

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL

CYBELLE CHRISTINE CARDOSO DE MORAES BARBOSA

USO DE ZEÓLITAS COMO MODIFICADOR DE ELETRODOS DE PASTA DE  
CARBONO E SUA APLICAÇÃO PARA A DETECÇÃO DE CARBENDAZIM

VOLTA REDONDA  
2024

CYBELLE CHRISTINE CARDOSO DE MORAES BARBOSA

USO DE ZEÓLITAS COMO MODIFICADOR DE ELETRODOS DE PASTA DE  
CARBONO E SUA APLICAÇÃO PARA A DETECÇÃO DE CARBENDAZIM

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade Federal Fluminense como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Mendelssolm Kister de Pietre  
Co-Orientador: Prof. Dr. Eivelton Alves Ferreira

Volta Redonda, RJ  
2024

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM Gerada  
com informações fornecidas pelo autor

B238u Barbosa, Cybelle Christine Cardoso de Moraes  
Uso de zeólitas como modificador de eletrodos de pasta de  
carbono e sua aplicação para a detecção de carbendazim /  
Cybelle Christine Cardoso de Moraes Barbosa. - 2024.  
107 f.: il.

Orientador: Mendelssolm Kister de Pietre.

Coorientador: Elivelton Alves Ferreira.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,  
Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta  
Redonda, Volta Redonda, 2024.

1. Faujasita. 2. Voltametria. 3. Poluição. 4. Sensor  
eletroquímico. 5. Produção intelectual. I. Pietre,  
Mendelssolm Kister de, orientador. II. Ferreira, Elivelton  
Alves, coorientador. III. Universidade Federal Fluminense.  
Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta  
Redonda. IV. Título.

CDD - XXX

Bibliotecário responsável: Debora do Nascimento - CRB7/6368

CYBELLE CHRISTINE CARDOSO DE MORAES BARBOSA

USO DE ZEÓLITAS COMO MODIFICADOR DE ELETRODOS DE PASTA DE  
CARBONO E SUA APLICAÇÃO PARA A DETECÇÃO DE CARBENDAZIM

Dissertação de mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia  
Ambiental da Universidade Federal  
Fluminense como parte dos requisitos  
necessários à obtenção do título de Mestre  
em Tecnologia Ambiental.

Aprovada em: 12 de março de 2024

BANCA EXAMINADORA

Mendelssolm Kister de  
Pietre:08720063792

 Assinad  
Kister de Pietre:08720  
Dados: 2024.05.17 08:27:04 -03'00'

---

Prof. Dr. Mendelssolm Kister de Pietre  
Universidade Federal Fluminense

---

Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas  
Universidade Federal do Espírito Santo

Documento assinado digitalmente  
 GILMAR CLEMENTE SILVA  
Data: 21/05/2024 14:46:35 -0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Gilmar Clemente Silva  
Universidade Federal Fluminense



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

**PROTOCOLO DE ASSINATURA**



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por  
MARCOS BENEDITO JOSE GERALDO DE FREITAS - SIAPE 1304876  
Departamento de Química - DQ/CCE  
Em 21/05/2024 às 18:53

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:  
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/927770?tipoArquivo=O>

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pela sua presença em minha vida, e por me dar força para ultrapassar todos os obstáculos encontrados ao longo da realização deste trabalho.

Ao meu marido e companheiro, Marcos Paulo, pelo seu valioso e incansável apoio que foi definitivo em todos os momentos deste trabalho.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Mendelssolm Kister de Pietre e Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira pela orientação valiosa e por terem acreditado neste trabalho e terem me ajudado a realizar um sonho.

Aos meus Pais, Regina Célia Ramos Cardoso e Antônio Braz de Moraes Barbosa Neto, por todo o apoio, força e amor. Sem vocês nada disso seria possível.

Aos meus irmãos, Isabelle Christine e Antônio Braz, pela amizade e cumplicidade.

Aos meus avós, Christovão Baeta (*Im memoriam*), Vera Lúcia, Maria José (*Im memoriam*) e Dulcino Cardoso, que mesmo distantes se fizeram presentes em minha vida.

À Prof.<sup>a</sup> Dra. Adriana Evaristo de Carvalho, por todo apoio prestado a este trabalho, que mesmo à distância, foram essenciais.

Ao Prof. Dr. Gilmar Clemente Silva, que cedeu gentilmente às instalações e equipamentos do laboratório de pesquisa para que fosse possível a execução experimental deste trabalho.

A todos os professores, que em algum momento participaram da minha formação acadêmica e contribuíram de alguma forma para que eu chegasse até aqui;

À CAPES, pela bolsa de estudos concedida.

## RESUMO

O carbendazim (CBZ) tem gerado atenção significativa devido aos potenciais danos à saúde humana e ao meio ambiente, sendo assim desenvolvimento de métodos analíticos simples, rápidos e precisos se fazem necessários. Este trabalho propõe o desenvolvimento de um novo sensor modificado com zeólitas para detecção e quantificação de carbendazim em amostras de águas superficiais. Foram utilizadas zeólitas faujasita (Fau) e faujasita funcionalizada com brometo de cetiltrimetilamônio (Fau-CTAB) como modificadores de eletrodos de pasta de carbono. A síntese das zeólitas utilizadas foram confirmadas por meio de caracterizações Físico-químicas. Verificou-se após a funcionalização que os dois materiais possuíam características distintas. Os eletrodos foram caracterizados eletroquimicamente usando voltametria cíclica (CV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Através da CV foi calculada a área eletroquímica, obtendo resultados de  $0,129 \text{ cm}^2$  e  $0,620 \text{ cm}^2$  para os eletrodos CPE/Fau e CPE/Fau-CTAB, respectivamente. Demonstrando um aumento da área superficial dos eletrodos ao se aplicar zeólitas como modificadores. A EIS confirmou esses resultados demonstrando que o eletrodo CPE/Fau-CTAB possuía valores de impedância mais baixos. Esses resultados confirmam propriedades eletrocatalíticas das zeólitas testadas variáveis quando incorporada à pasta de carbono. Utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial, o eletrodo CPE/Fau-CTAB foi aplicado na detecção de carbendazim em solução tampão Britton-Robinson (BR). As correntes de pico de CBZ exibiram concentração linear nas faixas de  $0,05$  a  $0,35 \mu\text{mol L}^{-1}$  e de  $0,35$  a  $3,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ , os limites de detecção e quantificação calculados foram de  $0,0124 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $0,0377 \mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente. A precisão do método desenvolvido mostrou resultados satisfatórios de repetibilidade e reprodutibilidade. O sensor foi aplicado com sucesso para a determinação de CBZ em amostra de água superficial do Rio Paraíba do Sul. As taxas de recuperação situaram-se na faixa de  $98,91 - 103,61\%$ , indicando que o método é aplicável para quantificar CBZ em águas superficiais. O método proposto provou ser ecologicamente correto conforme avaliado pela Eco-escala analítica e o índice complementar de procedimento analítico verde.

**Palavras-chave:** faujasita, voltametria, poluição, sensor eletroquímico.

## ABSTRACT

Carbendazim (CBZ) has garnered significant attention due to potential risks to human health and the environment, thus necessitating the development of simple, rapid, and accurate analytical methods. This study proposes the development of a novel sensor modified with zeolites for the detection and quantification of carbendazim in surface water samples. Faujasite zeolites (Fau) and faujasite functionalized with cetyltrimethylammonium bromide (Fau-CTAB) were used as modifiers for carbon paste electrodes. The synthesis of the zeolites was confirmed through physicochemical characterizations. It was found that after functionalization, the two materials had distinct characteristics. The electrodes were electrochemically characterized using cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Applying CV, the electrochemical area was calculated, yielding results of 0.129 cm<sup>2</sup> and 0.620 cm<sup>2</sup> for the CPE/Fau and CPE/Fau-CTAB electrodes, respectively, indicating an increase in the electrodes' surface area when zeolites were applied as modifiers. EIS results confirmed these findings, showing that the CPE/Fau-CTAB electrode had lower impedance values. These results confirm the electrocatalytic properties of the tested zeolites when incorporated into carbon paste. Using the technique of differential pulse voltammetry, the CPE/Fau-CTAB electrode was applied in the detection of carbendazim in Britton-Robinson buffer solution. CBZ peak currents exhibited linear concentration ranges of 0.05 to 0.35  $\mu\text{mol L}^{-1}$  and 0.35 to 3.00  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , with calculated detection and quantification limits of 0.0124  $\mu\text{mol L}^{-1}$  and 0.0377  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , respectively. The developed method showed satisfactory results of repeatability and reproducibility. The sensor was successfully applied for the determination of CBZ in surface water samples from the Paraíba do Sul River, with recovery rates ranging from 98.91% to 103.61%, indicating the method's applicability for quantifying CBZ in surface waters. The proposed method proved to be environmentally friendly, as evaluated by two matrices: the Analytical Eco-Scale and the Green Analytical Procedure Index.

**Keywords:** Faujasite, voltammetry, pollution, electrochemical sensor.

## ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1:</b> Estrutura metil-2-benzimidazol-carbamato ou CBZ .....	17
<b>Figura 2:</b> Possível reação de oxidação CBZ.....	18
<b>Figura 3:</b> Construção simplificada da estrutura de zeólitas faujasita .....	21
<b>Figura 4:</b> Estrutura do íon CTA <sup>+</sup> .....	23
<b>Figura 5:</b> Representação esquemática de uma célula eletroquímica .....	27
<b>Figura 6:</b> O modelo de Bockris et al. da dupla camada demonstrando a disposição de íons e moléculas de solvente; onde ^ representa uma molécula de água. ....	28
<b>Figura 7:</b> Voltamogramas cíclico de um sistema reversível (a), irreversível (b) e quase-reversível (c) com a representação dos picos importantes .....	30
<b>Figura 8:</b> Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial .....	34
<b>Figura 9:</b> Representação de Nyquist para um elemento de Warburg onde em baixas frequências há o predomínio do efeito fusional (A), Representação do circuito de Randles (B).....	38
<b>Figura 10:</b> Pictograma da metodologia GAPI Complexo .....	42
<b>Figura 11:</b> Fluxograma simplificado da síntese da zeólita Fau. ....	47
<b>Figura 12:</b> Esquema simplificado da funcionalização da zeólita Fau com CTAB.....	48
<b>Figura 13:</b> Imagem ilustrativa de um CPE .....	49
<b>Figura 14:</b> Difratoograma de raios-X da zeólita Faujasita (Fau) e Faujasita funcionalizada com CTAB (Fau-CTAB ). ....	54
<b>Figura 15:</b> Diagrama esquemático das configurações CTAB em dupla camada na superfície da zeólita .....	55
<b>Figura 16:</b> Espectros de infravermelho das zeólitas Fau e FAU-CTAB em diferentes regiões (A) e (B).....	56
<b>Figura 17:</b> Derivada de perda de massa sob atmosfera de O <sub>2</sub> (A) e análise termogravimétrica (B) das amostras Fau e FAU-CTAB .....	58
<b>Figura 18:</b> O efeito da massa de zeólita aplicado (A) CPE modificado com Fau onde (a) 8%, (b)4% e (c) 2% de zeólita e (B) CPE modificado com FAU-CTAB onde (a) 4%, (b)	

