

Universidade Federal de São Paulo  
Campus Diadema

Isabela Miyahira Morita

Desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica para a  
determinação de pesticida anti-incrustante Diuron em ambiente  
marinho

Diadema  
2017

Universidade Federal de São Paulo  
Campus Diadema

Isabela Miyahira Morita

Desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica para a  
determinação do pesticida anti-incrustante Diuron em ambiente  
marinho

Dissertação apresentada, como exigência parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais, ao Programa Interunidades de Pós-Graduação Stricto Sensu do Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas da Universidade Federal de São Paulo – Campi Diadema e Baixada Santista

Orientador: Prof. Dr. Fábio Ruiz Simões

Diadema – SP

2017

Morita, Isabela Miyahira

**Desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica para a determinação do pesticida anti-incrustante Diuron em ambiente marinho** / Isabela Miyahira Morita. --

Diadema, 2017.

57 f.

Dissertação (Mestrado em Análise Ambiental Integrada) –  
Universidade Federal de São Paulo - Campus Diadema, 2017.

Orientador: Fábio Ruiz Simões

1. Eletroanálise. 2. anti-incrustante. 3. Diuron. 4. nanotubos de carbono. 5. MWCNT I. Título.

CDD 363.738498

## **Agradecimentos**

Agradeço, primeiramente, à família que, inerentemente, me deu a base para muitas das minhas escolhas de vida inclusive na educação como caminho.

Ao professor Fábio, pela oportunidade e orientação. Aos companheiros de laboratório, especialmente à Gabriela pela paciência. À universidade pública, à UNIFESP que novamente me dá oportunidade de estar em seu meio e aos colegas que puderam compartilhar e agregar alguma forma de conhecimento e experiência.

Às pessoas, os percalços e às oportunidades que de alguma forma me impulsionaram a iniciar este projeto há dois anos atrás.

E, finalmente, à todas as formas de amizade e afinidades, pela convivência e inspiração, que de alguma forma tornam tudo mais leve.

*“Já me disseram que não posso fazer o que quero fazer porque sou mulher e já me disseram que eu só estava autorizada a fazer o que fiz porque sou mulher (...) por ser uma cientista do sexo feminino, ninguém sabe dizer o que diabos eu sou, e isso me deu a deliciosa liberdade de improvisar durante o caminho”*

- Hope Jahren

## Resumo

Tendo em vista o histórico de impactos ambientais causados pela contaminação por produtos anti-incrustantes, faz-se necessário o monitoramento ambiental destes biocidas, dentre eles o pesticida Diuron. Neste viés, a eletroanálise traz vantagens como leituras rápidas e possibilidade de portabilidade e aplicação *in situ* de seus sistemas. Ainda, sua associação com aplicação de nanotubos de carbono (CNT) para modificação de sensores possibilita o aumento da sensibilidade e seletividade dos métodos. Este trabalho objetivou desenvolver uma metodologia eletroanalítica para determinação do Diuron em água do mar com o auxílio das técnicas de voltametria cíclica (CV), voltametria de onda quadrada (SWV) e voltametria de pulso diferencial (DPV) com eletrodo de carbono vítreo (GCE) modificado com camadas de uma dispersão de MWCNT funcionalizados, aplicadas por *casting*. Os estudos qualitativos, efetuados por CV, objetivaram a identificação e estudo do processo de oxidação do Diuron. Para as análises quantitativas, efetuadas por SWV e DPV, foram otimizados os parâmetros de cada técnica e estudou-se o melhor número de camadas de MWCNT para modificação do GCE. Delimitou-se as curvas de calibração e determinou-se os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) de cada técnica. A metodologia desenvolvida por DPV com eletrodo GCE-MWCNT – mais sensível -, apresentou  $LOD = 1,96 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $LOQ = 6,53 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , sendo comparável a outras metodologias descritas na literatura. Sua aplicabilidade foi averiguada por dois testes de recuperação em água do mar com adições de  $8,58 \times 10^{-7}$  e  $1,0725 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e índices de recuperação de 76% e 124%.

**Palavras-chave:** eletroanálise. anti-incrustante. Diuron. nanotubos de carbono. MWCNT.

## Abstract

Considering the history of environmental impacts caused by antifouling contamination, it is necessary to monitor these biocides, among them the pesticide Diuron. In this bias the electroanalysis brings advantages such as fast readings and possibility of portability and *in situ* application of its systems. Furthermore, its association with carbon nanotubes (CNT) for sensor modification makes it possible to increase the sensitivity and selectivity of the methods. This work aimed to develop an electroanalytical methodology for the determination of Diuron in seawater with the aid of the techniques of cyclic voltammetry (CV), square wave voltammetry (SWV) and differential pulse voltammetry (DPV) with a glassy carbon electrode (GCE) modified with layers of a dispersion of functionalized MWCNTs, applied by casting. The qualitative studies, carried out by CV, aimed the identification and study of the oxidation process of Diuron. For the quantitative analyzes, performed by SWV and DPV, the parameters of each technique were optimized and the best number of MWCNT layers for GCE modification was studied. The calibration curves were delimited by standard addition and the LOD and LOQ of each technique were determined. The methodology developed by DPV GCE-MWCNT electrode - most sensitive - achieved  $LOD = 1.96 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  and  $LOQ = 6.53 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , results comparable to other methodologies described in literature. The applicability of the method was ascertained by two seawater recovery tests (76% and 124% recovery).

**Keywords:** electroanalysis. antifouling. Diuron. carbon nanotubes. MWCNT.

## Lista de Figuras

FIGURA 1: Estrutura química do Diuron, herbicida pertencente ao grupo das feniluréias.

FIGURA 2: Voltametria cíclica a) Esquema de aplicação de potencial pelo tempo no qual  $E_i$  = potencial inicial e  $E_f$  = potencial final; b) Voltamograma de processo reversível no qual  $i_{pa}$  = corrente de pico anódico e  $i_{pc}$  = corrente de pico catódico.

FIGURA 3 - Voltametria de pulso diferencial a) sinal de excitação da técnica: amplitude ( $a$ ); incremento de varredura ( $\Delta E_s$ ), aplicações de pulso (S1 e S2); b) Exemplo de voltamograma: aplicação de potencial ( $E$ ) e corrente-resposta ( $I$ ).

FIGURA 4 - Voltametria de onda quadrada a) sinal de excitação da técnica: frequência ( $f$ ), amplitude ( $a$ ); incremento de varredura ( $\Delta E_s$ ), período do pulso ( $\tau$ ) e aplicações de pulso (1 e 2); b) Exemplo de voltamograma: aplicação de potencial ( $E$ ) e corrente-resposta ( $I$ ).

FIGURA 5 – a) Representação de nanotubos de parede simples (SWCNT); b) nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT).

FIGURA 6 - Esquema de oxidação e formação de dímero do Diuron.

FIGURA 7. Voltamogramas cíclicos, com eletrodo GCE, em eletrólito suporte (tampão BR) e solução com Diuron ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ). Tampão Br; pH 2,0;  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

FIGURA 8. Voltamogramas cíclicos do Diuron ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) em eletrólito suporte (tampão BR) para diferentes valores de pH (2,0, 4,0, 6,0, 8,0 e 10,0).  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . Eletrodo de trabalho de carbono vítreo.

FIGURA 9. a) Relação entre potencial de pico ( $E_p$ ) com pH; b) Relação da corrente de pico ( $I_p$ ) com pH, obtidos a partir da estudo de velocidade de varredura por voltametria cíclica,  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ; tampão Br, pH = 2,0; eletrodo de trabalho de carbono vítreo.

FIGURA 10 - Voltamogramas cíclicos de oxidação do Diuron ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) com velocidades de varredura variando de 10 a 150  $\text{mVs}^{-1}$ . Tampão Br, pH = 2,0, eletrodo de trabalho de carbono vítreo.

FIGURA 11 – a) Relação entre intensidade de corrente de pico ( $I_p$ ) e diferentes velocidades de varredura (10 a 150  $\text{mV s}^{-1}$ ); b) Relação entre intensidade de corrente de pico ( $I_p$ ) e raiz

quadrada da velocidade de varredura obtida através dos voltamogramas cíclicos do Diuron ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), tampão Br, pH = 2,0; eletrodo de trabalho de carbono vítreo.

FIGURA 12 - Relação entre o logaritmo da intensidade de corrente de pico ( $\log I_p$ ) e o logaritmo da velocidade de varredura ( $\log v_p$ ) obtida através dos voltamogramas cíclicos Diuron ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), em diferentes velocidades de varredura (10 a  $150 \text{ mVs}^{-1}$ ). Tampão Br, pH = 2,0, eletrodo de trabalho de carbono vítreo.

FIGURA 13 – Voltamograma de onda quadrada do Diuron ( $2,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) com aplicação de diferentes frequências (10, 25, 50 e 75 Hz).  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ , eletrólito de suporte tampão Br, pH = 2,0, eletrodo de trabalho de carbono vítreo.

FIGURA 14. a) Voltamograma de onda quadrada do Diuron ( $2,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ), para diferentes aplicações de amplitude (10, 25, 50, 75 mV); b) Relação entre a corrente de pico ( $I_p$ ) e amplitude ( $a$ ).  $f = 25 \text{ Hz}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ . Eletrólito de suporte tampão Br, pH = 2,0, eletrodo de trabalho de carbono vítreo.

FIGURA 15. Voltamograma de onda quadrada do Diuron ( $2,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) para diferentes aplicações de incremento de varredura (2, 4, 6, 8 e 10 mV).  $f = 25 \text{ Hz}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ . Eletrólito de suporte tampão Br, pH = 2,0, eletrodo de trabalho de carbono vítreo.

FIGURA 16. Voltamogramas de onda quadrada do Diuron ( $4,29 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) após sucessivas adições de MWCNT (2, 4, 6 e 8 camadas) sobre o eletrodo GCE.  $f = 25 \text{ Hz}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$ . Eletrólito de suporte tampão Br, pH = 2,0.

FIGURA 17. a) Voltamogramas de onda quadrada com GCE e GCE-MWCNT, nas concentrações: (a) 0,215, (b) 0,429, (c) 0,644, (d) 0,858, (e) 1,07, (f) 1,29, (g) 1,50, (h) 1,72, (i) 1,93 e (j)  $2,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  de Diuron.  $f = 25 \text{ Hz}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2,0 \text{ mV}$ , eletrólito de suporte tampão Br, pH = 2,0. b) Curvas analíticas extraídas a partir dos voltamogramas ( $E_p = 1,1 \text{ V}$ )

FIGURA 18 – a) Voltamograma de pulso diferencial do Diuron ( $2,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ), para diferentes aplicações de amplitude (25, 50, 70, 80, 90 e 100 mV); b) Relação da amplitude aplicada e corrente de pico.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta E_s = 2,0 \text{ mV}$ . Eletrólito de suporte tampão Br, pH = 2,0 eletrodo de trabalho de carbono vítreo.

FIGURA 19 - Voltamograma de pulso diferencial do Diuron ( $2,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ), em eletrólito de suporte para diferentes aplicações de velocidade de varredura (25, 50 e  $75 \text{ mVs}^{-1}$ ).  $a = 100 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$ . Tampão Br,  $\text{pH} = 2,0$ , eletrodo de trabalho de carbono vítreo.

FIGURA 20 - Voltamograma de pulso diferencial do Diuron ( $2,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ), em função da variação do incremento de varredura (2, 4, 5 e  $10 \text{ mV}$ ).  $a = 100 \text{ mV}$ ,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . Eletrólito de suporte tampão Br,  $\text{pH} = 2,0$ , eletrodo de trabalho de carbono vítreo.

FIGURA 21 - Voltamogramas de pulso diferencial do Diuron ( $2,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) em função da variação do número de camadas de MWCNT (4, 6 e 8 camadas) depositadas sobre o eletrodo CGE.  $a = 100 \text{ mV}$ ,  $v = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 10 \text{ mV}$ . Eletrólito de suporte tampão Br,  $\text{pH} = 2,0$ .

FIGURA 22. a) Voltamograma de pulso diferencial para os eletrodos (--) CGE e (-) GCE-MWCNT em diferentes concentrações de Diuron: 0,215 (a), 0,429 (b), 0,644 (c), 1,07 (d), 1,29 (e), 1,50 (f), 1,72 (g), 1,93 (h) e  $2,15 \times 10^{-6}$  (i)  $\text{mol L}^{-1}$ . Eletrólito de suporte tampão Br,  $\text{pH} = 2,0$ ;  $a = 100 \text{ mV}$ ,  $v = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 10 \text{ mV}$ ; b) Curvas analíticas extraídas dos voltamogramas em função da corrente de pico para os eletrodos CGE e CGE-MWCNT.

FIGURA 23- a) Espectro UV-Vis do Diuron nas concentrações  $0,429 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  a  $2,145 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  em tampão Br,  $\text{pH} = 2,0$ ; b) Curva analítica referente ao espectro analisado.

FIGURA 24. Voltamogramas de pulso diferencial do ensaio de recuperação de Diuron em água do mar em a)  $0,858 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  a  $1,96 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ; b)  $1,0725 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  a  $2,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .  $a = 100 \text{ mV}$ ,  $v = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 10 \text{ mV}$ , eletrodo de trabalho de carbono vítreo modificado (GCE-MWCNT). Curva de recuperação do Diuron em água do mar nas concentrações c)  $0,858 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ; d)  $1,0725 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

## **Lista de Tabelas**

TABELA 1 – Trabalhos desenvolvidos para detecção de Diuron com técnicas voltamétricas e modificação de sensores com nanotubos de carbono.

TABELA 2 - limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) para os eletrodos GCE e GCE-MWCNT pela técnica de voltametria de pulso diferencial.

TABELA 3 – Porcentagem de recuperação do Diuron em amostra de água do mar.

## Lista de Símbolos

$a$  – amplitude de pulso

CNT – Nanotubos de carbono do inglês “*carbon nanotubes*”.

CP – Pasta de carbono, do inglês “*carbon paste*”

CV – Voltametria cíclica do inglês “*cyclic voltammetry*”.

DPV – Voltametria de pulso diferencial do inglês “*diferencial pulse voltammetry*”.

$E$  – potencial

$f$  – frequência

GCE – Eletrodo de carbono vítreo, do inglês “*glassy carbon electrode*”

GO – Óxido de grafeno, do inglês “*graphene oxide*”

$I$  – corrente

LOD – Limite de detecção, do inglês “*limit of detection*”

LOQ - Limite de Quantificação, do inglês “*limit of quantification*”

MIP – Polímero molecularmente impresso, do inglês “*molecularly imprinted polymer*”

MWCNT – Nanotubos de carbono de parede múltipla, do inglês “*multiwalled carbon nanotubes*”

$n$  – número de mols de elétrons

SWCNT - Nanotubos de carbono de parede simples, do inglês “*single walled carbon nanotubes*”

SWV – Voltametria de onda quadrada do inglês “*square wave voltammetry*”

$v$  – Velocidade de varredura

$\Delta E_s$  – incremento de varredura

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
<b>1.1 DIURON</b> .....	<b>11</b>
<b>1.2 TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS</b> .....	<b>14</b>
<b>1.2.1 Voltametria cíclica</b> .....	<b>15</b>
<b>1.2.2 Voltametria de pulso diferencial</b> .....	<b>16</b>
<b>1.2.3 Voltametria de onda quadrada</b> .....	<b>17</b>
<b>1.3 ELETRODOS MODIFICADOS COM NANOTUBOS DE CARBONO</b> .....	<b>18</b>
<b>1.4. DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DO DIURON.</b> .....	<b>21</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>24</b>
<b>3.MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>25</b>
<b>3.1. EQUIPAMENTOS</b> .....	<b>25</b>
<b>3.2. MATERIAL E REAGENTES</b> .....	<b>25</b>
<b>3.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>26</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>28</b>
<b>4.1. VOLTAMETRIA CÍCLICA</b> .....	<b>28</b>
<b>4.1.1 Influência do pH do meio</b> .....	<b>29</b>
<b>4.1.2 Influência da velocidade de varredura</b> .....	<b>31</b>
<b>4.2 VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA</b> .....	<b>33</b>
<b>4.2.1 Otimização dos parâmetros de varredura da SWV</b> .....	<b>34</b>
<b>4.2.2 Avaliação da influência do número de camadas de MWCNT depositadas sobre GCE na determinação do Diuron por SWV</b> .....	<b>36</b>
<b>4.2.3 Construção da curva analítica na determinação do Diuron (SWV)</b> .....	<b>37</b>
<b>4.3 VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL</b> .....	<b>39</b>
<b>4.3.1 Otimização de parâmetros (DPV)</b> .....	<b>39</b>
<b>4.3.2 Avaliação da influência do número de camadas de MWCNT depositadas sobre GCE na determinação do Diuron por DPV</b> .....	<b>42</b>
<b>4.3.3 Obtenção da curva analítica na determinação do Diuron (DPV)</b> .....	<b>43</b>
<b>4.4 CURVA DE CALIBRAÇÃO UV-VIS</b> .....	<b>47</b>
<b>4.5 ENSAIO DE RECUPERAÇÃO EM ÁGUA DO MAR</b> .....	<b>47</b>
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	<b>50</b>
<b>6. BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>52</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Historicamente credita-se aos fenícios o uso dos primeiros produtos anti-incrustantes a base de chumbo e cobre em suas embarcações de madeira (WHOI, 1952). Em 1960 surgiram as primeiras tintas com compostos organoestânicos incorporados – compostos orgânicos de estanho -, que apresentavam alta eficiência e durabilidade. No entanto, vinte anos após seu uso, verificaram-se os primeiros indícios de impactos prejudiciais a organismos marinhos (DAFFORN; LEWIS; JOHNSTON, 2011).

