface Water. *Environ. Pollut.* **2018**, *239*, 512–521.
- [63] Tejada-Casado, C.; Lara, F. J.; García-Campaña, A. M.; del Olmo-Iruela, M. Ultra-High Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection Following Salting-out Assisted Liquid-Liquid Extraction for the Analysis of Benzimidazole Residues in Farm Fish Samples. *J. Chromatogr. A.* **2018**, *1543*, 58–66.
- [64] Maximiano, E. M.; de Lima, F.; Cardoso, C. A. L.; Arruda, G. J. Modification of Carbon Paste Electrodes with Recrystallized Zeolite for Simultaneous Quantification of Thiram and Carbendazim in Food Samples and an Agricultural Formulation. *Electrochim. Acta* **2018**, *259*, 66–76.
- [65] Wei, P.; Gan, T.; Wu, K. N-Methyl-2-Pyrrolidone Exfoliated Graphene as Highly

Sensitive Analytical Platform for Carbendazim. *Sensors Actuators, B Chem.* **2018**, *274*, 551–559.

[66] Đorđević, J. S.; Maksimović, V. M.; Gadžurić, S. B.; Trtić-Petrović, T. M. Determination of Carbendazim by an Ionic Liquid-Modified Carbon Paste Electrode. *Anal. Lett.* **2017**, *50*, 1075–1090.

[67] Liao, X.; Huang, Z.; Huang, K.; Qiu, M.; Chen, F.; Zhang, Y.; Wen, Y.; Chen, J. Highly Sensitive Detection of Carbendazim and Its Electrochemical Oxidation Mechanism at a Nanohybrid Sensor. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, B322–B327.

[68] Tian, C.; Zhang, S.; Wang, H.; Chen, C.; Han, Z.; Chen, M.; Zhu, Y.; Cui, R.; Zhang, G. Three-Dimensional Nanoporous Copper and Reduced Graphene Oxide Composites as Enhanced Sensing Platform for Electrochemical Detection of Carbendazim. *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *847*, 113243.

[69] Cohidro. RELATÓRIO ANUAL DE ATIVIDADES EXERCÍCIO DE 2019 ARACAJU-SE. *Governador Do Estado Diretor Administrativo e Financeiro*; **2019**.

[70] Sergipe, A. Cultivo da uva em Sergipe se expande para perímetro irrigado de Lagarto. Disponível em <<https://aquiacontece.com.br/noticia/sergipe/20/01/2020/cultivo-da-uva-em-sergipe-se-expande-para-perimetro-irrigado-de-lagarto/149301>> acessado em Janeiro de **2020**.

[71] INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normatização e Qualidade Industrial Orientação Sobre Validação de Métodos Analíticos Documento de Caráter Orientativo *DOQ-CGCRE-008*; **2018**; Vol. 7.

[72] ANVISA. *Validação de Métodos Analíticos e Das Outras Providências. Resolução Da Diretoria Colegiada (RDC) Nº 166, de 25 de Julho de 2017.*; 2017; Vol. **2017**.

[73] Barbosa, L. C. de A. *Espectroscopia No Infravermelho Na Caracterização de Compostos Orgânicos*, 1º edição.; Editora UFV: Universidade Federal de Viçosa, **2013**.

[74] Schmitzhaus, T. E.; Ortega Vega, M. R.; Schroeder, R.; Muller, I. L.; Mattedi, S.; Malfatti, C. de F. An Amino-Based Protic Ionic Liquid as a Corrosion Inhibitor of Mild Steel in Aqueous Chloride Solutions. *Mater. Corros.* **2020**.

[75] Paschoal, V. H.; Faria, L. F. O.; Ribeiro, M. C. C. Vibrational Spectroscopy of Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 7053–7112.

[76] Cabaço, M. I.; Besnard, M.; Danten, Y.; Coutinho, J. A. P. Carbon Dioxide in 1-Butyl-3-Methylimidazolium Acetate. I. Unusual Solubility Investigated by Raman

Spectroscopy and DFT Calculations. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 1605–1620.

[77] Yamada, T.; Mizuno, M. Characteristic Spectroscopic Features Because of Cation-Anion Interactions Observed in the 700-950 cm^{-1} Range of Infrared Spectroscopy for Various Imidazolium-Based Ionic Liquids. *ACS Omega* **2018**, *3*, 8027–8035.

[78] Thomas, M.; Brehm, M.; Hollóczki, O.; Kelemen, Z.; Nyulászi, L.; Pasinszki, T.; Kirchner, B. Simulating the Vibrational Spectra of Ionic Liquid Systems: 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Acetate and Its Mixtures. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*.

[79] Silva, R. C.; Barros, K. A.; Pavão, A. C. Carcinogenicity of Carbendazim and Its Metabolites. *Quim. Nova* **2014**, *37*, 1329–1334.

[80] Cui, R.; Xu, D.; Xie, X.; Yi, Y.; Quan, Y.; Zhou, M.; Gong, J.; Han, Z.; Zhang, G. Phosphorus-Doped Helical Carbon Nanofibers as Enhanced Sensing Platform for Electrochemical Detection of Carbendazim. *Food Chem.* **2017**, *221*, 457–463.

[81] Gao, X.; Gao, Y.; Bian, C.; Ma, H.; Liu, H. Electroactive Nanoporous Gold Driven Electrochemical Sensor for the Simultaneous Detection of Carbendazim and Methyl Parathion. *Electrochim. Acta* **2019**, *310*, 78–85.

[82] Agência Nacional de Vigilância Sanitária, RESOLUÇÃO - RDC Nº 4, DE 18 DE JANEIRO DE 2012. Disponível em <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2012/res0004_18_01_2012.html> acessado em janeiro de **2020**.

8. TRABALHOS

Sensores Eletroquímicos Baseados em Líquidos Iônicos para Detecção de Carbendazim, 2019. Apresentado na Escola de Química 2019 em forma de resumo.

Study of the behavior of ionic liquids applied in electrochemical sensor, 2019. Apresentado no Encontro de Outono da Sociedade Brasileira de Física em forma de resumo.

Synthesis and Characterization of 2-hydroxyethylammonium Acetate Ionic Liquid for the Development of Electrochemical Sensor Used in the Determination of Carbendazin. Manuscrito em fase de finalização para submissão em revista científica.

Electrochemical sensor based on protic ionic liquid used in the determination of carbendazim in grape juice, submetido para a 43^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2020.

Electrodes Modified with Aprotic Ionic Liquids for Detection of the Carbendazim, submetido para a 43^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2020.