2% e (c) 1% de zeólita. Voltamogramas cíclicos obtidos em 100 $\mu$ mol de CBZ, com solução tampão fosfato pH 4. Velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>..... 59

**Figura 19:** (A-C) Voltamogramas cíclicos dos eletrodos modificados em solução aquosa de [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> (100mmol.L<sup>-1</sup>) em KCl (1,00 mol.L<sup>-1</sup>) em velocidades de varredura entre 10 a 300 mV.s<sup>-1</sup>. (D-E) Relação de ( $v^{1/2}$ ) vs ( $I_p$ )..... 62

**Figura 20:** (A) Espectros EIS e circuito equivalente de Randles e (B) Ampliação do Espectros EIS. Nas condições experimentais K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] e [KCl]. Eletrodos de trabalho: CPE, CPE/Fau e CPE/Fau-CTAB ..... 66

**Figura 21:** Voltamogramas cíclicos de (A) CPE/FAU-CTAB , CPE e CPE/Fau (B) Ampliação dos VC para os eletrodos CPE e CPE/Fau apresentados na figura A; obtidos em 100 $\mu$ mol de CBZ, com solução tampão fosfato pH 4. Velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>..... 68

**Figura 22:** Voltamogramas cíclicos de (a) CPE modificado com apenas CTAB (b) CPE/FAU-CTAB na ausência de CBZ e (c) CPE/FAU-CTAB na presença de 100 $\mu$ mol de CBZ. Tendo como eletrodo de suporte solução tampão fosfato pH 7 e velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>..... 70

**Figura 23:** (A) Voltamogramas de pulso diferencial avaliando diferentes pH do meio sendo (a) pH 4 (b) pH 5 (c) p 6 (d) pH 7 (e) pH 8. (B) Variação do sinal analítico para os eletrodos CPE/Fau-CTAB na detecção de 50 $\mu$ mol L<sup>-1</sup> de CBZ..... 71

**Figura 24:**Gráfico de distribuição de espécies do CBZ variando o pH..... 72

**Figura 25:** Voltamograma de pulso diferencial empregando o eletrodo modificado para o estudo de tempo de pré-concentração de 0 a 450 s..... 73

**Figura 26:** (A) Voltamogramas obtidos pela DPV e (B) apresentação dos valores de I<sub>pa</sub> obtidos pela variação da amplitude de pulso em intervalos de 10 a 50 mV. Eletrólito de suporte solução tampão BR pH 6, na presença de 5 $\mu$ mol de CBZ..... 74

**Figura 27:** (A) Voltamogramas obtidos pela DPV e (B) apresentação dos valores de I<sub>pa</sub> obtidos pela variação do tempo de pulso em intervalos de 50 a 90 ms. Eletrólito de suporte solução tampão BR pH 6, na presença de 5 $\mu$ mol de CBZ, com tempo de acumulação de 150s..... 75

**Figura 28:** (A) Voltamogramas obtidos pela DPV e (B) apresentação dos valores de I<sub>pa</sub> obtidos pela variação do periodo de pulso em intervalos de 50 a 90 ms. Eletrólito de suporte solução tampão BR pH 6, na presença de 5 $\mu$ mol de CBZ, com tempo de acumulação de 150s..... 76

**Figura 29:** Comparativo do sinal-resposta dos eletrodos CPE/Fau-CTAB (antes e depois das condições otimizadas) 5,0  $\mu$ mol L<sup>-1</sup> do CBZ. .... 77

<b>Figura 30:</b> Leituras de DPV (A) e curva analítica (B) para diferentes concentrações de CBZ utilizando o eletrodo CPE/Fau-CTAB, nas condições otimizadas .....	78
<b>Figura 31:</b> (A) voltamogramas DPV para a determinação de CBZ em águas superficiais em concentrações de 0,5 a 3,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ . (B) curva de adição padrão de CBZ nas condições otimizadas .....	83
<b>Figura 32:</b> (A) a avaliação do nosso método proposto e (B) uma ilustração da matriz do GAPI complexo. ....	85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Testes diagnósticos por VC para sistemas reversíveis, irreversíveis e quase reversíveis. (Brett E Brett, 2002; Plecher et al., 2002).....	33
Tabela 2: Regras e critérios analíticos da Eco-escala para avaliação do método analítico (Kowtharapu et al., 2023).....	41
Tabela 3: Regras e critérios do GAPI para avaliação do método analítico (Płotka-Wasyłka e Wojnowski, 2021).....	43
Tabela 4: Regras e critérios GAPI Complexo para avaliação do método analítico .....	44
Tabela 5: Componentes da química verde que trazem resultado na economia do processo	44
Tabela 6: Percentagem do agente modificador para o preparo dos eletrodos de trabalho modificados: .....	49
Tabela 7: Condições avaliadas para detecção do CBZ.....	50
Tabela 8: Resultados encontrados para os valores de $\Delta E_p$ .....	63
Tabela 9: Resultados encontrados para os valores de $I_{pa}/I_{pc}$ .....	64
Tabela 10: Medidas EIS obtidas para CPE, CPE/Fau e CPE/Fau-CTAB .....	66
Tabela 11: Parâmetros otimizados para detecção do CBZ.....	76
Tabela 12: Comparação da eficiência de alguns eletrodos modificados para detecção de CBZ .....	80
Tabela 13: Estudo de repetibilidade do eletrodo CPE/Fau-CTAB em condições otimizadas na presença de $1\mu\text{mol}$ de CBZ ( $n = 10$ ).....	81
Tabela 14: Estudo de reprodutibilidade do CPE/Fau-CTAB em condições otimizadas na presença de $1\mu\text{mol}$ de CBZ ( $n = 6$ ) .....	81
Tabela 15: Eco-Escala analítica do método proposto.....	84

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- $v^{1/2}$  - Velocidade de Varredura
- CBZ – Carbendazim
- $C_{dl}$  - Capacitância Da Dupla Camada
- CPE - Eletrodo De Pasta De Carbono
- CPE/Fau - Eletrodo De Pasta De Carbono Modificado Com Zeólita Faujasita
- CPE/FAU-CTAB - Eletrodo De Pasta De Carbono Modificado com Fau Funcionalizada com CTAB
- CTAB - Brometo De Cetiltrimetilamônio
- CV - Voltametria Cíclica
- DPV - Voltametria de Pulso Diferencial
- DRX - Difractogramas de Raios-X
- EIS - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
- $E_{p/2}$  - Potencial de Meia Onda
- $E_{pa}$  - Potencial de Pico Anódico
- $E_{pc}$  - Potencial De Pico Catódico
- Fau - Zeólita Faujasita
- Fau-CTAB - Zeólita Faujasita Funcionalizada Com CTAB
- FRX - Fluorescência De Raios-X
- FTIR - Espectroscopia No Infravermelho Com Transformada De Fourier
- GAPI - Procedimento Analítico Verde
- $I_{pa}$  - Corrente De Pico Anódica
- $I_{pc}$  - Corrente De Pico Catódica
- LD - Limite De Detecção
- LQ - Limite De Quantificação
- LTA – Zeólita Linde Tipo A
- MOR – Zeolita Mordenita
- MFI - Zeolita Mordenita com Estrutura Invertida
- $R_{ct}$  - Resistência De Transferência De Carga

$\Delta E_p$  - Variação Nos Potenciais de pico

$R_s$  - Resistência Ôhmica

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	13
2. OBJETIVOS .....	15
2.1. GERAIS .....	15
2.2. ESPECÍFICOS .....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	16
3.1. CARBENDAZIM .....	16
3.1.1. O Rio Paraíba do Sul .....	19
3.2. ZEÓLITAS: APLICAÇÕES E CARACTERÍSTICAS .....	20
3.2.1. Zeólita Faujasita (FAU) .....	22
3.3. ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO MODIFICADOS POR ZEÓLITAS .....	24
3.4. TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS .....	27
3.4.1. Voltametria Cíclica .....	29
3.4.2. Voltametria de Pulso diferencial .....	33
3.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA .....	35
3.6. AVALIAÇÃO VERDE .....	39
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	45
4.1. PREPARO DAS SOLUÇÕES .....	45
4.2. INSTRUMENTAÇÃO E MATERIAIS .....	45
4.3. AS AMOSTRAS .....	46
4.4. SÍNTESE DA ZEÓLITA FAUJASITA .....	46
4.4.1. Funcionalização da faujasita .....	47
4.5. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA .....	48
4.6. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS .....	49
4.6.1. Preparo dos eletrodos de pasta de carbono modificados .....	49
4.7. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS .....	50
4.8. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS .....	50
4.9. CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA .....	51
4.10. PARÂMETROS DE DESEMPENHO DO MÉTODO ANALÍTICO DESENVOLVIDO .....	51
4.11. APLICAÇÃO DAS MÉTRICAS DE AVALIAÇÃO VERDE .....	53
5. RESULTADOS .....	53
5.1. CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA .....	53
5.2. INFLUÊNCIA DO MODIFICADOR NA RESPOSTA ELETROQUÍMICA DO CBZ59 .....	53
5.3. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS ELETRODOS EM SOLUÇÃO DE FERRI/FERRO .....	61
5.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA .....	65
5.5. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO CBZ .....	67
5.5.1. Comportamento eletroquímico do CPE/Fau-CTAB .....	69
5.6. OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS DE DPV .....	70
5.6.1. Comportamento do carbendazim variando o pH .....	71
5.6.2. Tempo de acumulação .....	72
5.6.3. Otimização da influência da técnica .....	73

5.7. SENSIBILIDADE .....	77
5.8. PRECISÃO .....	80
5.9. EXATIDÃO DO MÉTODO .....	82
5.10. AVALIAÇÃO VERDE .....	83
5.10.1. Pontuação da Eco-Escala Analítica.....	83
5.10.2. Índice Complementar de Procedimento Analítico Verde (Complex-GAPI) .	85
6. CONCLUSÃO .....	86
7. REFERÊNCIAS.....	87

## 1. INTRODUÇÃO

A poluição ambiental por pesticidas é uma das grandes preocupações dos cientistas, devido ao seu amplo uso são detectados em vários ambientes (Yang et al., 2021). O uso excessivo e frequente dessas substâncias causa danos imprevisíveis ao ambiente ecológico, ao contaminar a água, o solo e o ar, devido à sua persistente bioacumulação (Tran et al., 2023). A poluição por pesticidas afeta a região onde esses produtos químicos são aplicados, provocando efeitos à biota de ecossistemas aquáticos que cercam as terras cultivadas. Tais substâncias estão incluídas no grupo de estressores ambientais, por provocarem uma crise na biodiversidade nas águas superficiais. Uma grande preocupação acerca dessas substâncias são os efeitos que eles podem provocar na biota, efeitos esses que geralmente são desconhecidos (Iturburu et al., 2019).