Com a proibição em 2008 do uso de substâncias organoestânicas como anti-incrustantes, devido aos seus altos níveis de persistência no meio ambiente e toxicidade, surgiu a demanda por novos produtos capazes de controlar a incrustação em embarcações (KONSTANTINO; ALBANIS, 2004). A terceira geração de anti-incrustantes, incluem diversas substâncias com ação biocida, dentre elas agrotóxicos comumente utilizados no mercado agropecuário, pertencentes a diversos grupos químicos.

As tintas anti-incrustantes com atividade biocida visam o controle e crescimento de organismos marinhos nos cascos das embarcações, que causam diminuição da velocidade de arrasto, gerando maior consumo de combustível, representando grande parte dos custos da operação marítima, além da degradação da embarcação (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004). No entanto, assim como da descoberta de reverses no uso dos organoestânicos, são necessários estudos e monitoramento dos novos biocidas e seus possíveis efeitos sobre o meio ambiente e para a saúde humana. Neste sentido o desenvolvimento de sensores - aparelhos que conseguem quantificar determinadas substâncias e converter tais medidas em informação passível de leitura - tem sido amplamente utilizado nas pesquisas eletroanalíticas para a determinação de diversas substâncias, constituindo uma ferramenta importante em diversas áreas como diagnósticos clínicos, saúde ocupacional, engenharia médica, processos industriais e alimentícios e nas análises ambientais (GOMES; BARIZON, 2014).

O desenvolvimento de métodos eletroanalíticos permite cada vez mais a detecção e quantificação de concentrações que, anteriormente, eram consideradas de difícil detecção, gerando novos parâmetros e olhares sobre os impactos do uso de substâncias nocivas à qualidade ambiental e à saúde humana (GOMES; BARIZON, 2014). Dentre as maiores vantagens dos métodos eletroanalíticos destacam-se as leituras rápidas, alta sensibilidade da

técnica e economia de insumos, pois são utilizadas amostras de baixo volume e, principalmente, a possibilidade de aplicação *in situ* (PACHECO, 2010).

O advento dos nanomateriais, dentre eles os nanotubos de carbono (CNT, do inglês “*carbon nanotubes*”), primeiramente relatado por Ijima (1991), trouxe grandes avanços à eletroanálise devido às suas características singulares que os tornam úteis para as investigações eletroanalíticas na forma de sensores eletroquímicos (BAUGHMAN, 2002).

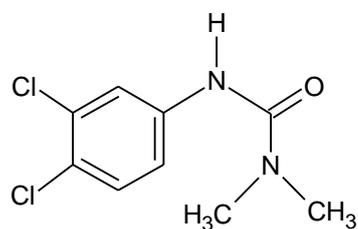
Os CNT, devido às suas propriedades mecânicas e eletrônicas singulares como alta superfície específica, estabilidade química que propicia sua funcionalização e boa condutibilidade elétrica, apresentam bom desempenho para o desenvolvimento de sensores, sendo muito utilizados para a detecção de pesticidas de diferentes classes toxicológicas podendo, ainda, estar associados a outros compostos metálicos, orgânicos e inorgânicos que elevam a eficiência das análises eletroquímicas (BALTES, 2005; ZHAO; GAN; ZHUANG, 2002).

O desenvolvimento de pesquisas por novos materiais sensores, associado ao uso da nanotecnologia e da aplicação de nanomateriais sobre os eletrodos de trabalho, objetiva a aquisição de sensibilidade e seletividade aumentando a eficácia dos métodos eletroanalíticos podendo possibilitar o monitoramento ambiental *in situ* de pesticidas anti-incrustantes.

## **1.1 DIURON**

O Diuron (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea), representado na Figura 1, é um herbicida pertencente ao grupo das feniluréias, utilizado na agricultura desde 1950 (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004). Seu uso como anti-incrustante se iniciou da década de 1980 e, atualmente, é proibido ou de uso restrito em alguns países. Seu mecanismo de ação atua na inibição do fotossistema II e conseqüente interrupção da fotossíntese de plantas e microrganismos, cessando o fluxo de elétrons entre os mesmos (RIZZARDI et al., 2004).

FIGURA 1 - Estrutura química do Diuron, herbicida pertencente ao grupo feniluréia.



Fonte: Adaptado de Mugadza e Nyokong (2010a)

O Diuron tem alta persistência no ambiente, variando de um mês a um ano, sendo encontrado no sedimento ou na coluna d'água (OKAMURA et al., 2003). Sua taxa de hidrólise é baixa em meio neutro, sendo maior em meios ácidos ou alcalinos (SALVESTRINI; CERBO; CAPASSO, 2002); sua degradação é baixa por irradiação solar em corpos d'água (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004), sendo sua principal forma de degradação a biodegradação por diversos microorganismos que resulta nos metabólitos 3,4-dicloroanilina, 3,4-diclorometilfenilurea e 3,4-diclorofenilurea (GEISSBUHLER et al., 1975; ROQUE 2000; TIXIER et. al., 2000, 2001, 2002; GIACOMAZZI e COCHET, 2004 apud CORDEIRO, 2008).

O Diuron parece apresentar uma pequena toxicidade para mamíferos, sendo principalmente teratogênico em altas dosagens para ratos. A sua toxicidade para aves e a maioria dos invertebrados é pequena, embora certos organismos como os crustáceos pareçam ser afetados por concentrações muito baixas. Para os peixes, sua toxicidade é considerada moderada (GIACOMAZZI; COCHET, 2004).

Apesar do seu uso na agricultura, as concentrações mais elevadas de Diuron são encontradas em sedimentos estuarinos, em áreas de manutenção de embarcações, indicando que a fonte está relacionada ao seu uso como agente anti-incrustante (THOMAS; BLAKE; WALDOCK, 2000). Sua presença é verificada principalmente em regiões com alta frequência de embarcações, em concentrações muitas vezes danosas para determinados organismos marinhos e/ou à saúde humana (CORDEIRO, 2008).

O monitoramento contínuo das substâncias anti-incrustantes na coluna d'água, sedimentos e organismos vivos são necessários para aquisição de informações a respeito de seus possíveis impactos ao meio ambiente e, conseqüentemente, a necessidade de tomada de medidas restritivas e regulatórias (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004).

A Diretiva da Comissão Européia considera o Diuron como uma “Substância Perigosa Prioritária” (2008) e prevê o limite de  $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ , para qualquer agrotóxico, individualmente, e  $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$  para o total de pesticidas, em água para o consumo humano. Já para a qualidade ambiental em águas não continentais, foi estabelecido o limite de  $1,8 \mu\text{g L}^{-1}$  do Diuron.

O Reino Unido banuiu o uso de Diuron e estabeleceu padrão de qualidade ambiental (do inglês “environmental quality standard” – EQS) de  $100 \text{ ng L}^{-1}$  para o pesticida para águas marinhas (CRESSWELL et al., 2006).

Devido ao seu amplo uso, em todo o mundo são encontrados pesquisas sobre a quantificação de Diuron em ambientes aquáticos. Okamura et al. (2003), realizou estudo para a detecção de Diuron, por cromatografia líquida, ao longo da área costeira japonesa e constatou frequência de 80% na ocorrência do biocida no total de pontos amostrados sendo, a maior concentração, de  $3,05 \mu\text{g L}^{-1}$ , proveniente de área de marina pesqueira.

Konstantinou, em 2006, publicou resultados de um extenso projeto de análise da presença de biocidas em águas marinhas e sedimentos em diversos países europeus como Reino Unido, França, Grécia, Espanha, Suécia, Dinamarca e Holanda. Dentre as substâncias anti-incrustantes o Diuron apresentou as maiores concentrações, principalmente na região noroeste do continente. Já em 2016, ainda no continente europeu, Tornero e Hanke relataram a predominância do Diuron, principalmente na época de maior fluxo de embarcações, sobre outros anti-incrustantes, como Irgarol ou Dicoit.

No Brasil, Diniz (2014), em pesquisa realizada na região do complexo portuário de São Luís, no Maranhão, detectou, por espectrometria de massas, concentrações de Diuron que variavam de  $0,05$  a  $7,8 \mu\text{g L}^{-1}$  sendo os níveis mais elevados, encontrados próximo ao píer de maior movimentação.

No porto Rio Grande situado no estuário da Lagoa dos Patos, Rio Grande do Sul, Dominguez (2014), também com técnica de espectrometria de massas, constatou concentrações de Diuron de  $1,3$  a  $20,9 \text{ ng L}^{-1}$ , registros próximos a níveis de locais não contaminados.

Recentemente Batista-Andrade et al., (2016) desenvolveu trabalho de detecção (espectrometria de massas) de diferentes biocidas, dentre eles o Diuron, nas costas do Pacífico e Caribe do Panamá, encontrando limites de  $70$  e  $36 \text{ ng L}^{-1}$ , respectivamente. Apesar dos limites inferiores dos preconizados para níveis ambientais, ressalta-se o efeito deletério de exposição de longo prazo para comunidades marinhas.

## 1.2 TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS

As técnicas voltamétricas têm diversos usos dentro da química analítica seja nas áreas médica, farmacêutica, alimentícia e ambiental. Os métodos eletroanalíticos apresentam vantagens como seletividade e especificidade do analito de interesse, seletividade do material do eletrodo, sensibilidade e baixos limites de detecção (PACHECO et al., 2013).

A voltametria trata-se de uma técnica eletroquímica que se baseia nos resultados da curva corrente-potencial, ou voltamograma, obtido a partir da eletrólise de uma espécie numa célula eletrolítica. As células eletroquímicas são constituídas, usualmente, por três eletrodos: um de trabalho e um auxiliar (ou contra-eletrodo) por onde passa a corrente além do eletrodo de referência que possui potencial constante (ALEIXO, 2003).

A reação eletroquímica é composta por diversas etapas sucessivas: primeiro ocorre o transporte das espécies até a superfície do eletrodo (transporte de massa) e segundo, ocorre a reação no mesmo. A corrente então gerada pode ser governada por três processos distintos, dentre eles a transferência de massa (transporte do analito do seio da solução para a superfície do eletrodo), a transferência de carga (transferência de elétrons na superfície do eletrodo) e, por último as reações químicas que precedem ou sucedem a transferência de elétrons, que podem ser homogêneas (ex: protonação, dimerização) ou heterogêneas (ex: decomposições catalíticas, adsorção, dessorção, cristalização) (PACHECO et al., 2013).

O transporte de massa sobre a superfície do eletrodo pode ocorrer por migração, convecção e difusão, no entanto, nos métodos voltamétricos as condições experimentais geralmente voltam-se para a minimização das duas primeiras, levando-se em consideração o transporte de massas por difusão (movimentação do analito devido a um gradiente de concentração) (SKOOG; HOLLER; NIEMAN. 2002).

Durante a transferência de carga uma corrente elétrica é gerada e composta pelas correntes faradaicas - de transferência de carga referente à reação redox da espécie estuda - e capacitiva - de carregamento do eletrodo, formação da dupla camada elétrica. Grande parte dos avanços das técnicas voltamétricas vem do surgimento dos potenciostatos com o desenvolvimento de técnicas que reduzem a influência da corrente capacitiva no método (PACHECO et al., 2013).

As diferentes técnicas voltamétricas variam conforme a forma de aplicação do potencial, o modo de aquisição de corrente, assim como as etapas aplicadas antes ou durante a

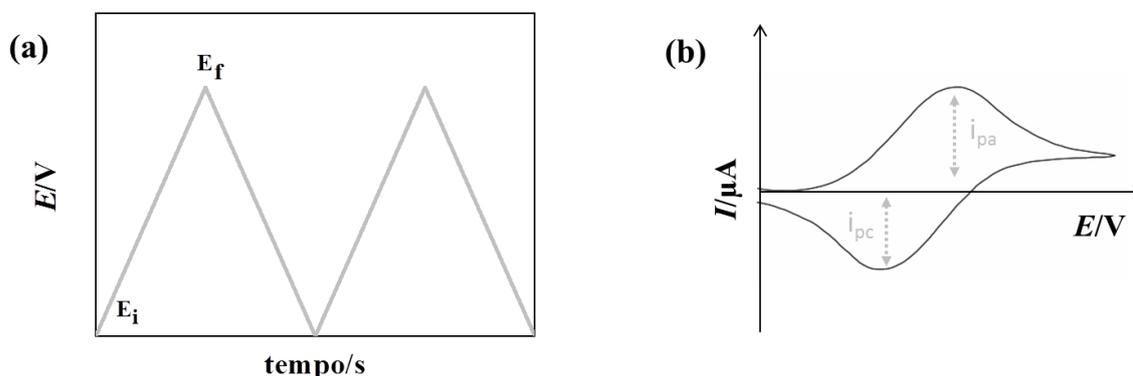
medida do sinal, como a pré-concentração de analito, direção ou inversão da direção da varredura de potencial. A escolha da técnica a ser utilizada se relaciona com a qualidade e tipos de informações que se deseja obter, a respeito do analito ou do processos eletroquímicos envolvidos, seja ela quantitativa ou qualitativa (PACHECO, 2004).

### 1.2.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (CV, do inglês “*cyclic voltammetry*”) fornece informações relevantes de caráter qualitativo sobre a cinética e termodinâmica dos sistemas químicos (COMPTON; BANKS, 2011). A técnica pode ser utilizada como uma ferramenta de diagnóstico capaz de fornecer informações sobre os mecanismos de reações redox, detecção de intermediários e de produtos formados sobre eletrodos.

Na CV é realizada uma varredura linear de potencial para uma direção (varredura direta) e, em seguida para a direção oposta (varredura inversa), com leitura da corrente como sinal analítico (SKOOG, A. D; HOLLER, F. J; NIEMAN, T. A, 2006). A Figura 2a mostra o esquema de aplicação de potencial e a Figura 2b exemplifica um voltamograma de processo reversível, com pico anódico de oxidação ( $i_{pa}$ ) e pico catódico de redução ( $i_{pc}$ ).

FIGURA 2 - Voltametria cíclica a) Esquema de aplicação de potencial pelo tempo no qual  $E_i$  = potencial inicial e  $E_f$  = potencial final; b) Voltamograma de processo reversível no qual  $i_{pa}$  = corrente de pico anódico e  $i_{pc}$  = corrente de pico catódico.



Fonte: Adaptado de Skoog et al., (2006).

A partir das informações obtidas pela voltametria cíclica as reações eletroquímicas podem ser classificadas como reversíveis, irreversíveis ou quase reversíveis. Um sistema é

considerado reversível quando a transferência eletrônica cinética na superfície dos eletrodos é rápida e a reação se encontra em equilíbrio de produtos reduzidos e oxidados, podendo ser descrito pela equação de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[R]}{[O]}$$

Onde:

$E$  = potencial em condições não padrão

$E^0$  = potencial padrão da reação

$n$  = número de mols de elétrons envolvidos na reação

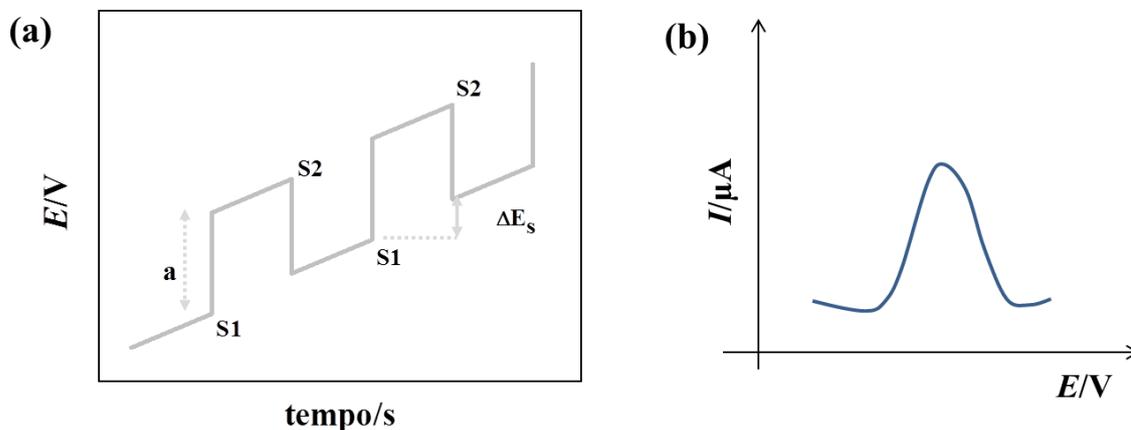
$[R]$  e  $[O]$  = concentração das espécies reduzidas e oxidadas

### 1.2.2 Voltametria de pulso diferencial

A voltametria de pulso diferencial (DPV do inglês “*diferencial pulse voltammetry*”) é um dos métodos no qual o potencial é aplicado na forma de pulsos, não de forma linear como na voltametria cíclica. Esse sinal, aplicado na forma de pulso, minimiza o sinal da corrente capacitiva (referente ao carregamento da dupla camada elétrica) o que faz com que a corrente de transferência de carga (do analito) se torne mais pronunciada. O resultado disto é um sinal de voltamograma na forma de picos e um aumento da sensibilidade chegando a limites de detecção na grandeza de  $10^{-8}$  M (KOUNAVES, 1997).

A técnica de DPV é caracterizada pela aplicação de potenciais de mesma intensidade (mesma amplitude) sobrepostos a uma rampa de potencial crescente. Estes pulsos costumam ter intensidade de 10 a 100 mV (geralmente 25 mV para 1 elétron e 50 mV para sistemas de 2 elétrons), ocorrendo em intervalos que variam de 0,5 a 5,0 segundos (PACHECO, 2004). São realizadas duas medidas de corrente alternadamente: uma antes da aplicação do pulso (S1), referente à contribuição da corrente capacitiva e, outra imediatamente depois (S2), que se deve à contribuição da corrente faradáica. A diferença de corrente por pulso é registrada em função do aumento da corrente do potencial em rampa linear (Figura 3a). Forma-se então uma curva diferencial de pico que é diretamente proporcional à concentração do analito (Figura 3b) (SKOOG, A. D; HOLLER, F. J; NIEMAN, T. A, 2006).