Dentre os pesticidas, os fungicidas são amplamente aplicados na agricultura, silvicultura e outras indústrias para impedir a proliferação de fungos. Um fungicida comum na agricultura brasileira é o carbendazim (CBZ) ou metil 2-benzimidazolcarbamato (Yang et al., 2021). Esse composto é utilizado em vários setores da indústria alimentícia por se altamente eficaz e possuir um custo de aplicação relativamente baixo (Zhou et al., 2023). Muitas questões têm sido levantadas sobre a contaminação ambiental como resultado do uso excessivo do CBZ pois sua persistência em comestíveis fornece uma rota direta para a exposição humana (Suresh et al., 2021).

O CBZ é uma substância persistente em solo e água, assim é frequentemente encontrado como poluente ambiental. Devido ao aumento das concentrações de CBZ em águas superficiais, aumentam as preocupações sobre os seus riscos (Souza et al., 2020). Os resíduos de CBZ podem alterar a composição biológica e a taxa de produção dos ecossistemas aquáticos e ameaçar a biossegurança desses ambientes. Se tratando da saúde humana, este tem sido reconhecido como um possível carcinógeno e provocar distúrbios endócrinos. Por ser prejudicial ao meio ambiente e aos seres humanos, a utilização de CBZ em frutas e vegetais foi proibida em muitos países ou regiões (Zhou et al., 2023). Assim, detecção precisa e confiável de CBZ é necessária para a segurança da saúde humana e do meio ambiente.

Muitas técnicas analíticas são aplicadas para desenvolver métodos para análise de resíduos de pesticidas, dentre elas se encontram cromatografia líquida de alta eficiência, eletroforese capilar, espectroscopia de fluorescência, cromatografia gasosa e cromatografia líquida de alta eficiência (Kasaeinasab et al., 2023; Tran et al., 2023). Várias são as limitações dessas técnicas incluindo faixa de medição estreita, limites de detecção baixos e alto consumo de tempo (Khasanah et al., 2023), além de precisarem de etapas complexas de purificação da amostra e operador qualificado para a realização da análise (Liao et al., 2019). Já as técnicas cromatográficas utilizam solventes orgânicos tóxicos nas etapas de purificação, sofrem com logo tempo de análise e requerem equipamentos de alto custo (Santana et al., 2019).

Tendo isso em vista, o uso de técnicas eletroanalíticas para a quantificação de CBZ tem recebido bastante atenção devido a sua sensibilidade, simplicidade, baixo custo (Özcan; Hamid; Özcan, 2021), e seletividade (Suresh et al., 2021), além de serem análises rápidas, que não exigem um pré tratamento das amostras (Al-Nami et al., 2023; Alsuhaimei et al., 2023) e são consideradas ecologicamente corretas (Kemmegne-Mbouguen; Tchoumi, 2023). Dentre as técnicas eletroanalíticas estão aquelas que utilizam eletrodos de pasta de carbono (CPEs) para detecção do analito alvo. Suas principais vantagens se encontram no baixo custo de produção e na facilidade de modificação do eletrodo com a introdução de diferentes compostos. Dessa forma é possível melhorar as propriedades eletroquímicas das análises (Ismail et al., 2016). A seletividade dos eletrodos à base de carbono pode ser aprimorada através de modificação criteriosa da superfície do eletrodo com mediadores redox (Kumar et al., 2021)

Diversos métodos estão sendo desenvolvidos para melhorar a seletividade e sensibilidade de sensores incluindo o uso aditivos e a adição de materiais porosos, particularmente as zeólitas (Kadja et al., 2022). A aplicação de zeólitas como modificadores dos CPE está sendo muito estudada nos últimos anos (Kemmegne-Mbouguen; Tchoumi, 2023; Khasanah et al., 2023; Brycht et al., 2018; Maximiano et al., 2016). Eletrodos de pasta de carbono modificados com zeólitas (ZMCPE) apresentam excelentes características eletroquímicas devido a estrutura 3D altamente porosa e ordenada das zeólitas, garantindo melhor acessibilidade do composto aos sítios de ligação e processos de transferência de massa mais rápidos, em relação aos materiais não

ordenados. Tal característica é capaz de aumentar a sensibilidade na análise eletroquímica. Outra característica interessante das zeólitas é a habilidade de imobilizar grupos funcionais em sua superfície, o que possibilita uma maior seletividade ao eletrodo (Walcarius, 2008).

Diversos são os tratamentos possíveis de serem aplicados às zeólitas capazes de amplificar suas características de interesse, dentre eles se encontram a modificação por surfactantes, como o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), que é capaz de interagir com a superfície da zeólita. Nessa funcionalização, o cátion  $CTA^+$  cobre a superfície da zeólita com cargas positivas (quando duas cadeias de  $CTA^+$  estão envolvidas), aumentando sua interação com compostos que apresentem cargas negativas ou até mesmo neutras. Como essas estruturas possuem características hidrofóbicas, pode provocar um aumento da interação com moléculas orgânicas (De Pietre; Freitas, 2022).

Tendo em vista o risco à saúde humana e ao meio ambiente provocado pelo CBZ e a necessidade de técnicas analíticas eficientes para a sua detecção no ambiente, o presente estudo busca utilizar zeólita pura (zeólita faujasita) e a mesma funcionalizada com CTAB como modificador de eletrodos de pasta de carbono e desenvolver um eletrodo capaz de quantificar traços de CBZ em amostras de águas superficiais.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. GERAIS

Desenvolver eletrodos à base de pasta de carbono modificada com zeólita com e sem funcionalização para a detecção e quantificação do fungicida carbendazim em águas superficiais.

### 2.2. ESPECÍFICOS

- Sintetizar a zeólita faujasita e funcionalizá-la com CTAB;
- Caracterização físico-química das zeólitas produzidas;
- Fabricar e testar eletrodos de trabalho à base de pasta de carbono modificada com a zeólita Faujasita com e sem funcionalização com CTAB;
- Estudar as propriedades eletroquímicas dos eletrodos fabricados;
- Comparar o comportamento do eletrodo de pasta de carbono com e sem zeólita para a determinação de carbendazim;

- Avaliar os resultados das análises eletroanalíticas ao aplicar a zeólita do tipo faujasita com funcionalização;
- Aplicar o sensor desenvolvido em amostras de águas superficiais do Rio Paraíba do Sul afim de avaliar sua eficiência na quantificação de carbendazim;
- Avaliar a sustentabilidade dos eletrodos desenvolvidos a partir da química verde.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. CARBENDAZIM

Os pesticidas são misturas de compostos químicos que visam prevenir, destruir ou mitigar organismos responsáveis por problemas na agricultura, principalmente bactérias, fungos, vírus, insetos, animais e ervas daninhas, que são coletivamente conhecidos como pragas. Também são usados para outras funções como regulador do crescimento das plantas, desfolhante, dessecante, estabilizador de nitrogênio (Souza et al., 2020), auxiliam no aumento de produtividade e redução de perdas de culturas (Suresh et al., 2021). Esses produtos estão ganhando cada vez mais popularidade no controle e aumento de rendimento de colheitas devido a sua alta eficiência e efeitos imediatos (Tran et al., 2023)

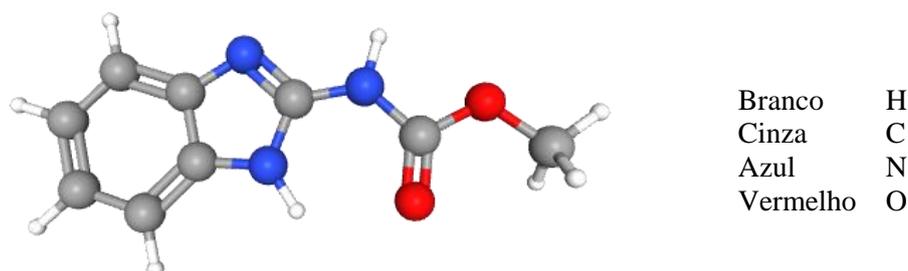
Apesar de serem considerados armas eficazes e econômicas para o controle de pragas, o uso descontrolado de agrotóxicos causa bioacumulação nas cadeias alimentares, além de provocar um desequilíbrio no ecossistema circundante (Alengebawy et al., 2021). Isso ocorre porque normalmente, apenas uma parcela do produto aplicado é bioativa, o restante é lixiviado, difundido nas águas subterrâneas, depositado no solo ou pode migrar longas distâncias no ar, devido a seu tempo de meia vida, baixa solubilidade e natureza polar. O uso excessivo de pesticidas representa uma grande ameaça à saúde humana e ao meio ambiente (Alengebawy et al., 2021; Suresh et al., 2021).

Dentre os pesticidas, os fungicidas também são amplamente utilizados. Fungicidas, são a classe de pesticidas aplicadas em plantas ou sementes com o objetivo de prevenir infecções fúngicas. Os modos de ação dessas substâncias químicas variam com o tipo de fungicida usado, mas, em geral, danificam a membrana celular, afetam processos metabólicos específicos, inativam enzimas e/ou alteram processos relacionados à produção de energia e à respiração (Souza et al., 2020).

O metil-2-benzimidazolio-carbamato ou CBZ é um benzonidazol de amplo espectro que se liga aos microtúbulos fúngicos prejudicando os processos celulares (Yang et al., 2021). É um dos fungicidas comumente utilizado na agricultura brasileira sendo aplicado em plantas, vegetais, cereais e frutas (Merel et al., 2018). É empregado na modalidade de aplicação foliar em diversas culturas como algodão, feijão, maçã, soja, trigo e sementes. Após a aplicação é absorvido pelas plantas através das raízes, sementes ou folhas, sendo transferido para planta inteira (Macedo, 2012). Também têm aplicações nas áreas de saúde humana como medicamento anti-helmíntico e antiúlcera (Souza et al., 2020).

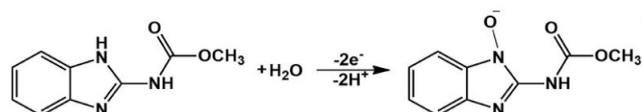
Sua estrutura química é composta por anel benzimidazol altamente estável (Figura 1) que é fracamente ácido, com pKa de 4,48 é capaz de formar complexos com íons metálicos presentes no solo. O tempo de meia vida do CBZ varia entre de 3 a 6 meses em grama, 6 a 12 meses em solo cru e 2 a 25 dias em condições aeróbicas e anaeróbicas (Suresh et al., 2021).

**Figura 1:** Estrutura metil-2-benzimidazol-carbamato ou CBZ



Apesar do mecanismo de oxidação do CBZ não está estabelecido na literatura, o mecanismo mais conhecido e aceito indicou que o possível local de oxidação é o nitrogênio protonado do anel imidazol, envolvendo transferência  $2H^+/2e^-$ , como sugerido na Figura 2 (Silva et al., 2024; Suresh et al., 2021; Sant'Anna et al., 2020). Pesquisas recentes afirmam que além do nitrogênio do anel imidazol, o nitrogênio do grupo amida também pode ser oxidado, resultando em uma reação com transferência de quatro prótons e quatro elétrons, (Papi et al., 2024; Sant'Anna et al., 2020).

**Figura 2:** Possível reação de oxidação CBZ



Se tratando da toxidez, CBZ é considerado moderadamente tóxico para mamíferos. A exposição crônica e/ou aguda pode levar a efeitos adversos à saúde, como distúrbios do desenvolvimento neurológico, prejudicando a reprodução e o crescimento e provocando desregulação endócrina (Macedo, 2012; De Souza et al., 2020; Yang et al., 2021). Alguns estudos confirmaram a toxicidade desses fungicidas em animais aquáticos como o Yang et al. (2021) que identificou alterações significativas em metabólitos de embriões e larvas de peixes-zebra em resposta à exposição ao CBZ. Verificou-se o aumento de asparagina e glicose nos peixes expostos ao fungicida, o que sugere que a presença deste contaminante está intimamente relacionada a perturbação no desenvolvimento dos peixes-zebra estudados. A presença de CBZ também está relacionada à estresse oxidativo em plantas (Merel et al., 2018).

e a Organização Mundial da Saúde classificou o carbendazim como (Goodson et al., 2015). O carbendazim pode induzir um aumento da atividade da aromatase nas células tumorais granulares do ovário humano, resultando em distúrbios endócrinos e induzindo toxicidade reprodutiva, endócrina, cutânea, hepática, alveolar e neurotoxicidade

Se tratando dos riscos do carbendazim para a saúde humana, a Organização Mundial da Saúde (OMS) o classificou como um provável carcinógeno humano devido à sua toxicidade (Zhou et al., 2023). O CBZ atua no ovário aumentando a produção de estrogênio por meio da intensificação da atividade da aromatase, resultando em distúrbios endócrinos. A exposição prematura a este composto também pode levar a defeitos congênitos na prole por meio de mecanismos ligados a andrógenos e receptores androgênicos (Merel et al., 2018).

Por esta razão, há uma preocupação pública com a presença de resíduos de CBZ em águas, solo e alimentos (Souza et al., 2020). Um estudo realizado no Reservatório de Guarapiranga localizado na região Metropolitana de São Paulo, detectou CBZ em todas as regiões analisadas. A concentração do fungicida foi significativamente alta na região

próxima as favelas e áreas agrícolas, onde a concentração chegou a valores de  $148 \pm 49,57$  ng L<sup>-1</sup> no período de seca, sendo uma das substâncias encontradas em maiores concentrações em todos os pontos coletados. Embora esses valores não apresentem riscos à saúde humana, indicam riscos à biota (López-Doval et al., 2017).

Montagner et al., 2014 ao quantificar traços de pesticidas em águas superficiais e potáveis de 13 rios do estado de São Paulo concluíram de CBZ foi o contaminante mais frequente, sendo detectado em 85% das amostras águas superficiais e 5,6% das águas potáveis. Apesar dos pesquisadores alertarem que esses dados podem ser subestimados e que devem ser tratados como resultados preliminares, devido ao método quantitativo utilizado, a alta frequência de detecção de CBZ indica um cenário de contaminação dos rios de São Paulo. CBZ também foi detectado águas superficiais no Canal de São Gonçalo, localizado no Rio Grande do Sul na ordem de 42 ng L<sup>-1</sup> (Caldas et al., 2019).

No Brasil a responsabilidade de definir os padrões de potabilidade para consumo humano é destinada ao Ministério da Saúde que publicou a portaria N° 888 que entrou em vigor em 2021 e altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS n° 5, de 28 de setembro de 2017 atualizando os padrões de potabilidade. Nesta portaria se estabelece que o valor máximo permitido para o CBZ em águas para o consumo humano é de 120 µg/L (Brasil, 2021). Devido ao seu amplo uso, esse fungicida é frequentemente detectado no meio ambiente, como água sedimentos e solo (Yang et al., 2021). Consequentemente, a capacidade de detectar com precisão e rapidez pequenas quantidades de CBZ faz-se necessário para a proteção da saúde humana e do meio ambiente (Dong; Yang; Zhang, 2017). Em virtude disso, o monitoramento desse fungicida em diversas matrizes é essencial, de modo que a presença desse composto possa ser identificada e quantificada.

### 3.1.1. O Rio Paraíba do Sul

A bacia do Rio Paraíba do Sul está situada não só as regiões do Vale do Paraíba Paulista e Fluminense, mas também o Noroeste Fluminense e uma parte da Zona da Mata Mineira. Trata se de uma região quase completamente alterada, onde a Mata Atlântica original está restrita a parques e reservas. Ao longo do rio encontra-se inúmeras represas destinadas à provisão de água e eletricidade para a região. Suas margens também são utilizadas para o abastecimento industrial e disposição final de esgotos. Se trata de uma

região onde as principais atividades econômicas os setores industrial e de agropecuária (Azevedo, 2021).

Essa bacia é responsável pelo abastecimento de água de todo o Vale Paraíba e por cerca de 75% do consumo total de água dos habitantes da região metropolitana do Rio de Janeiro. Além de ser responsável por suprir a região metropolitana de São Paulo durante secas extremas. Portanto, trata-se de uma bacia que possui caráter estratégico como fonte segura de água potável não só para a população da bacia, mas também para as duas principais regiões metropolitanas brasileiras (Paiva et al., 2020).

Poucos são os dados se tratando de pesticidas encontrados no Rio Paraíba do Sul, no entanto o Mapa dos Agrotóxicos publicado pela Reporter Brasil utilizando dados disponibilizados pelo Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (Sisagua) informa que foram identificados 27 agrotóxicos nas águas analisadas das cidades de Porto Real e Valença, pertencentes a bacia do Rio Paraíba do Sul, dentre eles se encontrava o CBZ. Outras cidades da região como Volta Redonda e Barra Mansa não têm dados cadastrados no site. Tendo em vista a importância do monitoramento desse pesticida em águas superficiais, o desenvolvimento de técnicas economias, simples e confiáveis é necessário para facilitar a rápida detecção de pesticidas, promover a sua regulamentação e monitorar a qualidades das águas.

### 3.2. ZEÓLITAS: APLICAÇÕES E CARACTERÍSTICAS

Zeólitas são um grande grupo de minerais aluminossilicatos hidratados que se distinguem pelas suas formações porosas e cristalinas compostas por unidades tetraédricas de  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  e  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (Mamedova, 2022; Pal; Sen, 2024) conectados por átomos de oxigênio que dão origem a uma rede tridimensional ordenada (De Pietre; Freitas, 2022). Esses materiais microporosos são formados naturalmente pela atividade vulcânica ou sintetizados artificialmente em laboratório (Chen et al., 2020). São materiais abundantes, acessíveis e na maioria dos casos, baratos e ecológicos (Cho et al., 2024).

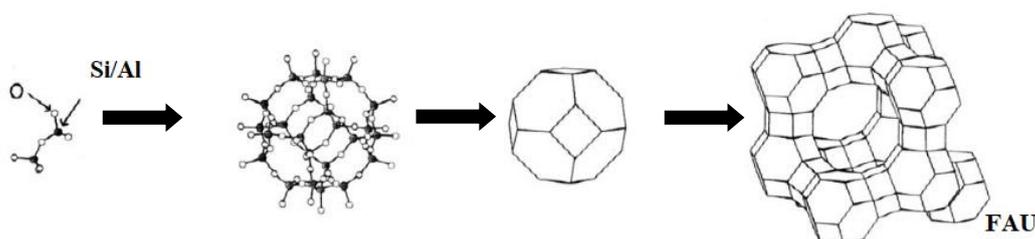
Em virtude do maior controle de suas características químicas e morfológicas, a aplicação de zeólitas sintéticas é mais vantajosa. Através do processo de síntese é possível obter materiais com baixa razão molar Si/Al, devido a substituição isomorfa de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ , dando origem a um material de carga negativa que é compensada por cátions de

metais alcalinos ou alcalinos terrosos (De Pietre; Freitas, 2022). Outra vantagem das zeólitas sintéticas se encontra na capacidade de obter materiais com alta área específica e uma estrutura de poros tridimensionais com diâmetros compatíveis aos tamanhos das moléculas presentes em diversos processos industriais (Goncalves et al., 2021).

Devido a suas estruturas únicas, zeólitas possuem excelentes propriedades como porosidade uniforme, elevada área superficial, boa capacidade de troca iônica (Zhu et al., 2023), alta capacidade de adsorção e seletividade, boa estabilidade térmica e química (Kadja et al., 2022; Mamedova, 2022). Essas propriedades tornam as zeólitas excelentes modificadores de sensores para a detecção voltamétrica e sensível de vários compostos ativos (Alsuhami et al., 2023). Esses materiais são adequados para diversas aplicações ambientais incluindo adsorventes, membranas, catalisadores de reações químicas (Bacakova et al., 2018; Kadja et al., 2022), materiais de eletrodos para baterias, supercapacitores e células combustíveis (Zhu et al., 2023)

Embora os detalhes da síntese de zeólitas sejam específicos de cada material, o processo de síntese hidrotérmica se baseia na ligação dos tetraedros de Si (ou Al ) aos átomos de oxigênio, formando anéis e prismas de vários tamanhos que ao se combinarem formam uma rede de distribuição de poros e cavidades (Bacakova et al., 2018; De Pietre; Freitas, 2022), um modelo simplificado de suas estruturas pode ser visto na Figura 3.

**Figura 3:** Construção simplificada da estrutura de zeólitas faujasita



Fonte: Adaptado de Walcarius (2008).

A pesquisa envolvendo as aplicações das zeólitas aumentaram consideravelmente devido as suas funções adsorptivas, catalíticas e de sensoriamento, provenientes de suas áreas de superfície e porosidade. As zeólitas podem receber um hóspede eletroativo, se tornando um catalisador em uma reação eletroquímica entre uma espécie em solução e a

superfície do eletrodo (Azizi; Ghasemi; Chiani, 2013), por isso, são muito aplicadas em análises eletroquímicas.