FIGURA 3 - Voltametria de pulso diferencial a) sinal de excitação da técnica: amplitude ( $a$ ); incremento de varredura ( $\Delta E_s$ ), aplicações de pulso (S1 e S2); b) Exemplo de voltamograma: aplicação de potencial ( $E$ ) e corrente-resposta ( $I$ ).



Fonte: Adaptado de Skoog; Holler; Nieman (2006).

A aferição de duas medidas de corrente permite a correção da corrente capacitiva. À medida que se aplica o pulso, ocorre um acréscimo da contribuição da corrente capacitiva e da corrente faradáica, porém, a primeira, diminui exponencialmente, enquanto que a corrente faradáica diminui linearmente, assim, escolhendo um tempo apropriado para se fazer a segunda leitura, faz-se a medida da corrente total a um valor de corrente onde a contribuição da corrente capacitiva passa a ser desprezível, e obtém-se assim uma minimização da contribuição da corrente de fundo (WANG, 2000).

### 1.2.3 Voltametria de onda quadrada

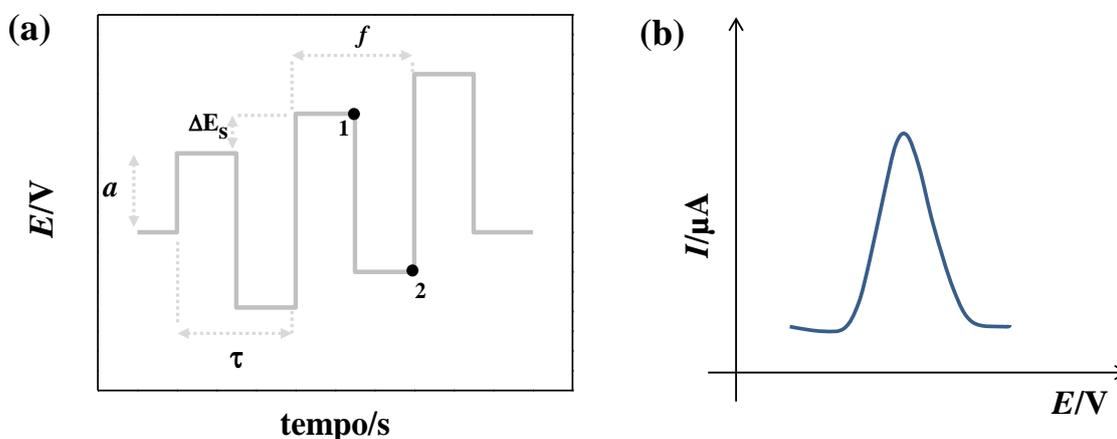
O uso de voltametria de onda quadrada (SWV do inglês “*square wave voltammetry*”), também uma técnica de pulso, aumentou muito na última década devido ao uso de instrumentação, desenvolvimento teórico e principalmente, devido à sua alta sensibilidade (SCHOLZ et al., 2010).

A SWV caracteriza-se por sua alta velocidade ( $< 10 \text{ ms}^{-1}$ ) e maior sensibilidade (devido a compensações da corrente capacitiva) e pode ter limites de detecção e quantificação comparáveis às técnicas cromatográficas e espectroscópicas. A análise dos parâmetros característicos desta técnica também possibilita a avaliação cinética e mecanística do processo eletródico em estudo (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

Os sinais de excitação da SWV (Figura 4 a e 4b) são obtidos pela sobreposição da uma sequencia de pulsos em forma de escada: a largura do degrau e o período de pulso ( $\tau$ ) são idênticos, costumeiramente,  $5 \text{ ms}^{-1}$ ; o potencial de cada degraus (incremento de potencial) é, aproximadamente,  $\Delta E_s = 10 \text{ mV}$  (SKOOG, A. D; HOLLER, F. J; NIEMAN, T. A, 2006)

A técnica caracteriza-se pela aplicação de uma onda quadrada simétrica de amplitude (Figura 4a) sobreposta a uma rampa de potencial na forma de escada. A corrente é amostrada duas vezes, uma ao final do pulso direto (1), quando a direção do pulso é igual à direção da varredura, e outro ao final do pulso reverso (2), onde a direção do pulso é contrária à direção da varredura. Assim como na voltametria de pulso diferencial, esta dupla amostragem da corrente garante uma minimização da contribuição da corrente capacitiva sobre a corrente total medida (PACHECO et al., 2013).

FIGURA 4 - Voltametria de onda quadrada a) sinal de excitação da técnica: frequência ( $f$ ), amplitude ( $a$ ); incremento de varredura ( $\Delta E_s$ ), período do pulso ( $\tau$ ) e aplicações de pulso (1 e 2); b) Exemplo de voltamograma: aplicação de potencial ( $E$ ) e corrente-resposta ( $I$ ).



Fonte: Adaptado de Skoog; Holler; Nieman (2006).

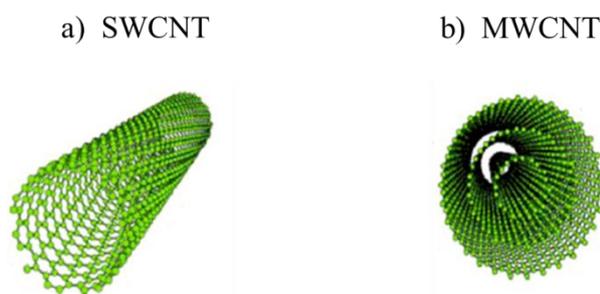
### 1.3 ELETRODOS MODIFICADOS COM NANOTUBOS DE CARBONO

Um sensor químico pode ser considerado um dispositivo utilizado para medir a concentração de um analito em uma amostra de interesse. No entanto, estes eletrodos podem apresentar algumas características que diminuem sua eficácia para a aplicação analítica como a falta de seletividade em sistemas complexos, adsorção de produtos e/ou intermediários da

reação eletroquímica assim como a aplicação de sobretensões elevadas para garantir o processo de oxidorredução de determinadas espécies com baixa velocidade de reação. A fim de minimizar tais limitações houve o desenvolvimento de pesquisas para modificação da superfície dos eletrodos de trabalho para assegurar maior sensibilidade, estabilidade e seletividade (QUINTINO, 2003).

Os nanotubos de carbono (CNT, do inglês “*carbon nanotubes*”), descoberto por Ijima (1991), são compostos por folhas de grafeno enrolados na forma de cilindro fechado, com estrutura hexagonal com uma cavidade interna oca. Dividem-se em dois grandes grupos: os de parede simples (SWCNT, do inglês “*single walled carbono nanotubes*”), composto por apenas uma folha de grafeno com diâmetro de 1 – 2 nm, e os de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês “*multiwalled carbon nanotubes*”), que compreendem um conjunto de cilindros concêntricos, com aproximadamente 25 nm de diâmetro (GOODING, 2005) conforme a Figura 5.

FIGURA 5 – a) Representação de nanotubos de parede simples (SWCNT); b) nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT).



Fonte: Adaptado de ZARBIN, 2007

Os CNT apresentam características mecânicas e eletrônicas interessantes para a eletroanálise como alta superfície específica e eletroativa além de propriedades catalíticas. Os ganhos associados ao uso de CNT em sensores devido ao aumento de sensibilidade (PUNBUSAYAKUL, 2012), minimização da adsorção nas superfícies dos sensores (ANDREWS; WEISENBERGER, 2004; TU et al., 2005), alta atividade eletrocatalítica, ou seja, aumento na transferência de elétrons nas reações eletroquímicas que se devem às estruturas de planos de borda do nanomaterial (LIU et al., 2005).

No geral os CNT possuem dois tipos de átomos de carbono que apresentam comportamentos eletroquímicos diferentes: aqueles das extremidades dos tubos e os das paredes laterais. Os átomos presentes nas extremidades apresentam propriedades eletroquímicas favoráveis, enquanto o segundo grupo, possui comportamento de baixa cinética (GONG et al., 2005). A eletrocatalise é um processo muito dependente do substrato no qual ocorre a reação, portanto, sua cinética é fortemente dependente do material de sua superfície e às estratégias de confinamento dos nanotubos no eletrodo (LAWRENCE; DEO; WANG, 2005).

A modificação de um eletrodo pode, ainda, estar associada a outros materiais para obtenção de maior estabilidade, reprodutibilidade, sensibilidade e seletividade. Estes materiais podem ser espécies orgânicas como enzimas (WANG, 2005), nanopartículas (ouro, platina, nanotubos e grafeno) e compostos organometálicos (ferrocenos, óxido de rutênio, porfirinas e fitalocianinas) (GOICOLEA; GÓMEZ-CABALLERO; BARRIO, 2011).

Outro processo utilizado para o favorecimento dos processos químicos na modificação de eletrodos é a funcionalização ácida de nanotubos de carbono que altera suas propriedades morfológicas e estruturais com a criação dos grupos carboxílicos em seus filamentos. Esta mudança nos planos de borda promove a cinética de processos químicos aumentando sua atividade catalítica em relação à nanotubos não tratados.

O processo de funcionalização consiste na imersão dos CNT em uma solução  $\text{HNO}_3$  :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que resulta na remoção das capas protetoras dos CNT e significativa alteração em suas paredes laterais; causando a ruptura dos nanotubos diminuindo seu tamanho e aumentando seus planos de borda expostos (MORAES et al., 2011), ocasionando também o aumento da porosidade (rompimento dos filamentos iniciais e finais de nanotubos) e rugosidade (GHOZATLOO; YAZDANI; SHARIATY-NIASSAR, 2017).

A ruptura dos filamentos dos CNT leva a um aumento no acoplamento de grupos funcionais na sua superfície como grupos hidroxila (-OH), carboxílicos (COOH) e carbonílicos (-C=O) que podem atuar como ligantes para modificações com diversos dendrímeros, ácidos nucleicos, enzimas, complexos metálicos, nanopartículas semicondutoras e metálicas (KATZ; WILLNER, 2004) além de facilitar a dispersão dos nanotubos devido à diminuição da interação de Van der Waals entre os filamentos, promovendo sua solubilização em meios aquosos e solventes orgânicos para futuras modificações (BALASUBRAMANIAN; BURGHARD, 2005).

Na literatura existem inúmeros trabalhos que descrevem a modificação de eletrodos com CNT bem como seus respectivos compósitos em diferentes aplicações, como supercapacitores, células a combustível, eletrocatalizadores e sensores (BALTES, 2005; KHAN; SHARMA; SAINI, 2016; YAO; WEI; TONG, 2016). No desenvolvimento de sensores eletroanalíticos, recentemente Palazzo et al., (2013) desenvolveram um método de modificação da superfície de eletrodo de carbono vítreo pela adição sucessiva de alíquotas de uma dispersão diluída em etanol de nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com grupos ácidos carboxílicos. Os autores avaliaram a aplicabilidade do eletrodo na determinação do pesticida Fenitrothion em amostras de chá e observaram que o eletrodo modificado trouxe bom recobrimento ao substrato e aumentou em cerca de uma ordem de grandeza a sensibilidade do eletrodo de carbono vítreo.

A seção a seguir apresenta uma revisão da literatura para os trabalhos que envolvem nanotubos de carbono na determinação eletroanalítica do pesticida Diuron.

#### 1.4. Determinação eletroanalítica do Diuron.

Na literatura encontram-se diversos sensores e metodologias para a detecção e quantificação do Diuron (Tabela 1).

TABELA 1 – Trabalhos desenvolvidos para detecção de Diuron com técnicas voltamétricas e modificação de sensores com nanotubos de carbono.

Técnica voltamétrica	Sensor	Modificação	LOD (mol L <sup>-1</sup> )	Faixa linearidade (mol L <sup>-1</sup> )	Autor
amperometria	GCE	compósito GO-MWCNT	1,49 x 10 <sup>-6</sup>	9,0 10 <sup>-6</sup> - 0,38 x 10 <sup>-3</sup>	Mani et al., 2015
cronoamperometria	GCE	ftalocianina (Co) + SWCNT funcionalizados	0,18 x 10 <sup>-6</sup>	1 x 10 <sup>-5</sup> - 2 x 10 <sup>-4</sup>	Mugadza e Nyokong, 2011
cronoamperometria	GCE	dendrímero de ftalocianina (Fe) + SWCNT funcionalizados	2,6 x 10 <sup>-7</sup>	5,0 x 10 <sup>-5</sup> - 1 x 10 <sup>-4</sup>	Mugadza e Nyokong, 2010a
SWV	CP*1	MIP e MWCNT funcionalizado	9,0 x 10 <sup>-9</sup>	5,2 x 10 <sup>-8</sup> - 1,25 x 10 <sup>-6</sup>	Wong et al., 2015

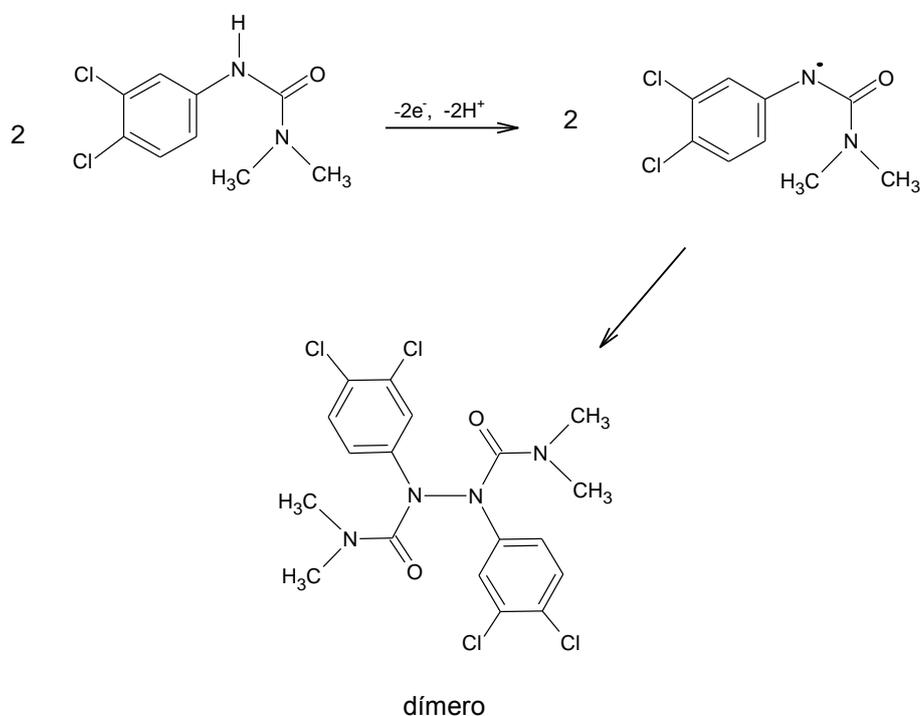
\*1 CP = pasta de carbono

Mugadza e Nyokong (2010a) estudando o processo de oxidação do diuron e amitrole com eletrodo de carbono vítreo (GCE) modificado com dendrímero composto por ftalocianina de ferro e SWCNT encontraram, através de estudos por voltametria cíclica (tampão acetato; pH = 4,0;  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ) e cronoamperometria, LOD e LOQ de  $2,15 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e sensibilidade de  $0,6641 \mu\text{A}/\mu\text{M}$  para o método.

Mugadza e Nyokong (2011), em estudo similar, porém com modificação do GCE com ftalocianina de cobalto e SWCNT, trabalhando na região de oxidação do Diuron no pico anódico em 0,9 V, sob mesmas condições de CV e cronoamperometria, encontraram LOD de  $1,8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ .

Macounova et al., (1998) estudou o processo de oxidação do Diuron realizando eletrólise do Diuron em disco rotativo de carbono e Mugadza e Nyokong (2010a, 2010b), envolve um íon de hidrogênio e um elétron, dando origem a um radical livre que então se dimeriza (Figura 6).

FIGURA 6 - Esquema de oxidação e formação de dímero do Diuron.



Fonte: Adaptado de Mugadza e Nyokong (2010b)

Maní et al. (2015) desenvolveu um sensor para determinação de diuron e fenuron com GCE modificado, por *casting*, com aplicação de um compósito de óxido de grafeno e MWCNT sobre o mesmo. Os estudos do processo de oxidação do Diuron foram realizados por CV, com melhor resposta de corrente em tampão fosfato em pH= 5,0 em potencial 0,8 V. Os LOD e LOQ, adquiridos por método amperométrico, foram de  $1,49 \times 10^{-6}$  e  $4,96 \times 10^{-6} \text{ L}^{-1}$

Fernandez-Cori et al. (2015) desenvolveu metodologia de detecção de Diuron por DPV (pH = 8,0;  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ), com GCE modificado com polímero molecularmente impresso (MIP<sup>1</sup>) e obteve LOD igual a  $0,58 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Ainda com estudo complementar, modificaram eletrodo impresso nanoestruturado (SWCNT) com o mesmo polímero e, através de CV, observaram melhora na resposta eletroquímica para corrente e menor potencial de redox em relação ao eletrodo não modificado, devido às propriedades catalíticas e elétricas provenientes dos nanotubos.

Wong et al. (2015) também utilizando MIP associado à MWCNT como modificação de eletrodo de pasta de carbono, desenvolveram método de detecção por SWV, em pH = 8,0, e parâmetros otimizados ( $f = 10 \text{ Hz}$ ,  $a = 75 \text{ mV}$ ;  $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$ ) obtiveram linearidade dentre as faixas de  $5,2 \times 10^{-8}$  e  $1,25 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e LOD de  $9,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ . A modificação do eletrodo mostrou bom incremento em sensibilidade (ganho em corrente de pico) em relação ao eletrodo não modificado.