O desempenho de sensores com zeólitas é altamente afetado pelas características da mesma, como diâmetro do poro, que facilita as interações entre o sítio ativo e as moléculas alvo, dimensão da estrutura e as razões Si/Al, que governa as propriedades hidrofóbicas/hidrófilas (Khasanah et al., 2023). Razões Si/Al mais baixas exibem alta afinidade com a água e moléculas polares, enquanto zeólitas com razões Si/Al altas tendem a adsorver moléculas menos polares (Cho et al., 2024). Zeólitas com alto teor de alumínio como a Fau são adequadas para sensores capazes de detectar moléculas orgânicas com certa polaridade em soluções aquosas (Kadja et al., 2022).

Vários tipos de zeólitas foram aplicadas eficientemente em sensores eletroquímicos como os MFI, LTA, Fau e MOR, sua eficiência varia de acordo com a compatibilidade da molécula alvo e das características da zeólita (Kadja et al., 2022). Dentre as estruturas citadas, a aplicação da faujasita se destaca devido a sua estrutura 3D composta por grandes poros, baixa razão molar Si/Al e alta área superficial (Goncalves et al., 2021). A Fau possui uma síntese considerada “eco-friendly” por não se utilizar direcionadores orgânicos estruturais, tornando o processo mais atrativo ambiental e economicamente (Mamedova, 2022; Moudar et al., 2022).

### 3.2.1. Zeólita Faujasita (Fau)

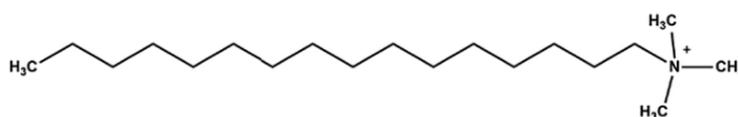
Zeólitas do tipo faujasita (Fau) pode ser sintetizada através de processo hidrotérmico economicamente viável (Moudar et al., 2022). Possuem uma estrutura contendo unidades solidalita que são ligadas entre si através de anéis duplos de 6 membros, resultando em uma super cavidade com abertura de  $7,4 \times 7,4 \text{ \AA}$  e diâmetro interno de  $12 \text{ \AA}$ . Conseqüentemente, a Fau possui em um grande volume de cavidade de 50% que consiste em um sistema de canais 3D (Kadja et al., 2022). São subdivididas em zeólita X e zeólita Y de acordo com a razão Si/Al. Normalmente, a zeólita X tem uma razão Si/Al menor do que 1,5; para valores superiores a 1,5 são denominadas zeólitas Y. Nos casos que essa razão Si/Al for igual a 1, é denominada de LSX, sigla em inglês para low-sílica X ou baixo teor de sílica X (Dagli; Atalay-Oral; Tatlier, 2023).

Devido à essas características, as zeólitas do tipo Fau apresentam performance superior em diversas aplicações pois resultam em um material que tende a apresentar mais sítios ativos disponíveis para interação e menos restrições difusionais, devido a sua porosidade característica. Outra particularidade da faujasita é sua baixa razão molar Si/Al em comparação com outras estruturas zeólitas o que proporciona a sua superfície uma grande quantidade de cargas negativas (Goncalves et al., 2021).

Graças à presença dessas cargas negativas, a interação da faujasita com espécies catiônicas é excelente (Cho et al., 2024), porém sua capacidade de adsorção de espécies aniônicas ou até mesmo estruturas neutras é praticamente desprezível. Por isso, a modificação da superfície das zeólitas com grupos orgânicos carregados positivamente, são uma alternativa promissora. Vários compostos podem ser usados para funcionalizar zeólitas, no entanto surfactantes são comumente utilizados devido à presença de uma cauda hidrofóbica e uma cabeça hidrofílica o que o torna acessível como agente de funcionalização. Entre os surfactantes, o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) é o mais comumente relatado e amplamente utilizado como agentes funcionalizados (Saman et al., 2020). A funcionalização da Fau com o CTAB reveste a zeólita com cargas positivas o que aumenta sua interação com moléculas orgânicas (De Pietre; Freitas, 2022).

CTA<sup>+</sup> é um surfactante catiônico composto por um grupo de cabeça hidrofílica (trimetilamina) ligado a uma cauda hidrofóbica (cetil) como observado na Figura 4 . Surfactantes são agentes tensoativos que pertencem a uma classe de moléculas anfifílicas e atraem considerável atenção para uma ampla gama de aplicações eletroquímicas, devido às suas características de adsorção em superfícies e interfaces de eletrodos. As moléculas de surfactante adsorvidas carregam a superfície do eletrodo influenciando a taxa de transferência de carga, alterando os potenciais redox para espécies eletroquímicas ativas (Soni e Jayaprakash, 2023).

**Figura 4:** Estrutura do íon CTA<sup>+</sup>



FONTE: Soni e Jayaprakash (2023)

### 3.3. ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO MODIFICADOS POR ZEÓLITAS

Materiais carbonáceos ocupam um lugar especial na eletroquímica como material de alto desempenho. De fato, é um constituinte de eletrodo muito útil, principalmente em análises onde são exigidas altas densidades de corrente, ampla faixa de potencial e estabilidade a longo prazo. CPEs têm atraído a atenção principalmente pelas suas vantagens como inércia química, robustez, renovabilidade, resposta estável, baixa resistência ôhmica e capacidade de detecção de uma ampla gama de substâncias (Tajik et al., 2020). Possuem baixo custo de produção (Martins et al., 2023) e são considerados “eco-friendly” (Jayaprakash et al., 2021).

Eletrodos de pasta de carbono tradicionais são produzidos pela mistura de um material carbonáceo, responsável pela condutividade da pasta, e um aglutinante. Geralmente, o material carbonáceo utilizado é o grafite em pó devido as suas propriedades de alta condutividade elétrica, tamanho de partículas em escala micrométrica (5 a 20  $\mu\text{m}$  de diâmetro). Já os aglutinantes mais utilizados são os óleos minerais. Sua principal função é unir as partículas de grafite e manter estáveis as pastas de carbono. Um bom aglutinante deve ser quimicamente inerte e não eletroativo, ser viscoso e minimamente solúvel em soluções aquosas, de modo a garantir que a pasta de carbono se mantenha estável (Da Silva, 2014).

Em comparação com outros eletrodos disponíveis como o de carbono vítreo (GCE) e eletrodos de metal nobre, o CPE é um sensor de baixo custo, com baixa corrente de fundo e uma superfície facilmente restaurável (Kemmegne-Mbouguen; Tchoumi, 2023; Porada et al., 2023). Porém, seu desempenho é limitado por sofrerem inúmeras deficiências, incluindo menor sensibilidade e reprodutibilidade, cinética de transferência de elétrons lenta e a necessidade de maior sobrepotencial (Kumar et al., 2021).

Esses problemas podem ser resolvidos modificando os eletrodos para aumentar a taxa de transferência de elétrons e diminuir a sobretensão (Tajik et al., 2020). Esses modificadores servem para melhorar a adsorção de espécies de analito na superfície do eletrodo aumentando sua sensibilidade (Soliman et al., 2024). Quando os modificadores são cuidadosamente escolhidos, permitem a obtenção de um sensor com características pré-determinadas como a resposta amplificada para um analito específico, tornando o

sensor mais seletivo (Porada et al., 2023). Com a crescente aplicação dos CPEs, diferentes materiais estão sendo testados para aperfeiçoá-los como nanopartículas de prata (Özcan; Hamid; Özcan, 2021), líquidos iônicos e nanocompósito MoO<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub> (Tajik et al., 2022), polímeros (Kasaeinasab et al., 2023) e zeólitas (Al-Nami et al., 2023; Elshahed et al., 2022; Kemmegne-Mbougouen; Tchoumi, 2023; Khasanah et al., 2023).

Uma das maneiras mais simples de se obter um eletrodo modificado por zeólitas é sua incorporação na pasta de carbono, dessa forma os eletrodos resultantes são obtidos com um custo mínimo (Kemmegne-Mbougouen; Tchoumi, 2023). Estudos mostram que a modificação desses eletrodos com zeólitas amplifica o sinal elétrico aumentando a sensibilidade (Ismail et al., 2016; Kawde et al., 2017) e a graças a sua forma tridimensional característica que cada tipo de zeólita promovem também o aumento da seletividade dos sensores, resultado de sua propriedade de peneira molecular (Fendrych; Porada; Baś, 2023). Assim, seu desempenho eletroanalítico é altamente afetado pelo tamanho dos poros (Kadja et al., 2022) e pela grande área superficial característica da zeólita, o que facilita as interações entre os sítios ativos do sensor e as moléculas alvo (Elshahed et al., 2022; Kaabi et al., 2016). Outro fator capaz de influenciar na sensibilidade dos sensores é a razão Si/Al (Khasanah et al., 2023), por afetar a distribuição de cargas na estrutura cristalina das zeólitas e conseqüentemente do sensor (Maximiano et al., 2016) e governar as propriedades hidrofóbicas/hidrófilas dos sensores (Kadja et al., 2022).

A elaboração de ZMCPE se baseia na capacidade de troca entre cátions eletroativos e não eletroativos nas partículas de zeólita localizadas na superfície do eletrodo (Azizi; Ghasemi; Chiani, 2013). Outra vantagem de se utilizar zeólitas como modificadores de eletrodos é que elas podem ser sintetizadas com formas consistentes e distribuições de tamanho estreitas, tornando-a um material capaz de proporcionar maior estabilidade e compatibilidade ao analito de interesse (Soliman et al., 2024). A literatura relata uma série de zeólitas funcionalizadas com diferentes configurações usadas como modificadores de CPE para a determinação sensível dos mais diversos compostos.

Um bom exemplo é o sensor de pasta de carbono modificado por zeólita desenvolvido por Al-Nami et al. (2023) para a determinação de um medicamento para tratar doenças cardiometabólicas, o ticagrelor, em fórmulas farmacêuticas e fluidos biológicos. Foi observado um aumento considerável nas leituras da corrente faradaica após

modificação com a zeólita, a área eletroativa também apresentou um aumento, em comparação com eletrodos não modificados, sendo este de 0,0211 cm<sup>2</sup> para 0,080 cm<sup>2</sup>. Os sensores apresentaram um limite de detecção e de quantificação de 2,5 ngmL<sup>-1</sup> e 7,5 ngmL<sup>-1</sup>, respectivamente. Essa melhoria no desempenho pode ser atribuída à eficiência electrocatalítica da zeólita em relação à electro-oxidação do ticagrelor na superfície do eletrodo modificado e ao aumento da área eletroativa que facilita o processo de transferência de elétrons.

Zeólita mordenita modificada com cobalto e carbono mesoporoso foram utilizados para modificar eletrodos de carbono vítreo e promover o aumento da sensibilidade e robustez do sensor para quantificar um medicamento usado para o tratamento de doenças inflamatórias intestinais, o Mesalazina. A combinação das propriedades únicas das zeólitas com o carbono mesoporoso resultaram na fabricação de um sensor que exibiu um aumento significativo na corrente de pico de oxidação do analito de interesse. Aplicando a técnica de voltametria de pulso diferencial o eletrodo apresentou uma resposta linear na faixa de 0,99 a 99,01 µg L<sup>-1</sup>, com limite de detecção igual a 0,27 µg L<sup>-1</sup>. O sensor modificado foi aplicado em produtos farmacêuticos, águas superficiais e fluidos biológicos (urina e soro humanos) obtendo valores de recuperação de 103,4 – 119,3% (Fendrych; Porada; Baš, 2023).