## **2. OBJETIVOS**

Desenvolver uma metodologia eletroanalítica para determinação do pesticida anti-incrustante Diuron, em ambiente marinho, utilizando um eletrodo de carbono vítreo modificado com camadas de nanotubos de carbono de parede múltipla, funcionalizados com grupos ácidos carboxílicos, com o auxílio das técnicas de voltametria cíclica, e voltametria de onda quadrada e voltametria de pulso diferencial.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 EQUIPAMENTOS

Para as análises foram utilizados:

- Potenciostato/galvanostato portátil DropSens  $\mu$ STAT400 (software Dropview);
- eletrodo de carbono vítreo (GCE do inglês “glassy carbon electrode”) com diâmetro de 7 mm (Metrohm);
- Espectrofotômetro UV-Vis GENESYS 10S (software Visionlite Thermo)

#### 3.2 MATERIAIS E REAGENTES

Os reagentes utilizados foram etanol (Synth), acetonitrila (Synth), Diuron (Sigma Aldrich) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com grupos carboxílicos (MWCNT) com um diâmetro de 20-30 nm adquiridos da Cheaptubes INC<sup>®</sup>. A solução tampão Britton-Robinson foi preparada com ácido acético, ácido fosfórico e ácido bórico e ajustada para o pH 2,0 com solução de HCl 1,0 molar. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura do Sistema Milli-Q Direct (Millipore Co).

A solução estoque do Diuron foi preparada a partir do padrão do pesticida, dissolvido em acetonitrila, na concentração  $4,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Todas as outras soluções de Diuron foram diluídas, também em acetonitrila, a partir desta solução estoque.

A funcionalização ácida dos MWCNT foi realizada com adição de 1,0 mg do nanomaterial em uma solução de  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$  na proporção 3:1 por 3 horas. Posteriormente, lavou-se essa mistura - com auxílio de uma centrífuga para separação do precipitado e do sobrenadante - com água Milli-Q, até o sobrenadante chegar ao pH 7, seguido pela secagem do precipitado em estufa a 80 °C por 48 horas.

A dispersão dos MWCNT funcionalizados foi realizada em etanol na proporção de 1,0 mg : 10 mL, com auxílio do disruptor celular analógico por 15 minutos (PALAZZO; CODOGNOTO; SIMÕES, 2013).

As amostras de água do mar foram coletadas na praia do município de Santos/SP na região entre os canais 5 e 6 e, posteriormente, filtradas com papel de porosidade 6,0 micras e ajustadas para pH 2,0, escolhido após estudos de otimização, com HCl 1,0 molar.

### 3.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A caracterização qualitativa dos processos redox do Diuron foi realizada utilizando o eletrodo de carbono vítreo (GCE), por voltametria cíclica (CV) em amostra de 20 mL na concentração  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  do pesticida, com varredura no potencial de 0,0 a 1,5 V. Foram realizados os estudos de influência de pH, na faixa de 2,0, 4,0, 6,0, 8,0, e 10,0; e também diferentes velocidades de varredura de 10, 25, 50, 75, 100, 125 e  $150 \text{ mV s}^{-1}$ .

A partir da escolha do melhor pH de trabalho, prosseguiu-se para as análises quantitativas realizadas, inicialmente, pela voltametria de onda quadrada (SWV) com otimização dos parâmetros de frequência ( $f$ ), amplitude ( $a$ ) e incremento de varredura ( $\Delta E_s$ ), na concentração de  $2,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  de Diuron.

Foi realizado estudo de aplicação de 2, 4, 6 e 8 camadas de MWCNT para a modificação do eletrodo de carbono vítreo numa solução de Diuron com concentração  $4,29 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

A modificação do eletrodo de carbono vítreo, para a realização do estudo de quantificação de camadas a serem utilizadas sobre o mesmo, deu-se através da técnica de *casting*, com aplicação de alíquotas de 10  $\mu\text{L}$  da solução de nanotubos de carbono funcionalizados, e secagem ambiente completa entre as mesmas. Em uma amostra com concentração de Diuron de  $4,29 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  foram avaliadas as maiores correntes de pico, em SWV, para as aplicações de 4, 6 e 8 camadas de MWCNT.

As curvas analíticas do Diuron, em SWV, para o eletrodo de carbono vítreo (GCE) e eletrodo modificado (CGE-MWCNT) - em triplicata das medidas - nas concentrações de  $2,145 \times 10^{-7}$  a  $1,287 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , com adição de alíquotas de 100  $\mu\text{L}$  na concentração de  $2,145 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ .

Prosseguiu-se então para a determinação analítica do Diuron pela voltametria de pulso diferencial (DPV) com otimização dos parâmetros de amplitude ( $a$ ), velocidade ( $v$ ) e incremento de varredura ( $\Delta E_s$ ) também na concentração de  $2,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  de Diuron. Foi efetuado o estudo de camadas de MWCNT (4, 6 e 8 camadas) para a modificação do GCE numa solução de Diuron com concentração  $2,145 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

Delimitaram-se as curvas analíticas do pesticida, por DPV, para os eletrodos GCE e CGE-MWCNT - em triplicata das medidas - nas concentrações de  $2,145 \times 10^{-7}$  a  $2,145 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , totalizando 9 pontos, com adição de alíquotas de 100  $\mu\text{L}$  na concentração de  $2,15 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  do pesticida.

Foram calculados os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) para ambos os métodos através do cálculo do desvio padrão da média de dez voltamogramas do branco (sd) e coeficiente angular (*b*) das curvas analíticas (NIČ et al., 2009):

$$\text{LOQ} = 10 \text{ sd}/b$$

$$\text{LOD} = 3 \text{ sd}/b$$

Através de espectrofotometria UV-Vis foi elaborada uma curva de calibração, nas concentrações de  $0,429 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  a  $2,145 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  do pesticida, em solução tampão Br (pH = 2,0), para comparação com o método em desenvolvimento e constatação do Diuron na solução utilizada.

A aplicabilidade do método foi avaliada pelo ensaio de recuperação do Diuron em água do mar por adição padrão. Foram realizados dois testes de recuperação para a técnica destacada com adição de concentrações de  $8,58 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0725 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e, posteriormente, calculados os índices de eficiência de recuperação (R%) (ANVISA, 2017):

$$\% R = 100 \frac{\text{[pesticida] recuperado}}{\text{[pesticida] adicionado}}$$

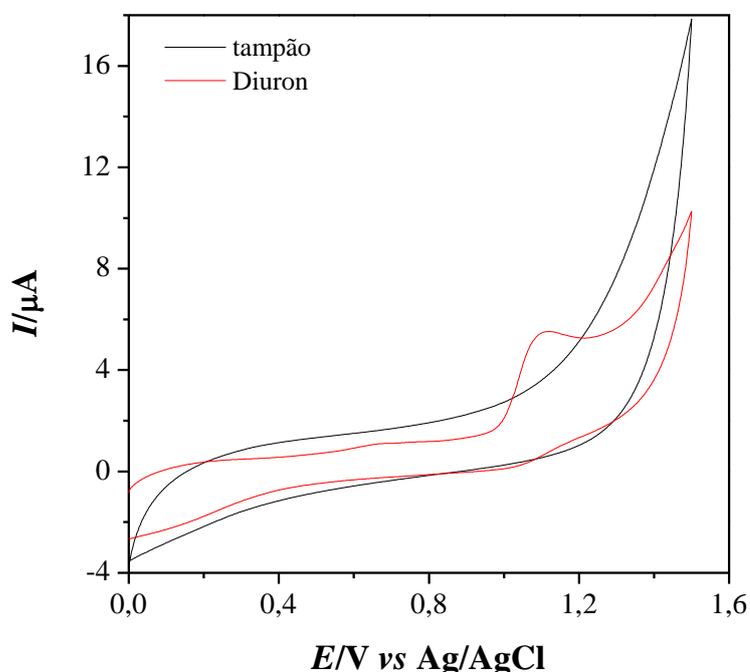
Todas as amostras passaram pela purga (aplicação de N<sub>2</sub>) por 10 minutos previamente ao início das análises.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA (CV)

A Figura 7 mostra os voltamogramas obtidos por CV utilizando o eletrodo GCE em eletrólito suporte (tampão BR, pH = 2,0) na presença do Diuron ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ).

FIGURA 7. Voltamogramas cíclicos, com eletrodo GCE, em eletrólito suporte (tampão BR) e solução com Diuron ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ). Tampão Br pH 2,0;  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

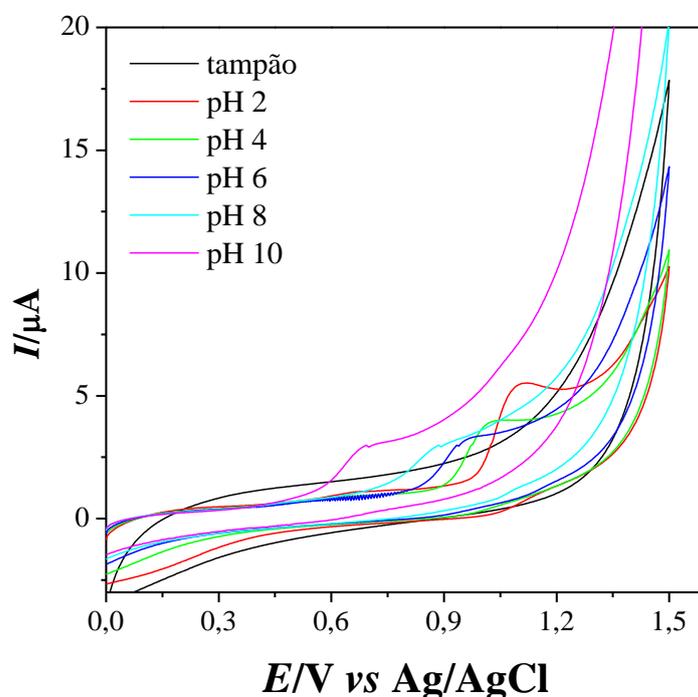


Pela análise dos voltamogramas da Figura 7 foi observado um pico anódico de oxidação do Diuron no potencial de 1,1 V, que está de acordo com os resultados observados em diversos outros estudos com o mesmo pesticida (FERNANDEZ-CORI et al., 2015; MANI et al., 2015; MUGADZA; NYOKONG, 2010a, 2011; SOARES, 2009; WONG; DE VASCONCELOS LANZA; SOTOMAYOR, 2013). Mesmo após varreduras sucessivas de potencial (dados não mostrados) não foi observada a presença de pico secundário de menor intensidade, em aproximadamente 0,5 V, o qual é relacionado a produtos derivados do pesticida (MACOUNOVA et al., 1998; MUGADZA; NYOKONG, 2010b).

#### 4.1.1 Influência do pH do meio

A influência do pH do meio no processo de oxidação do Diuron foi avaliada por CV utilizando o eletrodo GCE. A Figura 8 apresenta os voltamogramas obtidos variando o pH do meio em uma escala de 2,0 a 10,0.

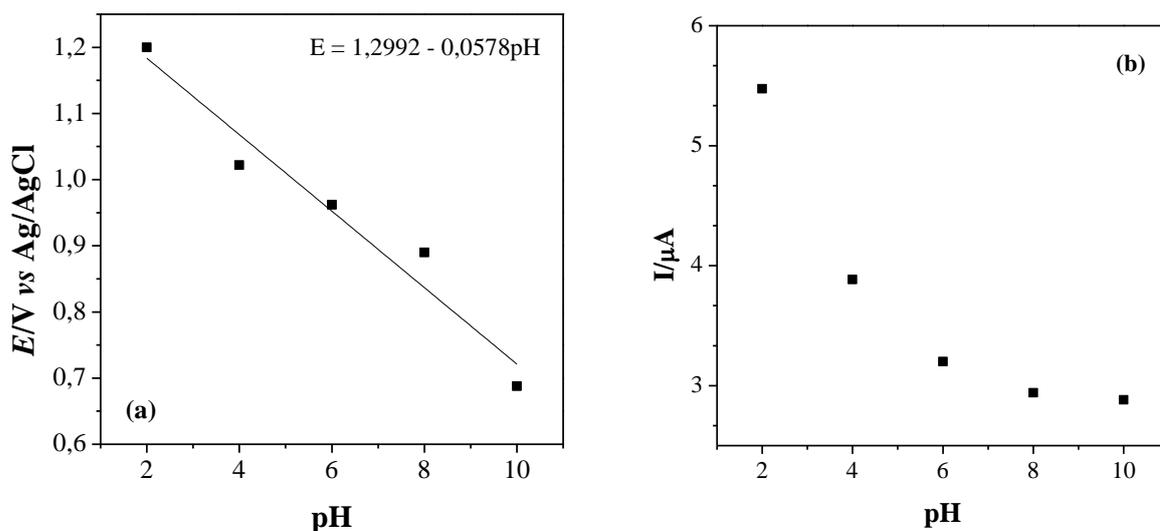
FIGURA 8. Voltamogramas cíclicos do Diuron ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) em eletrólito suporte (tampão BR) para diferentes valores de pH (2,0, 4,0, 6,0, 8,0 e 10,0).  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . Eletrodo de trabalho de carbono vítreo.



Pela análise dos voltamogramas da Figura 8 foi observado que o potencial de oxidação do Diuron diminui com o aumento do pH do meio. Este resultado mostra a dependência do pH na reação de oxidação eletroquímica do Diuron. Também foi observado que ocorre uma diminuição da intensidade de corrente. Conforme observado na Figura 9 há uma

variação do pH em função da variação do potencial ( $E_p$ ) (Figura 9a) e das correntes de pico ( $I_p$ ) (Figura 9b).

FIGURA 9. a) Relação entre potencial de pico ( $E_p$ ) e pH; b) Relação da corrente de pico ( $I_p$ ) com pH, obtidos a partir da estudo de pH por voltametria cíclica,  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ; tampão Br, pH = 2,0; eletrodo de trabalho de carbono vítreo.



Na Figura 9a, ilustra a diminuição do potencial de pico variando linearmente em função do aumento do pH, indicando a desprotonação prévia da espécie (CABRAL et al., 2003), ou seja, há dependência do processo de oxidação de acordo com o potencial hidrogeniônico do meio, constatada também por outros autores (LOPES, 2015; MANI et al., 2015; MUGADZA; NYOKONG, 2011; SOARES, 2009).

A equação da reta referente ao potencial de pico ( $E_p$ ) versus pH é dada por:  $E_p = 1,2992 - 0,0578\text{pH}$  e, de acordo com a equação de Nernst (Eq. 1), a inclinação da reta<sup>1</sup> no valor de 58 mV, indica a transferência de igual número de elétrons e prótons. Os resultados obtidos corroboram com o mecanismo de oxidação sugeridos por Macounova et al. (1998), Mugadza e Nyokong (2010a, 2010b), apresentado anteriormente na Figura 6.

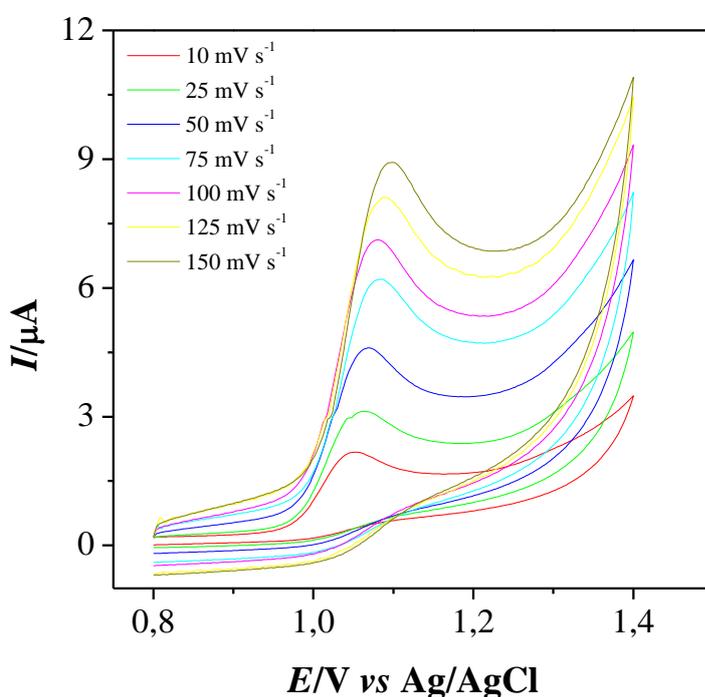
A Figura 9b mostra uma diminuição significativa da corrente de pico em função do aumento do pH. Assim, em função dos resultados obtidos, com o objetivo do aumento da sensibilidade, optou-se pelo uso do pH 2,0 nas análises posteriores.

<sup>1</sup> O valor de 60 mV de inclinação da reta refere-se à transferência de  $n$  prótons e  $n$  elétrons, sendo  $n = 1, 2, 3$  (VAZ, et al., 1996).

#### 4.1.2 Influência da velocidade de varredura

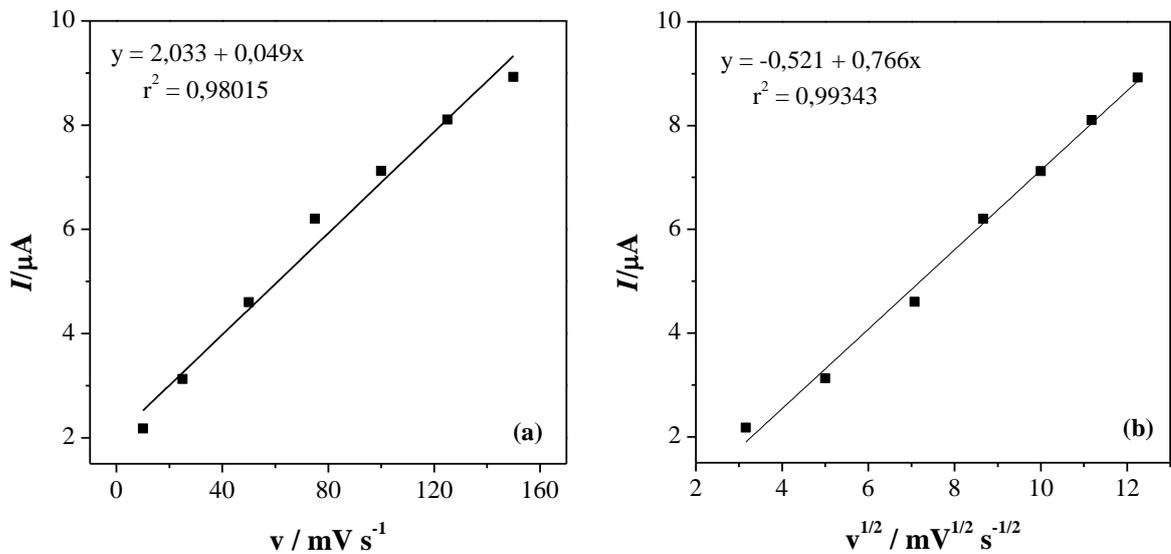
A influência da velocidade de varredura também foi um fator avaliado. A Figura 10 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos na escala de 10 a 150  $\text{mV s}^{-1}$ .

FIGURA 10 - Voltamogramas cíclicos de oxidação do Diuron ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) com velocidades de varredura variando de 10 a 150  $\text{mVs}^{-1}$ . Tampão Br,  $\text{pH} = 2,0$ , eletrodo de trabalho de carbono vítreo.



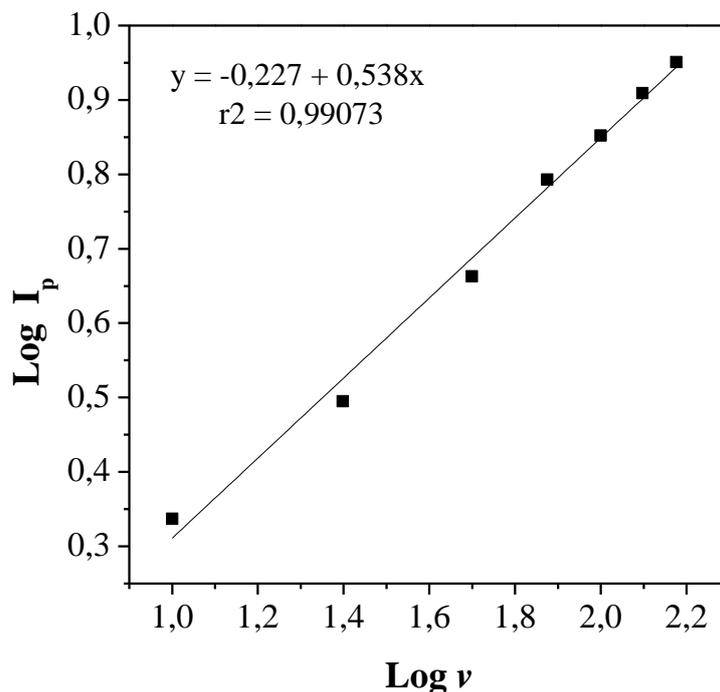
Pela análise dos voltamogramas da Figura 10 foi observado um aumento da corrente de pico em função do aumento da velocidade de varredura. Com o objetivo de extrair os parâmetros cinéticos da reação de oxidação eletroquímica do Diuron foi construída a Figura 11 relacionando a intensidade de pico e a velocidade de varredura utilizada. .

FIGURA 11 – a) Relação entre intensidade de corrente de pico ( $I_p$ ) e diferentes velocidades de varredura (10 a 150  $\text{mV s}^{-1}$ ); b) Relação entre intensidade de corrente de pico ( $I_p$ ) e raiz quadrada da velocidade de varredura obtida através dos voltamogramas cíclicos do Diuron ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), tampão Br,  $\text{pH} = 2,0$ ; eletrodo de trabalho de carbono vítreo.



Com base nos resultados apresentados na Figura 11a, foi possível obter informações a respeito do processo de controle de transferência de massas que regem o sistema: a relação linear de aumento da corrente de pico ( $I_p$ ) com o incremento da velocidade de varredura ( $v$ ), descrita pela equação da reta  $I_p = 2,033 + 0,049v$ ,  $r^2 = 0,98015$ , que indica ocorrência de processo de difusão. Em contrapartida, na análise da Figura 11b também foi observada a relação linear para a corrente de pico pela raiz quadrada da velocidade de varredura ( $I_p = -0,521 + 0,766v^{1/2}$ ,  $r^2 = 0,99343$ ), indicando um processo controlado por adsorção (BRETT; BRETT, 1996). Dessa forma, visando esclarecer o processo quanto ao transporte de massas, construiu-se a Figura 12 relacionando o logaritmo da intensidade de corrente de pico ( $\log I_p$ ) e o logaritmo da velocidade de varredura ( $\log v_p$ ).

FIGURA 12 - Relação entre o logaritmo da intensidade de corrente de pico ( $\log I_p$ ) e o logaritmo da velocidade de varredura ( $\log v_p$ ) obtida através dos voltamogramas cíclicos Diuron ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), em diferentes velocidades de varredura (10 a  $150 \text{ mVs}^{-1}$ ). Tampão Br, pH = 2,0, eletrodo de trabalho de carbono vítreo.



Pela análise da Figura 12, foi obtida uma reta cuja equação resultou em  $\log I_p = -0,227 + 0,538 \log (\nu)$  e  $r^2 = 0,99073$ . De acordo com Brett e Brett (1996), coeficientes angulares próximos de 0,5 sugerem processo controlado por difusão e, próximo a 1, processo adsorptivo. Desta forma, visto que o coeficiente angular da reta foi 0,538, concluiu-se tratar-se de processo difusional.

## 4.2 Voltametria de onda quadrada (SWV)

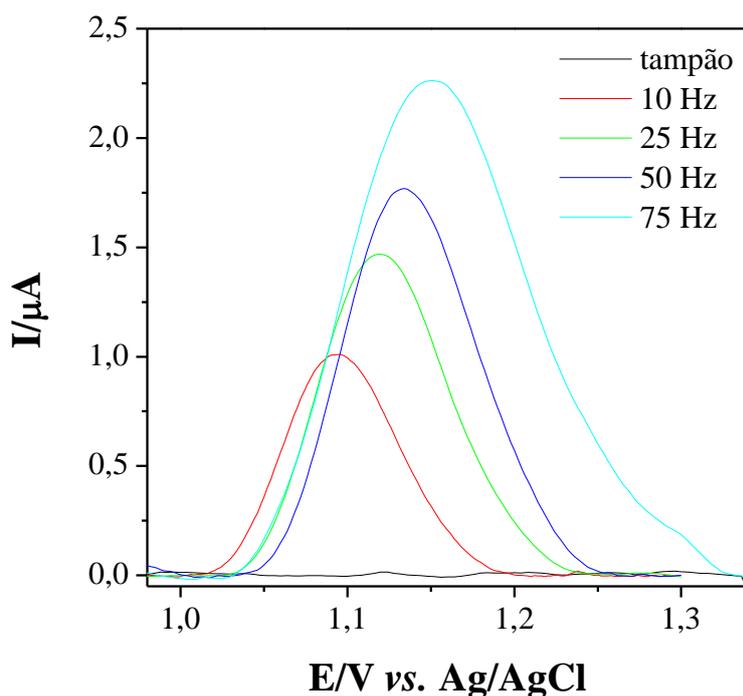
Com base nas informações qualitativas dos estudos de CV, utilizando o eletrodo GCE para a determinação do Diuron, foram iniciados os estudos quantitativos, inicialmente utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada (SWV, do inglês “*square wave voltammetry*”) que oferece muitas vantagens do ponto de vista analítico pois permite altas velocidades de varredura bem como a diminuição da corrente capacitiva.

### 4.2.1 Otimização dos parâmetros de varredura da SWV.

Foram realizadas as análises quantitativas para a técnica de voltametria de onda quadrada com otimização dos parâmetros de: frequência ( $f$ ), amplitude ( $a$ ) e incremento de varredura ( $\Delta E_s$ ). A Figura 13, apresenta os voltamogramas obtidos na presença do eletrólito

suporte e do pesticida Diuron ( $2,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) variando a frequência de varredura em 10, 25, 50 e 75 Hz.

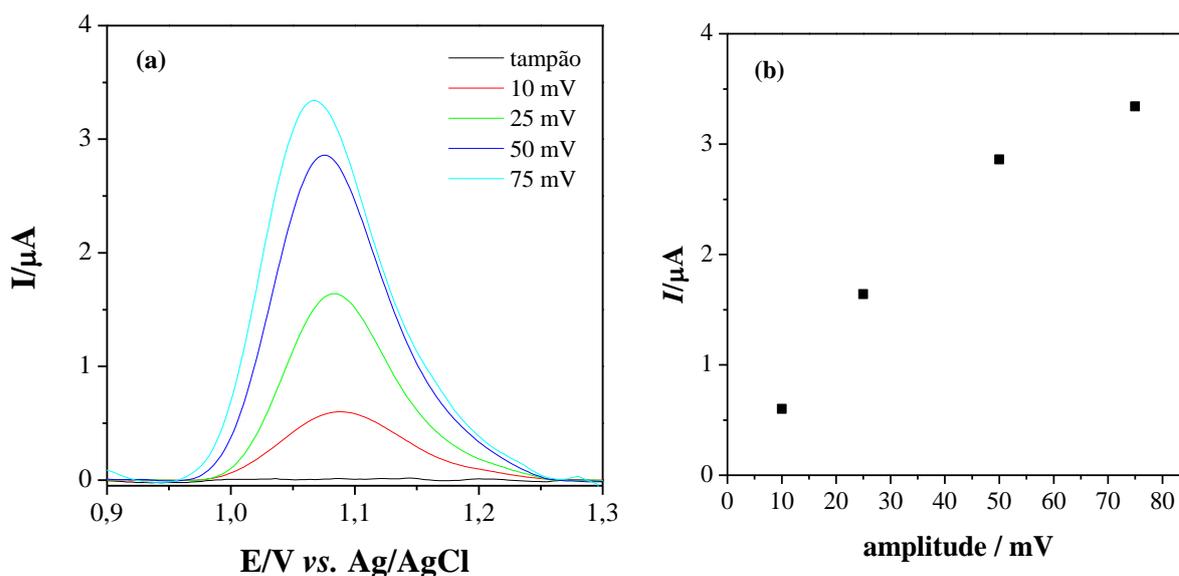
FIGURA 13 – Voltamograma de onda quadrada do Diuron ( $2,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) com aplicação de diferentes frequências (10, 25, 50 e 75 Hz).  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ , eletrólito de suporte tampão Br,  $\text{pH} = 2,0$ , eletrodo de trabalho de carbono vítreo.



Pela análise da Figura 13 foi observado um aumento da corrente de pico em função do aumento da frequência aplicada. No entanto foi também observado um alargamento de até 100 mV na base dos picos em função do aumento da frequência. Assim foi escolhido a frequência de 25 Hz para a continuidade dos estudos.

Os voltamogramas da variação da amplitude (10, 25, 50 e 75 mV) são mostrados na Figura 14.

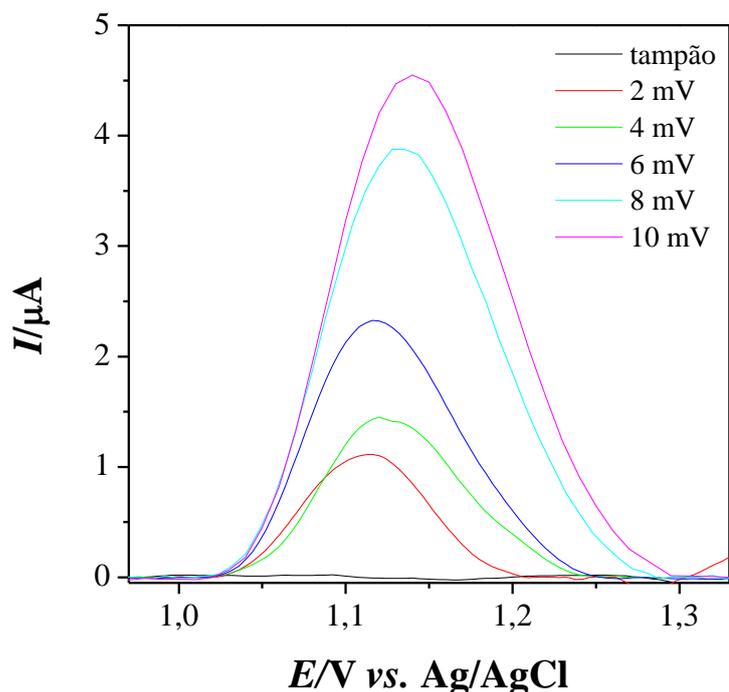
FIGURA 14. a) Voltamograma de onda quadrada do Diuron ( $2,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ), para diferentes aplicações de amplitude (10, 25, 50, 75 mV); b) Relação entre a corrente de pico ( $I_p$ ) e amplitude ( $a$ ).  $f = 25 \text{ Hz}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ . Eletrólito de suporte tampão Br,  $\text{pH} = 2,0$ , eletrodo de trabalho de carbono vítreo.



Pela análise dos voltamogramas da Figura 14a foi observado um aumento de corrente em função do aumento da amplitude. Segundo a teoria proposta por Osteryoung e Osteryoung (1985), para SWV, em sistemas totalmente irreversíveis, a aplicação de amplitude acima de 20 mV não gera alargamento de pico, portanto, deve-se avaliar o ganho em corrente. Desta forma, de encontro à teoria, verifica-se aqui (Figura 14b), um crescimento linear de corrente até a aplicação de 50 mV, sem ganhos significativos para maiores amplitudes, portanto, optou-se pelo uso desta amplitude.

Os voltamogramas do estudo de incremento de varredura são apresentados na Figura 15.

FIGURA 15. Voltamograma de onda quadrada do Diuron ( $2,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) para diferentes aplicações de incremento de varredura (2, 4, 6, 8 e 10 mV).  $f = 25 \text{ Hz}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ . Eletrólito de suporte tampão Br,  $\text{pH} = 2,0$ , eletrodo de trabalho de carbono vítreo.

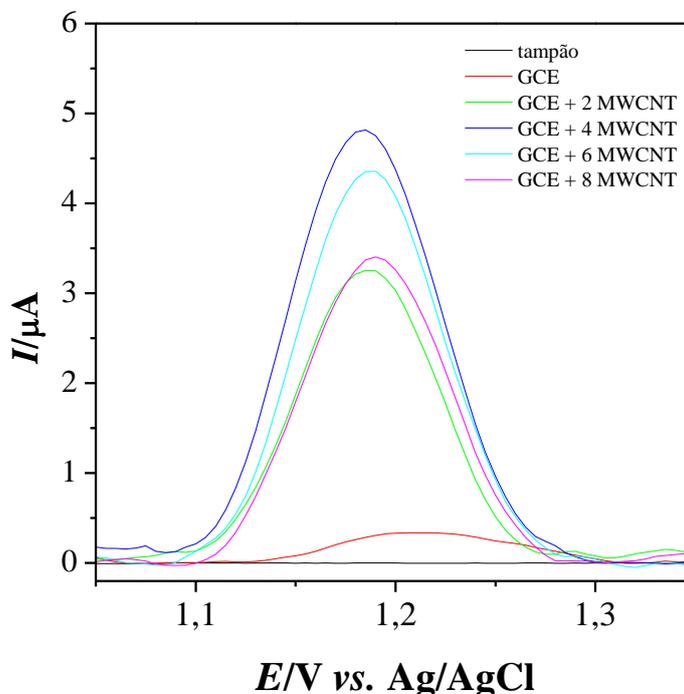


Pela análise dos voltamogramas da Figura 15, optou-se pelo uso do incremento de 4,0 mV, pois, acima desta aplicação, houve perda de sensibilidade pela diminuição da corrente de pico. Cabe salientar, que a velocidade das análises por SWV que é dada pelo incremento de varredura de potencial ( $\Delta E_s$ ) multiplicada pela frequência ( $f$ ), então, seguindo os parâmetros escolhido até o momento, a velocidade total da técnica é de  $100 \text{ mV s}^{-1}$  ( $\Delta E_s = 4,0 \text{ mV}$  e  $f = 25 \text{ Hz}$ ) e amplitude de 50 mV.

#### 4.2.2 Avaliação da influência do número de camadas de MWCNT depositadas sobre GCE na determinação do Diuron por SWV.

O eletrodo CGE foi modificado por *casting* pela adição de camadas sucessivas de uma dispersão mais diluída de MWCNT funcionalizados com ácidos carboxílicos em etanol com o objetivo de obter um filme mais disperso sobre a superfície do eletrodo (PALAZZO; CODOGNOTO; SIMÕES, 2013). A Figura 16 apresenta os resultados de SWV na determinação do Diuron ( $4,29 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) após sucessivas adições de MWCNT (2, 4, 6, 8 camadas) depositadas sobre o eletrodo GCE.

FIGURA 16. Voltamogramas de onda quadrada do Diuron ( $4,29 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) após sucessivas adições de MWCNT (2, 4, 6 e 8 camadas) sobre o eletrodo GCE.  $f = 25 \text{ Hz}$ ,  $a = 50$ ,  $\text{mV}$   $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$ . Eletrólito de suporte tampão Br,  $\text{pH} = 2,0$ .