Zeólitas também foram utilizadas como modificadores de CPE para se desenvolver um método de quantificação electroquímica do pesticida linuron. Verificou-se que o eletrodo modificado apresentou um aumento de 263% na área electroquímica em comparação com o CPE sem zeólita. Utilizando o método de voltametria de onda quadrada, obteve-se uma faixa linear que variou de 87,36 a 625,72 nmol L<sup>-1</sup>, obtendo um limite de detecção de 22,57 nmol L<sup>-1</sup>. O método proposto foi aplicado com sucesso para detectar linuron em água de torneira e destilada, obtendo uma recuperação de 99,3% a 108,8% (SIARA et al., 2015).

Elshahed et al. (2022) também utilizou zeólitas como modificador de CPE, obtendo boa linearidade na faixa de 2 a 10000 µmolL<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup> de 0,9977) na detecção do fármaco Prucaloprida, usado para o tratamento da constipação. O limite de determinação para esse método foi de 1 µmolL<sup>-1</sup>. A zeólita apresentou melhoria na resposta, pois sua estrutura tridimensional composta por SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub> fizeram com ele esse eletrodo tivesse boas

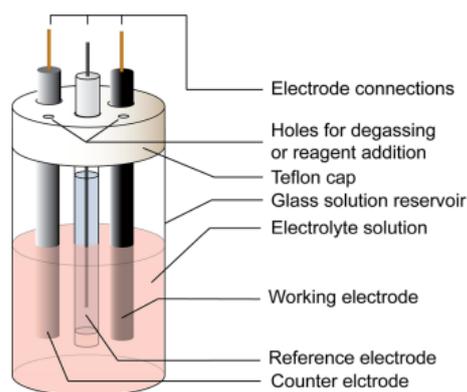
propriedades de troca catiônica. O papel da zeólita também pode ser atribuído a sua estrutura porosa com propriedades de adsorção, as cavidades presentes nessa estrutura cristalina podem atuar como adsorvente seletivo de íons específicos que aumentam a transferência de íons através da matriz do eletrodo.

A aplicação de técnicas voltamétricas são citadas como uma das abordagens eletroanalíticas mais aplicadas para a quantificação dos mais diversos pesticidas (Alsuhami et al., 2023; Soliman et al., 2024). São técnicas que oferecem seletividade aprimorada devido aos comportamentos eletroquímicos diferentes (picos de oxidação/redução) exibidos pelos analitos eletroativos testados e possuem sensibilidade adequada, principalmente quando são aplicadas técnicas pulsadas como a voltametria de pulso diferencial (Soliman et al., 2024).

### 3.4. TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS

A voltametria é uma técnica eletroanalítica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na superfície do eletrodo e na camada de solução próxima ao se utilizar um sistema de três eletrodos típico de experimentos eletroquímicos comuns, como representado na Figura 5. Os três eletrodos representam um eletrodo de trabalho, um auxiliar e um eletrodo de referência, (Elgrishi et al., 2017).

**Figura 5:** Representação esquemática de uma célula eletroquímica



FONTE: Elgrishi et al. (2017)

As técnicas voltamétricas consistem em aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Para isso, o parâmetro medido é a corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar (Pacheco et al., 2013).

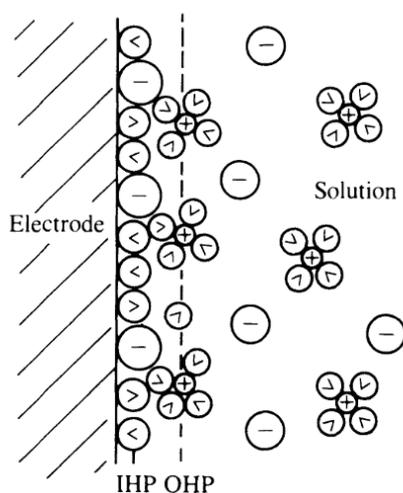
O registro da corrente em função do potencial é denominado voltamograma e a magnitude da corrente obtida pela transferência de elétrons durante o processo de oxirredução (equação 1), pode ser relacionada com a concentração da solução (Elgrishi et al., 2017, Brett; Brett, 1994).



A corrente total é constituída de duas componentes: corrente faradaica, relativa à reação de oxirredução da espécie em estudo, e a corrente capacitiva, que é a corrente necessária para carregar a dupla camada elétrica existente na interface eletrodo/solução. A dupla camada elétrica é o modelo utilizado para descrever a região de interface eletrodo solução (Plecher et al., 2002).

Os modelos mais recentes para a dupla camada elétrica levam em consideração natureza física da região interfacial como o proposto por Bockris, Devanathan e Muller (Figura 6), que considera que existe uma interação entre o eletrodo e os dipolos de solventes polares, como a água, já que a concentração do solvente é muito maior que a concentração do soluto. Esse modelo mostra a predominância de moléculas do solvente próximo a interface, sendo que seus dipolos estarão orientados de acordo com a carga do eletrodo (Brett; Brett, 1994).

**Figura 6:** O modelo de Bockris et al. da dupla camada demonstrando a disposição de íons e moléculas de solvente; onde  $\wedge$  representa uma molécula de água.



FONTE: Brett; Brett (1994)

Considerando o eletrodo como um íon gigante, as moléculas do solvente formam sua primeira camada de solvatação; sendo que o IHP (do inglês Inner Helmholtz plane) é o plano que passa pelo centro desses dipolos e íons especificamente adsorvidos. De forma semelhante, OHP (do inglês Outer Helmholtz plane) refere-se à adsorção de íons solvatados que podem ser identificados com uma segunda camada de solvatação e a seguir vem a camada difusa (Brett; Brett, 1994).

Dentre as técnicas voltamétricas destacam-se a voltametria cíclica (CV) e a voltametria de pulso diferencial (DPV).

### 3.4.1. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (CV) é uma técnica que consiste basicamente na aplicação de uma onda triangular de potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência. O potencial de um eletrodo de trabalho varia linearmente com o tempo em uma velocidade conhecida. Ao atingir o potencial desejado ( $E_{\max}$ ), a varredura retorna ao potencial inicial, na mesma velocidade, finalizando um ciclo (Brett; Brett, 1994). Ocasionalmente reações de oxidação e redução na presença de espécies eletroativas na solução, podendo ser repetido quantas vezes forem necessárias (Maraldi, 2023). Os parâmetros importantes para a voltametria cíclica são os potenciais de pico anódico ( $E_{pa}$ ) e catódico ( $E_{pc}$ ), corrente de pico anódica ( $I_{pa}$ ) e catódica ( $I_{pc}$ ), potencial de meia onda ( $E_{p/2}$ ) (Brett; Brett, 1994). Esse último é definido pela equação 2.

$$E_{1/2} = E^{0'} + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left(\frac{D_R}{D_O}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde  $E^{0'}$  é o potencial formal da espécie iônica da solução usada,  $D_O$  e  $D_R$  são os coeficientes de difusão das formas oxidada e reduzida e  $n$  é o número de elétrons da semirreação. Caso  $D_O$  e  $D_R$  sejam iguais,  $E_{1/2}$  será o próprio  $E^{0'}$  (Da Silva, 2014).

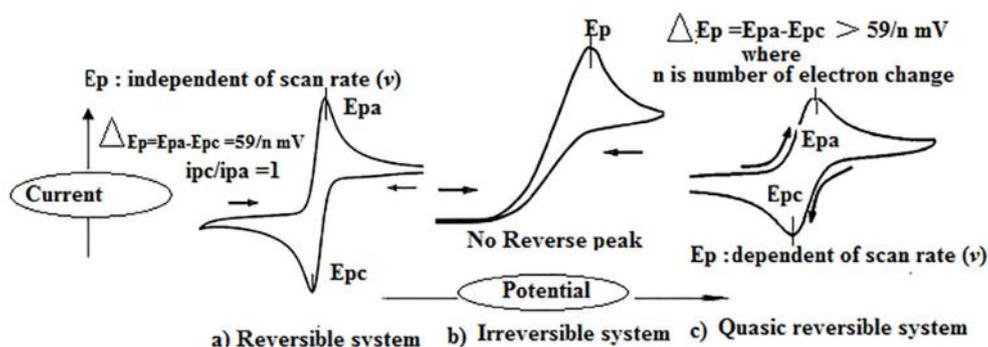
O potencial formal na equação leva em conta os coeficientes de atividade das espécies oxidadas e reduzidas (Zoski, 2007) e está relacionado ao potencial padrão do eletrodo pela equação 3 (Brett e Brett, 1994). São valores que variam dependendo da natureza do solvente e do eletrólito de suporte (Zoski, 2007).

$$E^{0'} = E^0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \frac{\prod \gamma_{c,i}^{v_i} O_i}{\prod \gamma_{c,i}^{v_i} R_i} \quad \text{Equação 3}$$

Onde  $\gamma_c$ , é o coeficiente de atividade para concentração da espécie em relação a molaridade em mol dm<sup>-3</sup> e E<sup>o</sup> é o potencial padrão do eletrodo.

Essa técnica é comumente utilizada na obtenção de informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. Aplicando a CV informações como a taxa de transferência de elétrons, coeficiente de difusão, potencial redox e reversibilidade podem ser obtidas. A reversibilidade eletroquímica, é um conceito importante que pode ser avaliada pelo formato dos voltamogramas obtidos que dependem fortemente da magnitude de correlação entre a taxa de transferência de elétrons e a taxa de difusão de transferência de massa (Yamada et al., 2022). O voltamograma apresenta um par de sinais de excitação para processos reversíveis ou quase reversíveis, já no caso de processos irreversíveis, somente um sinal será registrado ao se promover a varredura, como pode ser observado na Figura 7 (Brett; Brett, 1994). Mais informações acerca da reversibilidade dos sistemas são apresentadas a seguir.

**Figura 7:** Voltamogramas cíclico de um sistema reversível (a), irreversível (b) e quase-reversível (c) com a representação dos picos importantes



Fonte: Brett; Brett, 1994

#### 3.4.1.1. Sistema reversível

Uma reação reversível corresponde ao caso em que a cinética da reação na superfície do eletrodo é muito mais rápida do que o transporte de massa. Por tanto o critério para uma reação reversível é:

$$K_0 \gg K_d$$

Sendo  $K_0$  uma constante de velocidade padrão quando o potencial do eletrodo se iguala ao potencial de eletrodo padrão, e  $K_d$  é o coeficiente de transferência de massa (Brett; Brett, 1994). Sendo assim, o equilíbrio nernstiano é sempre mantido na superfície do eletrodo, logo, as concentrações acima de uma certa distância do eletrodo são mantidas uniformes por convecção natural, quando estado estacionário (Plecher et al., 2002).