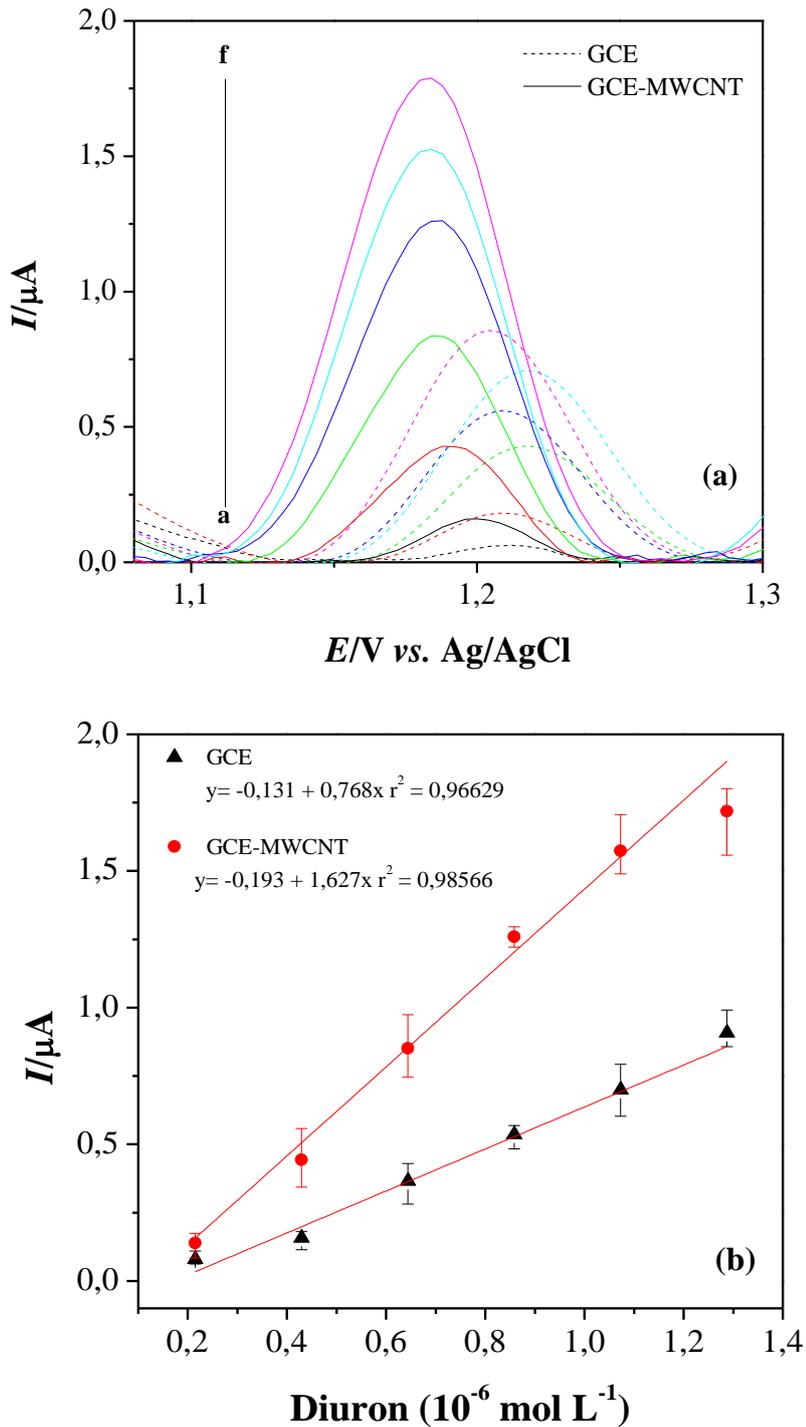


Observou-se pela análise dos voltamogramas que as correntes de pico foram muito intensificadas com o recobrimento pelas camadas de MWCNT. Foi observado que as camadas 4 e 6 foram as que apresentaram melhor resposta de corrente, ocorrendo uma queda na 8ª camada. Assim, para os estudos quantitativos a seguir os filmes foram fabricados com 6 camadas sucessivas de MWCNT, visando um melhor recobrimento da superfície (PALAZZO; CODOGNOTO; SIMÕES, 2013).

#### 4.2.3 Construção da curva analítica na determinação do Diuron (SWV)

Baseado nos resultados de otimização tanto dos parâmetros da SWV como do recobrimento do eletrodo por MWCNT, foi dado início à determinação quantitativa do Diuron. A Figura 17 apresenta os resultados de SWV obtidos com o eletrodo de carbono vítreo (GCE) e o eletrodo modificado com seis camadas de CNT (GCE-MWCNT), pela adição de alíquotas sucessivas de padrão do pesticida com as concentrações variando de  $2,145 \times 10^{-7}$  a  $1,287 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  (Figuras 17 a e b).

FIGURA 17. a) Voltamogramas de onda quadrada com GCE e GCE-MWCNT, nas concentrações: (a) 0,215, (b) 0,429, (c) 0,644, (d) 0,858, (e) 1,07, (f)  $1,29 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  de Diuron.  $f = 25 \text{ Hz}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2,0 \text{ mV}$ , eletrólito de suporte tampão Br,  $\text{pH} = 2,0$ . b) Curvas analíticas extraídas a partir dos voltamogramas ( $E_p = 1,1 \text{ V}$ ).



Pela análise dos voltamogramas da Figura 17a, foi observado um deslocamento do potencial de pico de oxidação para regiões menos positivas, em média 22 mV, indicando o efeito eletrocatalítico ocasionado pelos nanotubos de carbono. Tais resultados serão discutidos mais adiante juntamente com a análise por DPV.

Adicionalmente foi observado que tanto os voltamogramas (Figura 17a) quanto as curvas analíticas (Figura 17b) obtidas com o eletrodo modificado (GCE-MWCNT) apresentaram valores de intensidade de correntes de pico maiores, que chegaram a ser 2,5 vezes maior em relação à corrente para o eletrodo GCE.

Pela análise dos resultados da Figura 17b foram calculados os valores de LOD e LOQ, com o desvio padrão de 10 leituras do tampão Br (pH = 2,0) no valor de  $sd = 0,155$ , que totalizou, respectivamente,  $6,05 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $2,02 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  para o GCE. Já para o GCE-MWCNT os LOD e LOQ foram, respectivamente,  $3,83 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,276 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , com desvio padrão de  $sd = 0,199$  sendo seu valor de sensibilidade de  $1,627 \mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$  mostrando-se mais sensível em comparação ao eletrodo GCE ( $0,768 \mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$ ).

Os LOD e LOQ encontrados para a técnica de SWV são semelhantes ou até mesmo inferiores em relação a estudos encontrados na literatura para eletrodos modificados com CNT (Tabela 1) indicando que a simples deposição da dispersão de MWCNT funcionalizados sobre GCE é viável para o desenvolvimento do método de determinação do Diuron.

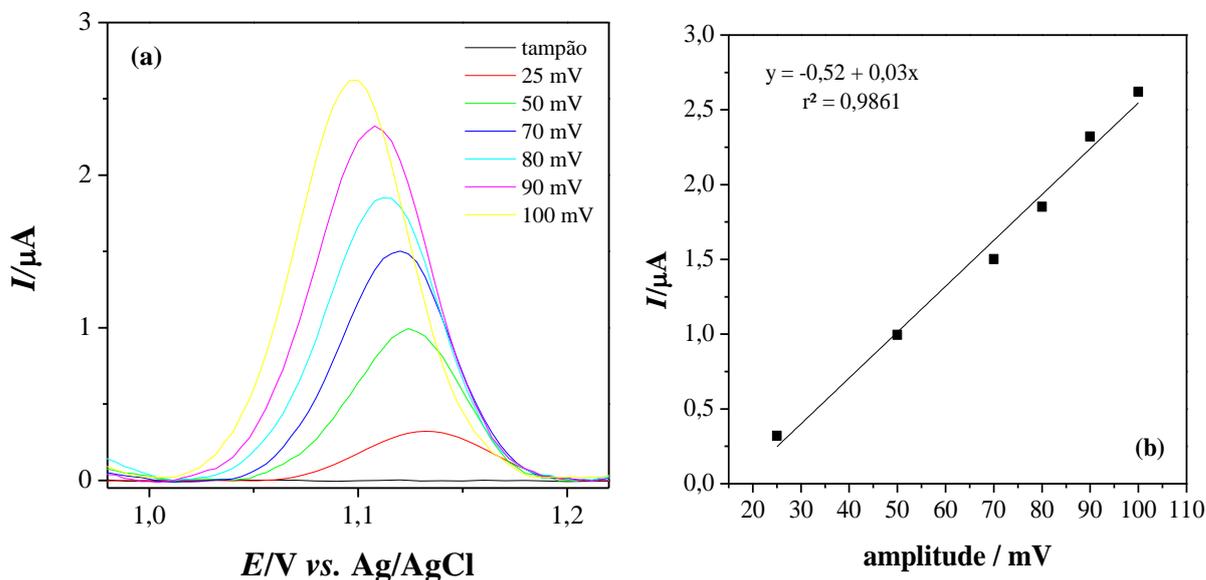
### 4.3 Voltametria de pulso diferencial

#### 4.3.1 Otimização de parâmetros (DPV)

Para desenvolvimento da metodologia pela técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV) foram otimizados os parâmetros de amplitude ( $a$ ), velocidade de varredura ( $v$ ) e incremento de varredura ( $\Delta E_s$ ). A Figura 18a mostra os voltamogramas obtidos na determinação do Diuron ( $2,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ), para diferentes aplicações de amplitude (25, 50, 70, 80, 90 e 100 mV). A Figura 18b mostra a variação da corrente de pico ( $E_p = 1,1 \text{ V}$ ) em função da variação da amplitude.

FIGURA 18 – a) Voltamograma de pulso diferencial do Diuron ( $2,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ), para diferentes aplicações de amplitude (25, 50, 70, 80, 90 e 100 mV); b) Relação da amplitude

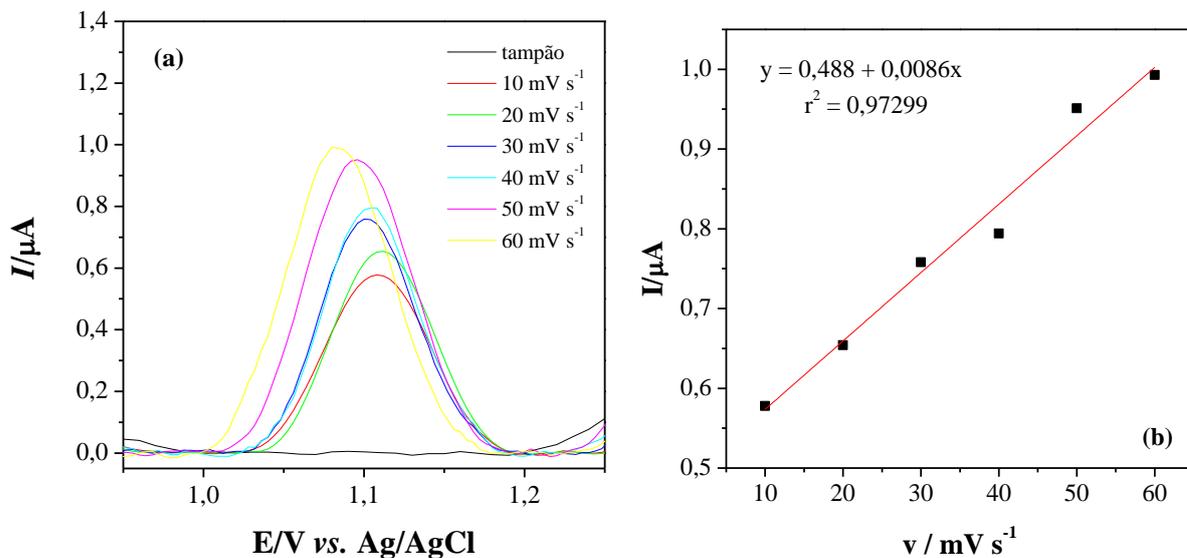
aplicada e corrente de pico.  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta E_s = 2,0 \text{ mV}$ . Eletrólito de suporte tampão Br, pH = 2,0 eletrodo de trabalho de carbono vítreo.



Na escolha do melhor potencial de amplitude ( $a$ ) a ser aplicada deve-se ter o compromisso com a definição e sensibilidade do pico (THOMAS; HENZE, 2001). Pela análise da Figura 18b foi observado um aumento linear de corrente em função da variação da amplitude. Também foi observado que não houve perda significativa da resolução pelo alargamento do pico. Assim, para os estudos posteriores optou-se pelo uso da amplitude de 100 mV.

A Figura 19 apresenta os voltamogramas obtidos em função do parâmetro de velocidade de varredura (25, 50 e 75  $\text{mV s}^{-1}$ ) na determinação do Diuron ( $2,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ).

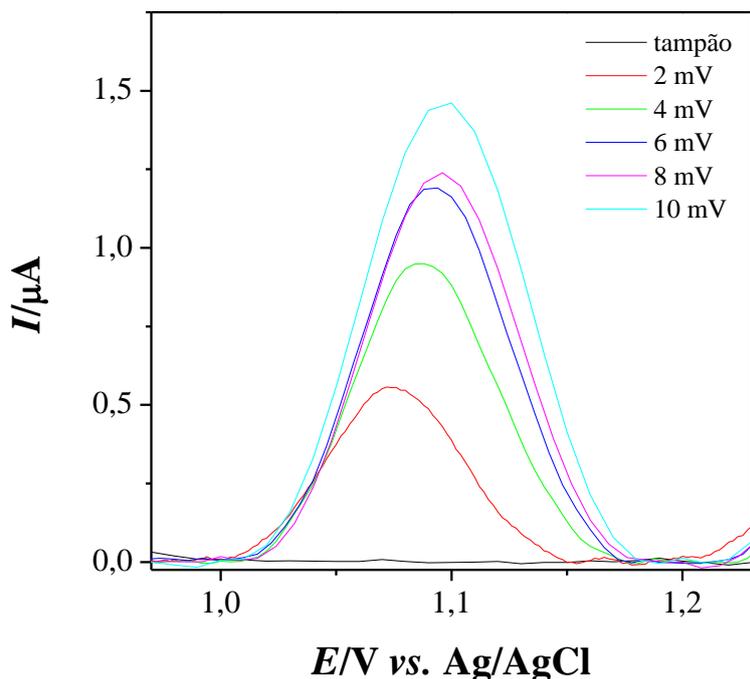
FIGURA 19 - Voltamograma de pulso diferencial do Diuron ( $2,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ), em eletrólito de suporte para diferentes aplicações de velocidade de varredura (25, 50 e 75  $\text{mVs}^{-1}$ ).  $a = 100 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$ . Tampão Br, pH = 2,0, eletrodo de trabalho de carbono vítreo.



Na Figura 19 foi observado um aumento da intensidade de corrente de pico até o valor de 50 mV s<sup>-1</sup> sendo este o valor escolhido como parâmetro de análise.

A Figura 20 apresenta os voltamogramas obtidos na variação do parâmetro de incremento de varredura (2, 4, 5 e 10 mV) obtidos na determinação do Diuron ( $2,15 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>).

FIGURA 20 - Voltamograma de pulso diferencial do Diuron ( $2,15 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>), em função da variação do incremento de varredura (2, 4, 5 e 10 mV).  $a = 100$  mV,  $v = 50$  mV s<sup>-1</sup>). Eletrólito de suporte tampão Br, pH = 2,0, eletrodo de trabalho de carbono vítreo.

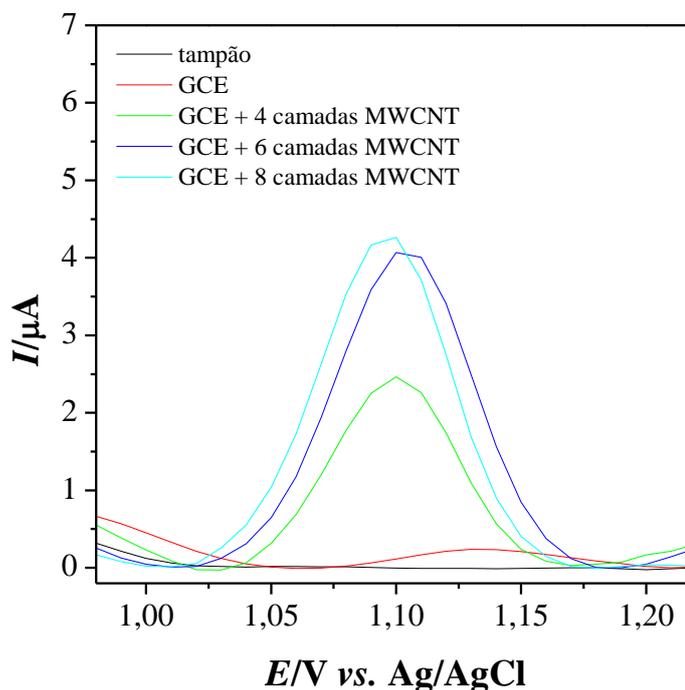


Pela análise dos voltamogramas da Figura 20, observou-se que o incremento de 10 mV apresentou maior intensidade de corrente (sensibilidade) sem alargamento da base de corrente de pico (seletividade). Assim, na DPV os parâmetros otimizados definidos para análise quantitativa foram: amplitude ( $a$ ) = 100 mV, velocidade de varredura ( $v$ ) = 50 mV s<sup>-1</sup> e incremento de varredura ( $\Delta E_s$ ) = 10 mV.

#### 4.3.2 Avaliação da influência do número de camadas de MWCNT depositadas sobre GCE na determinação do Diuron por DPV.

O estudo da variação do número de camadas de MWCNT depositadas por *casting* sobre o eletrodo CGE, assim como feito na técnica de SWV (seção 4.2.2, Figura 16), também foi avaliado pela técnica de DPV na determinação do Diuron ( $2,15 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>). Os voltamogramas obtidos estão mostrados na Figura 21.

FIGURA 21 - Voltamogramas de pulso diferencial do Diuron ( $2,15 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>) em função da variação do número de camadas de MWCNT (4, 6 e 8 camadas) depositadas sobre o eletrodo CGE.  $a$  = 100 mV,  $v$  = 50 mV e  $\Delta E_s$  = 10 mV. Eletrólito de suporte tampão Br, pH = 2,0.

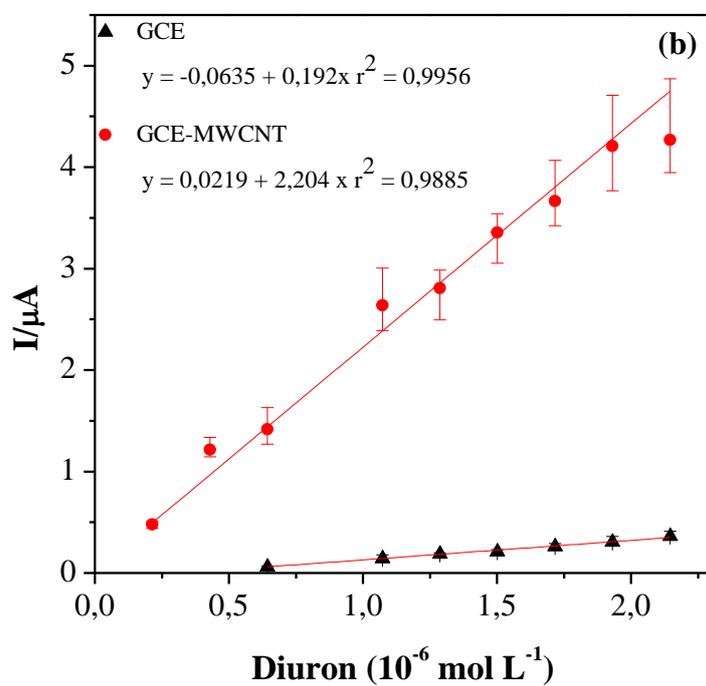
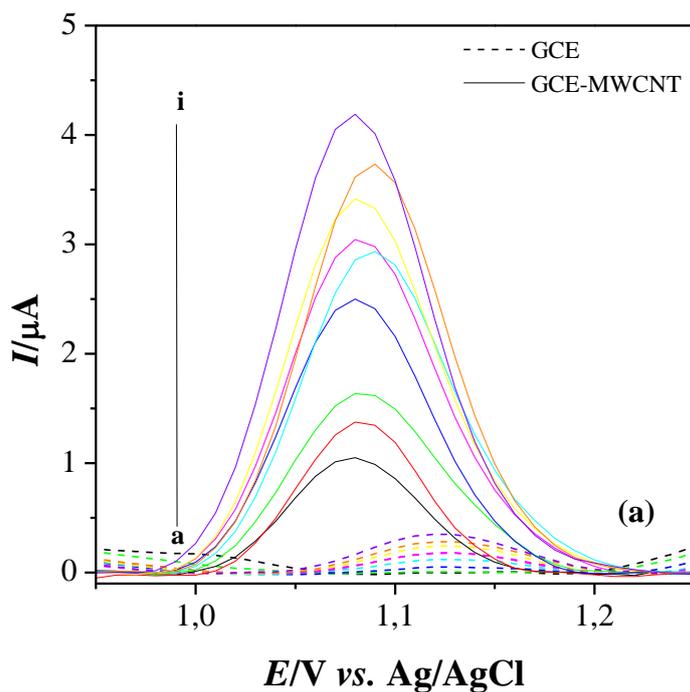


Pela análise da Figura 21, foi observado um aumento da intensidade de corrente ( $E_p = 1,1$  V) até a aplicação da 6ª camada de MWCNT. A partir da aplicação da oitava camada não houve ganho significativo de corrente e, portanto, assim como na SWV, para a modificação do eletrodo de carbono vítreo com MWCNT foi adotada a aplicação de 6 camadas de deposição.

#### 4.3.3 Obtenção da curva analítica na determinação do Diuron (DPV)

A Figura 22 apresenta os voltamogramas (DPV) e a curva analítica obtida para os eletrodos GCE e GCE-MWCNT para diferentes concentrações de Diuron na escala de  $0,215 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  a  $2,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

FIGURA 22. a) Voltamograma de pulso diferencial para os eletrodos (--) CGE e (-) GCE-MWCNT em diferentes concentrações de Diuron: 0,215 (a), 0,429 (b), 0,644 (c), 1,07 (d), 1,29 (e), 1,50 (f), 1,72 (g), 1,93 (h) e  $2,15 \times 10^{-6}$  (i)  $\text{mol L}^{-1}$ . Eletrólito de suporte tampão Br, pH = 2,0;  $a = 100 \text{ mV}$ ,  $v = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 10 \text{ mV}$ ; b) Curvas analíticas extraídas dos voltamogramas em função da corrente de pico para os eletrodos CGE e CGE-MWCNT.



Pela análise dos voltamogramas e das curvas analíticas mostradas na Figura 22 foi observado, como esperado, um aumento significativo das correntes de pico na determinação do Diuron. Adicionalmente, comparando com os resultados obtidos utilizando a técnica de SWV (Figura 17), foi observado que a técnica de DPV apresentou um aumento mais

expressivo das correntes do eletrodo modificado (GCE-MWCNT) em relação às correntes do GCE.

O aumento de sensibilidade do sensor modificado com MWCNT, para as técnicas SWV e DPV, se deve à presença dos nanotubos funcionalizados que alteram a estrutura superficial do eletrodo aumentando não só a área específica, mas também por efeito eletrocatalítico e aumento da condutividade e hidrofiliidade pela agregação de grupos funcionais carboxílicos (GHOZATLOO; YAZDANI; SHARIATY-NIASSAR, 2017; MORAES et al., 2011).

Ainda para ambas as técnicas voltamétricas, mesmo que em baixa proporção, houve também a diminuição do potencial de oxidação, o que resulta em aumento da seletividade, uma vez que potenciais menores reduzem os interferentes. Na técnica SWV, verificou-se um deslocamento de pico de cerca de 22 mV, enquanto para a DPV, houve uma diminuição em 40 mV do potencial de pico de oxidação do GCE-MWCNT em relação ao GCE. Este decréscimo no potencial se deve às propriedades eletrocatalíticas dos MWCNT funcionalizados (MOSCH et al., 2016; PUMERA; SASAKI; IWAI, 2008) no processo de oxidação do Diuron. Os mesmos efeitos eletrocatalíticos dos MWCNT também foram observados, mais recentemente, nos estudos realizados por Fernandez-Cori (2015) e Wong (2015) com eletrodo molecularmente impresso modificados com nanotubos de carbono, nos quais os autores observaram a diminuição do potencial de oxidação no eletrodo modificado com CNT.

A partir do desvio padrão da média de 10 leituras do tampão Br (pH = 2,0) para cada eletrodo (GCE e GCE-MWCNT) -  $sd_{(GCE)} = 0,141$  e  $sd_{(MWCNT)} = 0,144$  -, foram calculados os LOD e LOQ para a técnica de DPV. Para efeito de comparação entre as técnicas de SWV e DPV na eletroanálise do Diuron a Tabela 2 apresenta os valores de limites de detecção (LOD), quantificação (LOQ) e sensibilidade respectivos.

TABELA 2 - limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) para os eletrodos GCE e GCE-MWCNT pela técnica de voltametria de pulso diferencial.

<b>Técnica</b>	<b>Eletrodo</b>	<b>Sensibilidade <math>\mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}</math></b>	<b>LOD (<math>\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>LOQ (<math>\text{mol L}^{-1}</math>)</b>
<b>SWV</b>	GCE	0,768	$6,05 \times 10^{-7}$	$2,02 \times 10^{-6}$
	GCE-MWCNT	1,627	$3,83 \times 10^{-7}$	$1,276 \times 10^{-6}$
<b>DPV</b>	GCE	0,192	$2,2 \times 10^{-6}$	$7,34 \times 10^{-6}$
	GCE-MWCNT	2,204	$1,96 \times 10^{-7}$	$6,53 \times 10^{-7}$

Comparando os resultados expressos na Tabela 2, para ambas as técnicas foi observada maior sensibilidade, assim como LOD e LOQ mais baixos, para o GCE-MWCNT em relação ao GCE, indicando melhor sensibilidade da técnica desenvolvida com eletrodo modificado. Com a técnica DPV os limites (LOD e LOQ) foram cerca de 11 vezes menores quando comparado o GCE-MWCNT em relação ao GCE.

Comparando-se as técnicas de SWV e DPV com eletrodo modificado (GCE-MWCNT) foram observados menores LOD e LOQ para a técnica de DPV que se mostrou cerca de 1,5 vez mais sensível que a SWV. Ademais a equação da reta para GCE-MWCNT (DPV) apresentou também maior sensibilidade, de  $2,204 \mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$ , além de boa linearidade e estabilidade para obtenção da curva analítica em relação a todas as outras técnicas.

Comparando-se os resultados aqui obtidos com outros trabalhos existentes na literatura - de semelhante complexidade de técnica e modificação do eletrodo -, Mani (2015) com técnica amperométrica e GCE modificado com filme de óxido de grafeno e MWCNT obteve LOD e LOQ de  $1,49 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e  $4,96 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. Mugadza e Nyokong (2010a, 2011) desenvolveram dois trabalhos cronoamperométricos com GCE e modificação com ftalocianinas de ferro e cobalto, respectivamente, associada a SWCNT. Os LOD encontrados foram de  $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ .

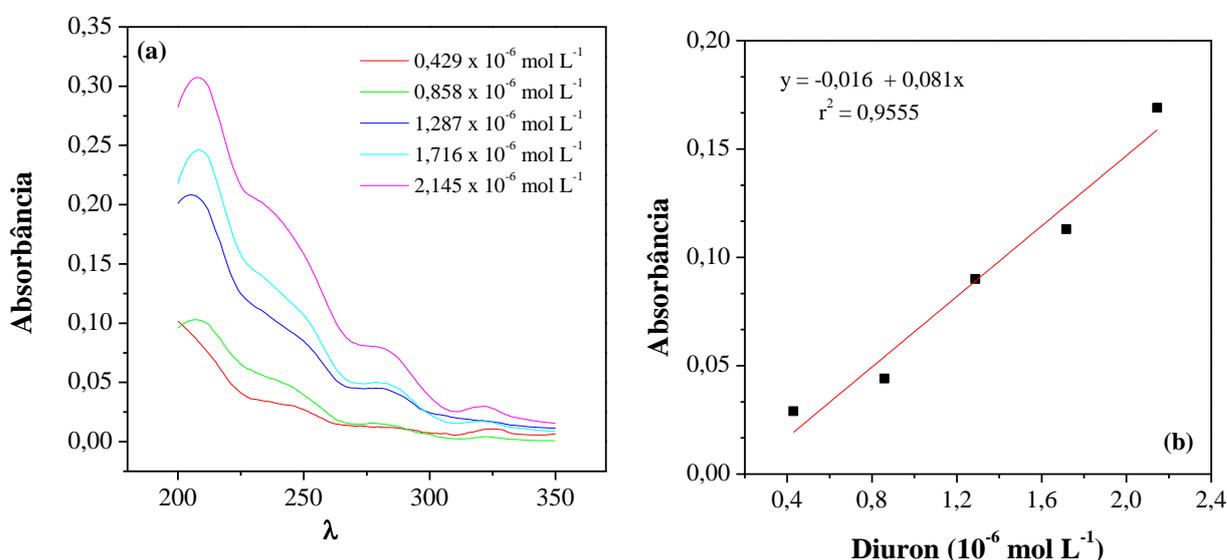
Portanto, os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) obtidos neste trabalho, com a técnica de pulso diferencial (DPV) e GCE-MWCNT de:  $1,96 \times 10^{-7}$  e  $6,53 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente, podem ser considerados satisfatórios quando comparados a outros estudos encontrados na literatura (Tabela 1). Assim, o eletrodo desenvolvido neste trabalho, pela simples deposição em camadas sucessivas (*casting*) de uma dispersão mais diluída de

MWCNT (GCE-MWCNT), apresentou LOD e LOQ inferior ou comparável aos observados na literatura para metodologias similares, utilizando a técnica de DPV.

#### 4.4 CURVA DE CALIBRAÇÃO UV-VIS.

Para efeito de comparação e constatação do Diuron na solução foi elaborada curva de calibração do Diuron por espectrofotometria em solução tampão Br (pH = 2,0) (Figura 23).

FIGURA 23- a) Espectro UV-Vis do Diuron nas concentrações  $0,429 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  a  $2,145 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  em tampão Br, pH = 2,0; b) Curva analítica referente ao espectro analisado.

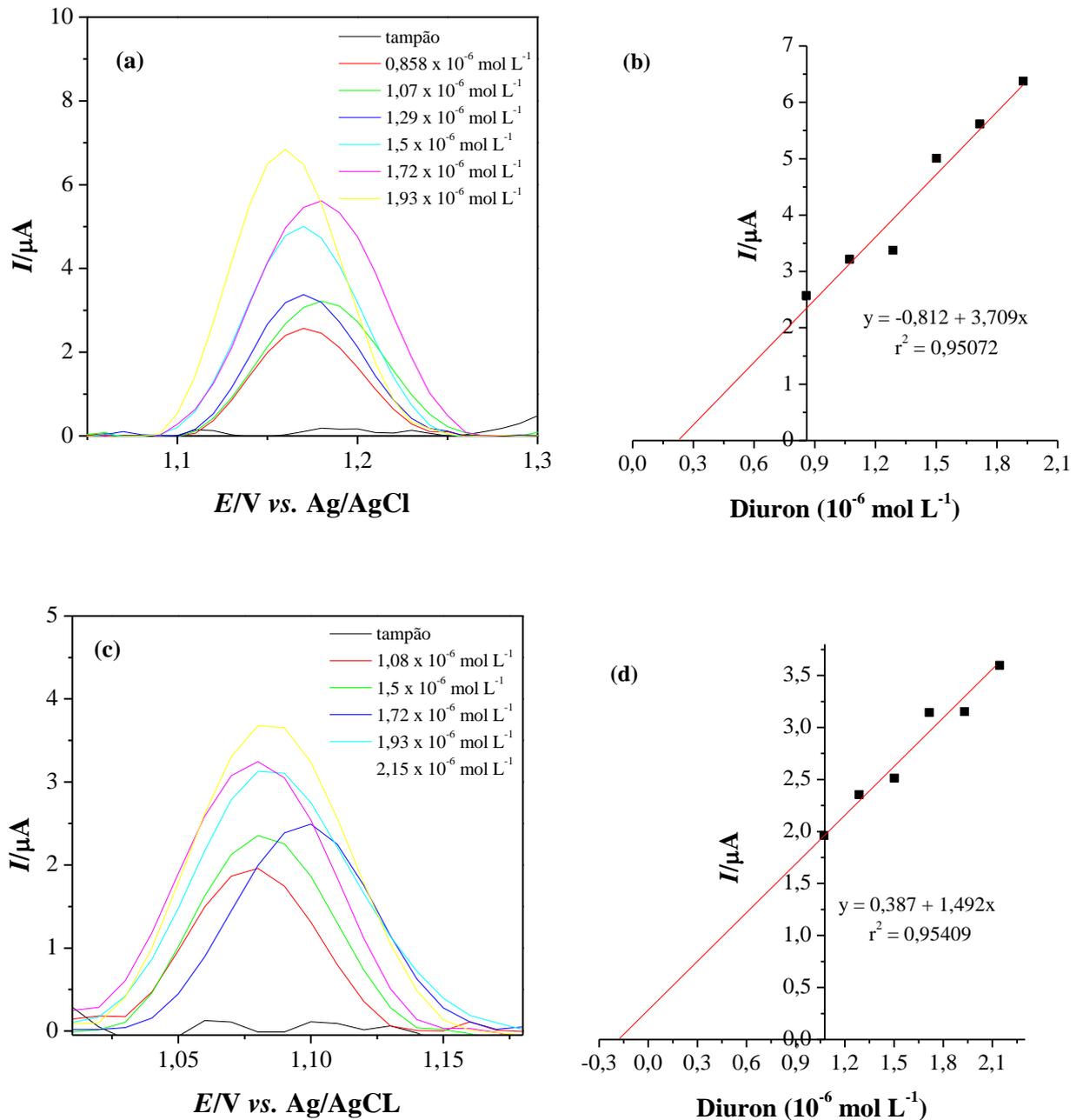


Através da Figura 23a é possível verificar o aumento da absorbância do Diuron - com espectro presente na região de 247 nm (GALINDO-HERNÁNDEZ et al., 2012; PIPI; AQUINO NETO; ANDRADE, 2013) -, com o aumento da aplicação de Diuron na amostra, sendo possível constatar a presença do pesticida na solução utilizada. A curva de calibração e equação da reta seguem na Figura 23b.

#### 4.5 ENSAIO DE RECUPERAÇÃO EM ÁGUA DO MAR.

A avaliação da aplicabilidade do método desenvolvido neste trabalho foi realizado por dois ensaios de recuperação do Diuron ( $0,858 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0725 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) em água do mar utilizando a técnica de DPV (Figuras 24).