Na região próxima ao eletrodo, conhecida como camada de difusão de Nernst, os gradientes de concentração são essencialmente lineares, de modo que a proporção molar de Co/Cr é dada pela equação de Nernst. O voltamograma obtido para esse tipo de sistema apresenta um par de sinais de excitação equivalentes, porém de sinais opostos, conforme Figura 7a (Plecher et al., 2002). A corrente de pico catódico para esses casos é dada pela equação de Randles-Sevcik (Liu et al., 2022, 2023; Pinar et al., 2023, equação 4):

$$I_p = -(2,69 * 10^5) n^{\frac{3}{2}} C_0^\infty D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad \text{equação 4}$$

Onde  $I_p$  é a densidade de corrente de pico ( $A \text{ cm}^{-2}$ ),  $n$  é o número de elétrons,  $A$  a área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $D_0$  o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ),  $C_0$  a concentração do analito ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) e  $v$  a velocidade de varredura ( $\text{V s}^{-1}$ ). Um teste de reversibilidade do sistema é verificar se um gráfico de  $I_p$  em função de  $v^{1/2}$  é linear e passa pela origem (ou alternativamente se  $I_p/v^{1/2}$  é uma constante (Plecher et al., 2002).

#### 3.4.1.2. Sistema irreversível

Em caso de reações irreversíveis temos que  $K_0 \ll K_d$ , de forma que a cinética de reação apresenta um papel importante, principalmente em potenciais próximos a  $E_{eq}$ . Nesses casos é necessário aplicar um potencial maior, quando comparado com sistemas reversíveis, para superar a barreira de ativação e permitir que a reação ocorra (Brett; Brett, 1994).

Nesse tipo de sistema a taxa de transferência de elétrons é insuficiente para manter o equilíbrio Nernstiano na superfície do eletrodo, de forma que voltamograma cíclico muda. Em casos de sistemas totalmente irreversíveis é observado a total ausência de um pico reverso. Isso ocorre pois, a taxa de transporte de massa torna comparável à taxa de

transferência de elétrons (Plecher et al., 2002). Tal característica por si só não implica necessariamente um processo irreversível de transferência de elétrons, as outras condições para que o sistema seja classificado como irreversível podem ser vistas na tabela 1.

Neste sistema o cálculo da densidade da corrente de pico deve se considerar os termos de velocidade de transferência de carga e o coeficiente de transferência ( $\alpha$ ), resultando na equação 5 (Plecher et al., 2002).

$$I_p = -(2,99 * 10^5)n(\alpha_c n_\alpha)^{1/2} C_0^\infty D^{1/2} v^{1/2} \quad \text{Equação 5}$$

Onde  $n_\alpha$  é o número de elétrons transferidos até a etapa determinante da velocidade e  $\alpha_c$  o coeficiente de transferência de processos catódicos.

#### 3.4.1.3. Sistema quasi-reversível

As reações quase reversíveis exibem um comportamento intermediário entre as reações reversíveis e irreversíveis, tendo o sobrepotencial um valor relativamente pequeno. Neste tipo de sistema nota-se um aumento da irreversibilidade com o aumento da taxa de varredura, quanto há uma diminuição na corrente de pico em relação ao caso reversível e uma separação crescente entre picos anódicos e catódicos (Brett; Brett, 1994). Apesar da Equação de Nernst não ser totalmente satisfatória, a equação 4 também se aplica para essa situação (Macedo, 2012).

Para avaliar qual dos sistemas governa determinado processo de reação que ocorre na superfície do eletrodo de trabalho, alguns parâmetros devem ser obedecidos. Esses parâmetros estão destacados na Tabela 1:

Tabela 1: Testes diagn3sticos por VC para sistemas revers3veis, irrevers3veis e quase revers3veis. (Brett E Brett, 2002; Plecher et al., 2002)

Processos Revers3veis	Processos Irrevers3veis	Processos Quase-revers3veis
$I_p \propto v^{1/2}$	$I_p \propto v^{1/2}$	$I_p$ aumenta com $v^{1/2}$
$E_p$ independe de $v$	$E_p$ depende de $v$	$E_p$ aumenta com $v$
$ E_p - E_{p/2}  = 56/n \text{ mV}$	$ E_p - E_{p/2}  = 42/\alpha n \text{ mV}$	$ E_p - E_{p/2}  > 56/n \text{ mV}$
$\Delta E_p = 57/n \text{ mV}$	Aus4ncia de pico reverso	$\Delta E_p > 57/n \text{ mV}$
$ I_{pa}/I_{pc}  = 1$	-	$ I_{pa}/I_{pc}  \neq 1$

$E_p$  = potencial de pico;  $E_{p/2}$  = potencial de meia onda;  $I_p$  = Corrente de pico;  $v^{1/2}$  = raiz quadrada da velocidade de varredura;  $|I_{pa}/I_{pc}|$  = raz3o de corrente an3dica e cat3dica e  $\Delta E_p$  = varia3o de potencial.

### 3.4.2. Voltametria de Pulso diferencial

Os m3todos voltam3trico de pulso foram desenvolvidos com o objetivo de fornecer maior sensibilidade em aplica3es anal3ticas em compara3o com os m3todos cl3ssicos. Essas abordagens possuem a capacidade de amplificar os limites de detec3o medindo a corrente Faradaica subsequente ao decaimento da corrente capacitiva nos eletrodos de trabalho (Soliman et al., 2024). Dentre as t3cnicas de pulso, a voltametria de pulso diferencial (DPV) 3 muito utilizada, tendo v3rios instrumentos comerciais dispon3veis para a realiza3o desses experimentos (Pinar et al., 2023).

Para a aplica3o desta t3cnica, pulsos de amplitude fixa s3o sobrepostos em uma rampa de potencial crescente sobre o eletrodo de trabalho. O incremento do potencial ocorre entre os pulsos, de forma igualmente crescente. A corrente 3 medida imediatamente antes da aplica3o do pulso e ao final do mesmo, registra-se a diferen3a entre as duas correntes. O processo esquematizado da DPV pode ser visto na Figura 8. O voltamograma resultante consiste em picos de corrente de forma gaussiana, cuja 3rea deste pico 3 diretamente proporcional 3 concentra3o do analito, de acordo com a equa3o 6 (Brett; Brett, 1994; Pacheco et al., 2013).

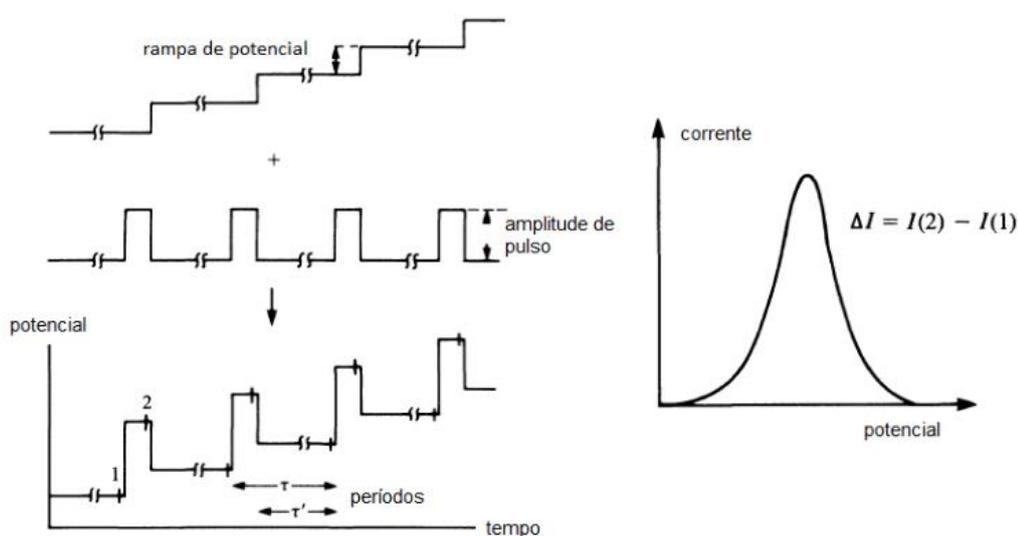
$$i_p = \frac{nFAD^{1/2}C}{\sqrt{\pi t_m}} \left( \frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} \right) \quad \text{Equa3o 6}$$

Onde:

$$\sigma = \exp\left(\frac{nF \Delta E}{RT} \frac{\Delta E}{2}\right) \quad \text{Equação 7}$$

Sendo  $i_p$  a corrente do pico (A),  $n$  o número de elétrons envolvido na reação redox,  $F$  a constante de Faraday (coulombs),  $A$  a área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $t_m$  o tempo entre o segunda e a primeira leitura de corrente (s),  $D$  o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ),  $C$  a concentração do analito ( $\text{mmol L}^{-1}$ ) e  $\Delta E$  a amplitude de pulso.

**Figura 8:** Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial



FONTE: Pacheco et al., 2013

O potencial de pico ( $E_p$ ) é usado para identificar as espécies presentes na solução, pois se encontram próximos ao potencial de meia-onda ( $E_{1/2}$ ), podendo ser expresso pela equação 8. Com o aumento da irreversibilidade do sistema,  $E_p$  se distânciava de  $E_{1/2}$ , ao mesmo tempo que aumenta a largura do pico e ocorre a diminuição da altura. Na voltametria de pulso há a vantagem de haver reação faradáica apenas durante os pulsos, levando a correntes maiores, visto que há menor consumo de espécies eletroativas próximo ao eletrodo (Brett; Brett, 1994).

$$E_p = E_{1/2} \pm \frac{\Delta E}{2} \quad \text{Equação 8}$$

Sendo  $\Delta E$  a amplitude de pulso.

### 3.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A impedância é a capacidade de uma interface ou material resistir à passagem de uma corrente elétrica alternada, e por isso é medida na mesma unidade que a resistência elétrica (Rodrigues, 2019). Já a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS do inglês Electrochemical Impedance Spectroscopy) é uma poderosa técnica que se baseia na aplicação de um sinal elétrico invariante com o tempo ao eletrodo de trabalho, de forma adicional, se sobrepõe um estímulo elétrico alternado de amplitude fixa e frequência variável. Esse tipo de análise nos permite obter informações de grande relevância sobre as características elétricas da interface eletrodo/solução partir das medições da impedância em função da frequência, em uma faixa de frequência que vai de altos até baixos valores (Viegas et al., 2021).