FIGURA 24. Voltamogramas de pulso diferencial do ensaio de recuperação de Diuron em água do mar em a)  $0,858 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  a  $1,96 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ; b)  $1,0725 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  a  $2,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .  $a = 100 \text{ mV}$ ,  $v = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 10 \text{ mV}$ , eletrodo de trabalho de carbono vítreo modificado (GCE-MWCNT). Curva de recuperação do Diuron em água do mar nas concentrações c)  $0,858 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ; d)  $1,0725 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .



A Tabela 3 apresenta os resultados extraídos do ensaio de recuperação do Diuron em água do mar.

TABELA 3 – Porcentagem de recuperação do Diuron em amostra de água do mar.

	<b>Adicionado (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Recuperado (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>R(%)</b>
<b>T1</b>	8,58 x 10 <sup>-7</sup>	6,478 x 10 <sup>-7</sup>	76
<b>T2</b>	1,0725 x 10 <sup>-6</sup>	1,33 x 10 <sup>-6</sup>	124

De acordo com a análise dos dados da Tabela 3, foi observado que as porcentagens de recuperação (R%) para os dois testes realizados foram respectivamente de 76% e 124% estando, ambos dentro dos limites aceitáveis – de 70 a 130% - para validação do método analítico para pesticidas (ANVISA, 2017).

## 5. CONCLUSÕES

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada para investigar o processo de oxiredução do Diuron em eletrodo de carbono vítreo. Os voltamogramas mostraram a presença de um pico de oxidação no sentido de varredura anódica na região de potencial de 1,1 V. Também foi observado que o pico de redução correspondente foi muito pouco pronunciado, mostrando a característica do processo irreversível na oxidação do Diuron.

A CV também foi utilizada para avaliar a influência do pH do meio na eletroanálise do Diuron. Os resultados mostraram uma dependência do pH pelo deslocamento dos potenciais de pico. O valor de pH 2,0 foi escolhido para as análises quantitativas devido à maior intensidade da corrente de pico. Ainda nos ensaios de CV foram variados o parâmetro de velocidade de varredura com o objetivo de determinar a característica do processo de oxidação. Pela análise dos resultados foi observado que o processo é controlado por difusão e envolve 1 elétron e 1 próton, corroborando com os dados previamente observados na literatura.

Para a análise quantitativa do Diuron foram avaliadas as técnicas de voltametria de onda quadrada e voltametria de pulso diferencial. Os parâmetros de análise foram otimizados utilizando o eletrodo de carbono vítreo. Após a otimização dos parâmetros de análise para ambas as técnicas foi avaliado também a influência do número de camadas de MWCNT funcionalizados depositados sobre a superfície do MWCNT. Para ambas as técnicas foi observado que a quantidade de seis camadas de dispersão de MWCNT, gerou melhores respostas de corrente e diminuição do potencial de oxidação (efeito catalítico).

Após a otimização do número de camadas foram construídas curvas de calibração para a determinação do Diuron utilizando ambos eletrodos, não modificado (GCE) e o eletrodo modificado (CGE-MWCNT), e ambas as técnicas. Os resultados mostraram claramente a vantagem do aumento da sensibilidade do eletrodo modificado. Adicionalmente os resultados obtidos para ambas as técnicas foram comparados. Foi observado que a técnica de voltametria de pulso diferencial combinada à modificação do eletrodo apresentou maior sensibilidade e menores limites de detecção e quantificação em relação à técnica de voltametria de onda quadrada e com valores semelhante e/ou inferior aos existentes na literatura para métodos e modificações de eletrodo similares.

Finalmente, com o intuito de avaliar a aplicabilidade da metodologia desenvolvida utilizando o eletrodo modificado e voltametria de pulso diferencial na eletroanálise do Diuron,

foi realizado um estudo de recuperação em água do mar. Os resultados obtidos em dois ensaios de recuperação foram da ordem de 76 e 124%, estando dentro dos padrões preconizados pela ANVISA.

## 6. BIBLIOGRAFIA

ALEIXO, L. M. **Voltametria: Conceitos e Técnicas.** ALEIXO, L. M. **Voltametria: Conceitos e Técnicas.** Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2003. 40 p. Disponível em :<<http://chemkeys.com/br/>>. Acesso em: 14 de fev de 2016.

ANDREWS, R.; WEISENBERGER, M. Carbon nanotube polymer composites. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 8, n. 1, p. 31–37, 2004.

ANVISA (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA). Resolução da Diretoria Colegiada - **RDC N° 166**, de 24 de jul.de 2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. 2017. 2 p.

BALASUBRAMANIAN, K.; BURGHARD, M. Chemically Functionalized Carbon Nanotubes. **Small**, v. 1, n. 2, p. 180–192, 2005.

BALTES, H. (ED.). **Enabling technology for MEMS and nanodevices.** 1. reprint ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 439 p.

BATISTA-ANDRADEW, J. A.; CALDAS, S. S.; ARIAS, J. L. O.; CASTRO, I. B.; FILLMANN, G.; PRIMEL, E. G. Antifouling booster biocides in coastal waters of Panama: First appraisal in one of the busiest shipping zones. **Marine Pollution Bulletin**, v 112, p. 413-419. 2016.

BAUGHMAN, R. H. Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications. **Science**, v. 297, n. 5582, p. 787–792, 2 ago. 2002.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações.** Coimbra: Almedina, 1996. 471 p.

CABRAL, M. F. et al. Estudo do comportamento eletroquímico do herbicida ametrina utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 41-47, 2003.

COMISSÃO EUROPÉIA (CE). **Diretiva 2008/105/EC**, 16 de dez. de 2008. On environmental quality standards in the field of water policy. 2008. 348 p.

COMPTON, R. G.; BANKS, C. E. **Understanding Voltammetry.** 2. ed. Londres: Imperial College Press, 2011. 444p.

CORDEIRO, L. F. **Avaliação da toxicidade aguda de Irgarol 1051 e Diuron sobre o copépodo calanóide *Acartia tonsa*.** 2008. 31 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Ciências Biológicas) - Instituto de Biologia, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2008.

CRESSWELL, T.; RICHARDS, J.P.; GLEGG, G.A.; READMAN, J.W., 2006. The impact of legislation on the usage and environmental concentrations of Irgarol 1051 in UK coastal waters. **Mar. Pollut. Bull.** 52, 1169–1175.

DAFFORN, K. A.; LEWIS, J. A.; JOHNSTON, E. L. Antifouling strategies: History and regulation, ecological impacts and mitigation. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 3, p. 453–465, 2011.

DINIZ, L. G. R. et al. First Appraisal of Water Contamination by Antifouling Booster Biocide of 3<sup>rd</sup> Generation at Itaquí Harbor (São Luiz - Maranhão - Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 2, p. 380–388, 2014.

DOMINGUEZ, L. A. E. et al. The Influence of Salinity and Matrix Effect in the Determination of Antifouling Biocides in Estuarine Waters of Patos Lagoon (Southern Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n.7, p.1302–13102, 2014.

FERNANDEZ-CORI, R. et al. Nanostructured Sensors for Determination of 3-(3,4-Dichlorophenyl)-1,1-Dimethylurea Based in Molecularly Imprinted Polymers (MIPs) Deposited in Screen Printed Carbon Nanotubes. **ECS Transactions**, v. 66, n. 37, p. 33–41, 2015.

FERRER, I. et al. Pilot survey for determination of the antifouling agent Irgarol 1051 in enclosed seawater samples by a direct enzyme-linked immunosorbent assay and solid-phase extraction followed by liquid chromatography-diode array detection. **Environmental science & technology**, v. 31, n. 12, p. 3530–3535, 1997.

GALINDO-HERNÁNDEZ, F. et al. Structural modifications in Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub> mixed oxides as a function of Ce<sup>4+</sup> content and its effects in the mineralization of the herbicide diuron. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 243, p. 23–32, set. 2012.

GHOZATLOO, A.; YAZDANI, A.; SHARIATY-NIASSAR, M. Morphology Change and Structural Evaluation of Carbon Nanostructures. **International Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 13, n. 2, p. 97–104, 2017.

GIACOMAZZI, S.; COCHET, N. Environmental impact of diuron transformation: a review. **Chemosphere**, v. 56, n. 11, p. 1021–1032, set. 2004.

GOICOLEA, M. A.; GÓMEZ-CABALLERO, A.; BARRIO, R. J. New materials in electrochemical sensors for pesticides monitoring. In: Stoytcheva, Margarita (Ed.) et al. **Pesticides - Strategies for pesticides analysis**, Croácia: Intech, 2010, p. 333-358.

GOMES, M. A. F.; BARIZON, R. R. M. **Panorama da Contaminação Ambiental por Agrotóxicos e Nitrato de origem Agrícola no Brasil: Cenário 1992/2011**. Jaguariúna, SP: Embrapa Meio Ambiente, 2014. 35 p.

GONG, K. et al. Electrochemistry and eletroanalytical applications of carbon nanotubes: a review. **Analytical Sciences**, v.21, p.1383-1393, 2005.

GOODING, J. J. Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 15, p. 3049–3060, maio 2005.

GRASSI, V. **Polímeros molecularmente impressos (MIPs) como extratores em fase sólida em sistemas de análise de fluxo**. 2008. 202 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.

KATZ, E.; WILLNER, I. Biomolecule-Functionalized Carbon Nanotubes: Applications in Nanobioelectronics. **ChemPhysChem**, v. 5, p. 1084-1104, 2004.

KHAN, W.; SHARMA, R.; SAINI, P. Carbon Nanotube-Based Polymer Composites: Synthesis, Properties and Applications. In: BERBER, M. R.; HAFEZ, I. H. (Eds.). **Carbon Nanotubes - Current Progress of their Polymer Composites**. [s.l.] InTech, 2016.

KONSTANTINOU, I. K. (ED.). **Antifouling Paint Biocides**. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2006. 266 p.

KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A. Worldwide occurrence and effects of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment: a review. **Environment International**, v. 30, n. 2, p. 235–248, 2004.

KOUNAVES, S. P. **Voltammetric Techniques: Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**. Upper Saddle River – NJ: A. Settle (Ed.) Prentice Hall PTR, 1997. 709-725 p.

LAWRENCE, N. S.; DEO, R. .; WANG, J. Comparison of the electrochemical reactivity of electrodes modified with carbon nanotubes from different sources. **Electroanalysis**, v. 17, n. 1, p. 65–72, 2005.

LIU, G. et al. Sensitive electrochemical detection of enzymatically generated thiocholine at carbon nanotube modified glassy carbon electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 11, p. 1163–1169, 2005.

LOPES, I. C. **Carboxylated  $\beta$ -Cyclodextrin-reduced Graphene Oxide for the Voltammetric Determination of Diuron Herbicide**. In: 16th Topical meeting of the international society of electrochemistry. Angra dos Reis, Brazil, 2015.

MACOUNOVA, K. et al. Ultrasound-assisted anodic oxidation of diuron. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 457, n. 1-2, p. 141–147, 1998.

MANI, V. et al. High-performance electrochemical amperometric sensors for the sensitive determination of phenyl urea herbicides diuron and fenuron. **Ionics**, v. 21, n. 9, p. 2675–2683, 2015.

MORAES, F. C. et al. The electrochemical effect of acid functionalisation of carbon nanotubes to be used in sensors development. **Research Gate**, v. 605, n. 3-4, p. 435–440, 2011.

MOSCH, H. L. K. S. et al. Specific Surface versus Electrochemically Active Area of the Carbon/Polypyrrole Capacitor: Correlation of Ion Dynamics Studied by an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance with BET Surface. **Langmuir**, v. 32, n. 18, p. 4440–4449, 2016.

MUGADZA, T.; NYOKONG, T. Electrocatalytic oxidation of amitrole and diuron on iron(II) tetraaminophthalocyanine-single walled carbon nanotube dendrimer. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 8, p. 2606–2613, 2010a.

MUGADZA, T.; NYOKONG, T. Facile electrocatalytic oxidation of diuron on polymerized nickel hydroxo tetraamino-phthalocyanine modified glassy carbon electrodes. **Talanta**, v. 81, n. 4-5, p. 1373–1379, 2010b.

MUGADZA, T.; NYOKONG, T. Electrochemical, microscopic and spectroscopic characterization of benzene diamine functionalized single walled carbon nanotube-cobalt (II) tetracarboxy-phthalocyanine conjugates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 354, n. 2, p. 437–447, fev. 2011.

NIČ, M. et al. (EDS.). **IUPAC Compendium of Chemical Terminology: Gold Book**. 2.1.0. ed. Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2009.

OKAMURA, H. et al. Antifouling herbicides in the coastal waters of western Japan. **Marine Pollution Bulletin**, v. 47, n. 1-6, p. 59–67, 2003.

OSTERYOUNG, J. G.; OSTERYOUNG, R. A. Square wave voltametry. **Analytical Chemistry**, v. 57, n. 1, p. 101–110, 1985.

PACHECO, L. C. M. **Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a determinação de resíduos de pesticidas em amostras de alimentos e de águas naturais**. 2010. 172 f. Tese de Doutorado - Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

PACHECO, W. F. **Desenvolvimento e comparação de métodos voltamétricos para a determinação de ciclofenil e primaquina em medicamentos e em urina**. 2004. 111 f. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

PACHECO, W. F. et al. Voltammetry: A Brief Review About Concepts. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.

PALAZZO, F.; CODOGNOTO, L.; SIMÕES, F. R. Electrodes Based on Functionalized Carbon Nanotubes as Sensors to Determine Fenitrothion in Apple Tea Samples. **Sensor Letters**, v. 11, n. 12, p. 2310–2314, 2013.

PIPI, A. R. F.; AQUINO NETO, S.; ANDRADE, A. R. D. Electrochemical Degradation of Diuron in Chloride Medium using DSA<sup>®</sup> Based Anodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2013.

PUMERA, M.; SASAKI, T.; IWAI, H. Relationship between Carbon Nanotube Structure and Electrochemical Behavior: Heterogeneous Electron Transfer at Electrochemically Activated Carbon Nanotubes. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 3, n. 12, p. 2046–2055, 2008.

PUNBUSAYAKUL, N. Carbon nanotubes architectures in electroanalysis. **Procedia Engineering**, v. 32, p. 683–689, 2012.

QUINTINO, M. DO S. M. **Desenvolvimento de sensores eletroquímicos associados a batch injection analysis (BIA) para aplicações analíticas**. 2003. 117 f. Tese de Doutorado – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

RIZZARDI, M. A.; VARGAS, L.; ROMAN, E. S.; KISSMAN, K. Aspectos gerais do controle de plantas. In: VARGAS, L.; ROMAN, E. S. **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2004. p. 105-144. ROQUE, 2000

SALVESTRINI, S.; CERBO, P. D.; CAPASSO, S. Kinetics of the chemical degradation of diuron. **Chemosphere**, v. 48, p. 69–73, 2002.

SCHOLZ, F. et al. (EDS.). **Electroanalytical Methods**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006. 999p.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 838 p.

SOARES, G. B. **Desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para a determinação do diuron e ametrina e estudo de sorção em solos sob mata e cana de açúcar**. 2009. 170 p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

SOUZA, D. DE; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 81–89, 2003.

THOMAS, F.; HENZE, G. **Introduction to Voltammetric Analysis: Theory and Practice**. Melbourne: CSIRO Pub., 2001. 252 p.

THOMAS, K. V.; BLAKE, S. J.; WALDOCK, M. J. Antifouling Paint Booster Biocide Contamination in UK Marine Sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 9, p. 739–745, 2000.

TORNERO, V.; HANKE, G. Chemical contaminants entering the marine environment from sea-based sources: A review with a focus on European seas. **Marine Pollution Bulletin**, v. 112, n. 1-2, p. 17–38, 2016.

TU, Y. et al. Carbon Nanotubes Based Nanoelectrode Arrays: Fabrication, Evaluation, and Application in Voltammetric Analysis. **Electroanalysis**, v. 17, n. 1, p. 79–84, 2005.

VAZ, C. M. P. et al. Electroanalytical Determination of the Herbicide Atrazine in Natural Waters. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 62, p. 85-76, 1996

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 2. ed. New Jersey: Wiley-VCH, 2000. 272 p.

WANG, J. Carbon-Nanotube Based Electrochemical Biosensors: A Review. **Electroanalysis**, v. 17, n. 1, p. 7–14, 2005.

WHOI (Woods Hole Oceanographic Institution). 1952. **Marine Fouling and its Prevention**. Annapolis, Maryland: United States Naval Institute, 1952.

WONG, A. et al. Development of an electrochemical sensor modified with mwcnt-cooh and mip for detection of diuron. **Electrochimica Acta**, v. 182, p. 122–130, 2015.

WONG, A.; DE VASCONCELOS LANZA, M. R.; SOTOMAYOR, M. D. P. T. Sensor for diuron quantitation based on the P450 biomimetic catalyst nickel(II) 1,4,8,11,15,18,22,25-octabutoxy-29H,31H-phthalocyanine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 690, p. 83–88, 2013.

YAO, C.; WEI, B.; TONG, Y. Carbon Nanotubes Supported Conducting Polymer Electrode for Supercapacitor. In: BERBER, M. R.; HAFEZ, I. H. (Eds.). . **Carbon Nanotubes - Current Progress of their Polymer Composites**. [s.l.] InTech, 2016.

YEBRA, D. M.; KIIL, S.; DAM-JOHANSEN, K. Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 50, n. 2, p. 75–104, 2004.

ZARBIN, A. J. Química de (nano) materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469, 2007.

ZHAO, Q.; GAN, Z.; ZHUANG, Q. Electrochemical Sensors Based on Carbon Nanotubes. **Electroanalysis**, v. 14, n. 23, p. 1609–1613, 2002.