Na EIS um pequeno potencial senoidal é aplicado na célula eletroquímica para medir a resposta de impedância, obtendo uma corrente também senoidal na mesma frequência do potencial aplicado, porém com uma fase deslocada. O potencial de excitação aplicado,  $V_{(\omega,t)}$ , é representado em função do tempo conforme a equação 8 e a corrente resultante,  $i_{(\omega,t)}$ , conforme equação 9 (Magar; Hassan; Mulchandani, 2021).

$$V_{(\omega,t)} = V_0 \text{sen}(\omega t) \quad \text{Equação 8}$$

$$i_{(\omega,t)} = i_0 \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad \text{Equação 9}$$

Sendo  $t$  o tempo,  $\omega$  a frequência angular ( $\omega=2\pi f$ , em que  $f$  representa a frequência linear),  $V_0$  a amplitude alcançada pelo potencial e  $I_0$  o valor máximo da corrente resultante que está em fase deslocada por um ângulo  $\varphi$ . Sendo que este deslocamento de fase ( $\varphi$ ) depende das características resistivas e capacitivas do sistema eletroquímico, e por esse motivo pode ser usado para monitorar processos físicos na superfície do eletrodo (Rodrigues, 2019).

A impedância do sistema ( $Z$ ) pode ser encontrada usando uma expressão análoga a Lei de Ohm, conforme equação 10 (Magar; Hassan; Mulchandani, 2021, Sacco, 2017). Por se tratar da razão entre o potencial e a corrente, a impedância é descrita mais facilmente ao se aplicar a relação de Euler. Assim, a descrição da impedância passa a ser feita por um número complexo (Ribeiro, 2020; Sacco, 2017), como representado na equação 10:

$$Z_{(\omega,t)} = \frac{V_{(\omega,t)}}{i_{(\omega,t)}} = |Z(\omega)|e^{j\varphi} = |Z|[\cos(\varphi) + jsnes(\varphi)] = Z' + Z'' \quad \text{Equação 10}$$

Onde a parte real da impedância ( $Z'$ ) é igual a  $|Z|\cos(\varphi)$  e a parte imaginária da impedância ( $Z''$ ) é igual a  $|Z|\sen(\varphi)$ . O módulo e a fase da impedância, equações 11 e 12, podem ser obtidos a partir da aplicação de relações trigonométricas do triângulo retângulo exibido no plano complexo (Rodrigues, 2019).

$$Z(\omega) = \sqrt{Z'^2(\omega) + Z''^2(\omega)} \quad \text{Equação 11}$$

$$\varphi(\omega) = \tan^{-1}\left(\frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)}\right) \quad \text{Equação 12}$$

O espectro de impedância pode ser representado por um circuito elétrico equivalente, onde os elementos presentes nele representam os processos que ocorrem na interface eletrodo/solução. A modelagem do processo no circuito elétrico ocorre por meio da combinação de resistores, capacitores e/ou indutores (Rodrigues, 2019). A seguir será apresentado um resumo dos elementos do circuito.

**Resistor:** A habilidade do circuito elétrico de se opor ao fluxo dos elétrons é definido como resistência elétrica ( $R$ ), que pode ser definida como a relação entre o potencial aplicado ( $V$ ) e a corrente elétrica ( $i$ ), utilizando a Lei de Ohm dada pela equação 7 (Ferreira et al., 2023; Sacco, 2017):

$$R = V/i \quad \text{equação 7}$$

onde  $R$  é a resistência ( $\Omega$ ),  $V$  a diferença de potencial ( $V$ ) e  $i$  a corrente elétrica gerada ( $A$ ). É importante salientar que nos resistores não há desfasagem entre corrente e tensão ( $\varphi = 0$ ), tem-se então que corrente e tensão estão em fase. Nos sistemas eletroquímicos o resistor é empregado para modelar, principalmente, a resistência da solução que está em contato com a interface do eletrodo/material e a resistência à transferência de carga da reação eletroquímica (Rodrigues, 2019).

A resistência a transferência de carga está relacionada à transferência eletrônica e a concentração iônica dos reagentes e produtos na interface eletrodo/eletrólito em um intervalo de tempo. Como a lei de Faraday anuncia que uma reação eletroquímica ocorrerá sempre que houver uma passagem de corrente elétrica através da interface eletrodo/eletrólito, essa resistência está associada à densidade de corrente faradaica (Viegas et al., 2021).

**Capacitor:** São dispositivos que armazenam carga elétrica em condutores isolados, devido a presença de um campo elétrico, o qual produz um desequilíbrio interno de carga elétrica. O capacitor é definido pela sua capacitância (C) e podem ter uma geometria genérica, sendo as mais comuns a planar, cilíndrica e a esférica. Sua principal função é a de armazenamento da energia potencial elétrica (Ferreira et al., 2023). Esse elemento de circuito se comporta como um componente imaginário puro com ângulo de fase igual a  $-\pi/2$  (Sacco, 2017).

**Elemento de fase constante:** A aplicação de uma diferença de potencial ao eletrodo provoca a polarização de cargas na superfície, conseqüentemente forma-se uma dupla camada de íons de carga oposta na interface eletrodo solução. Essa dupla camada elétrica é idealmente representada por um capacitor de placas paralelas. Porém, a presença de irregularidades na superfície do eletrodo (ex. rugosidade, distribuição dos sítios ativos não uniformes) faz o comportamento dessa interface se afastar do comportamento de um capacitor ideal (Rodrigues, 2019). Para modelar os sistemas eletroquímicos com o uso de sistemas elétricos equivalente, o capacitor precisa ser substituído por um elemento de fase constante, que é representado pela equação 13:

$$z_{efc} = 1/Q_{efc}(j\omega)^n \quad \text{equação 13}$$

Onde n é o valor da exponencial do  $Q_{efc}$  podendo variar de 0 a 1,0; basicamente quando n=1 o elemento de fase constante se comporta como um capacitor puro, já se n=0 um resistor puro é obtido. O parâmetro  $Q_{efc}$  é relacionado ao caráter capacitivo do sistema (Ribeiro, 2020).

**Elemento de Warburg:** É um caso particular do elemento de fase constante, onde n=0,5. Esse elemento é muito usado na interpretação de dados de impedância na região da

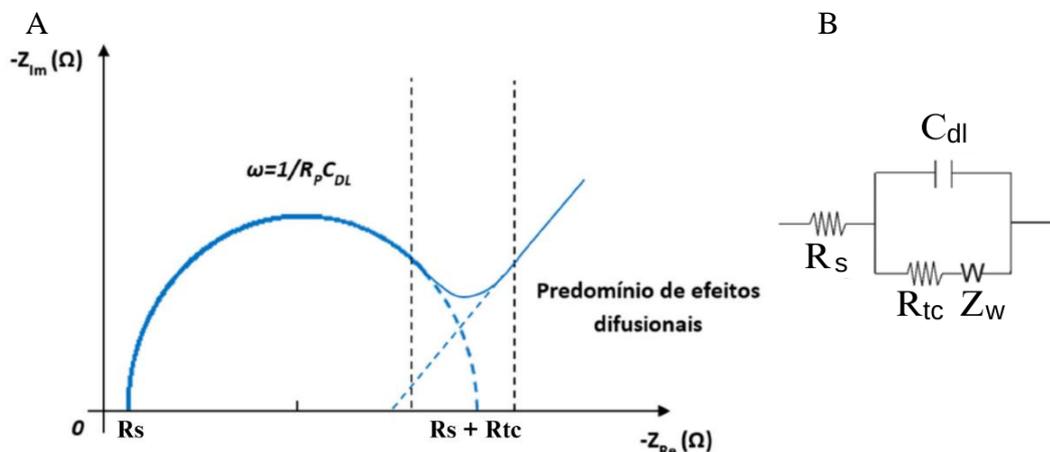
baixa frequência e representa a difusão de íons do seio da solução para a interface eletrodo/solução (Ribeiro, 2020) e é útil para caracterizar as camadas de difusão semi-infinita (Ferreira et al., 2022). A impedância do elemento de Warburg varia em função da frequência, de forma que para valores intermediários valores há impedância relativamente pequena aumentando com a redução da frequência, de forma que para a sua determinação experimental a frequência utilizada deve ser baixa (Viégas et al., 2021; Ferreira et al., 2022).

A impedância é comumente representada graficamente através do diagrama de Nyquist, Figura 9, onde se encontram representados os componentes de impedância imaginário ( $Z''$ ), eixo y, em função do componente real ( $Z'$ ), eixo x. Sendo que primeiro encontro da curva com o eixo real, situado na região de altas frequências, indica a resistência ôhmica ( $R_s$ ), enquanto que o segundo encontro nesse mesmo eixo, que ocorre na região de baixas frequências, indica a resistência de transferência de carga ( $R_{tc}$ ) somada a  $R_s$  (Viegas et al., 2021). Enquanto que nas regiões de frequências intermediárias é desenvolvido o arco capacitivo, onde a partir do pico desse arco é possível calcular através da equação 14 a capacitância da dupla camada ( $C_{dl}$ ) presente no sistema analisado

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_{tc}} \quad \text{equação 14}$$

sendo que  $f_{max}$  representa a frequência onde a componente imaginária da impedância é máxima (Oliszeski et al., 2023).

**Figura 9:** Representação de Nyquist para um elemento de Warburg onde em baixas frequências há o predomínio do efeito fusional (A), Representação do circuito de Randles (B).



Se o espectro de impedância observado no diagrama de Nyquist é dominado pelas características do semicírculo, isso significa que o processo eletroquímico na superfície do eletrodo é limitado pela velocidade de transferência eletrônica. No entanto, quando ocorre o aparecimento de uma região linear nas frequências baixas, indica que a corrente faradaica é limitada pela difusão da espécie eletroativa pois a transferência eletrônica é rápida. Isso indica que o sistema eletroquímico apresenta processos controlados por difusão e transferência de carga. Esse comportamento linear pode ser modelado com o uso do elemento de Warburg,  $Z_w$  (Rodrigues, 2019).

O circuito de Randles é a representação comum, mais simples, dos sistemas eletroquímicos. Este circuito é normalmente explorado para modelar um sistema eletroquímico composto por um eletrodo imerso em uma solução eletrolítica com espécies iônicas dissolvidas (Sacco, 2017). Esse circuito é composto por uma  $R_s$  associada em série com a  $C_{dl}$  e em paralelo com a  $R_{tc}$  associada com a  $Z_w$ . Sendo que esse último elemento tem seu domínio em regiões de baixas frequências e é apresentado por um ângulo de fase de  $45^\circ$ , que corresponde à difusão semi-infinita (Ribeiro, 2020).

### 3.6. AVALIAÇÃO VERDE

Com o aumento da preocupação com o meio ambiente, a química analítica se voltou ao desenvolvimento de métodos ecológicos com o objetivo de minimizar o impacto ambiental dos procedimentos (Kowtharapu et al., 2023). Desenvolver um método analítico compatível com os princípios da química verde se tornou extremamente importante para aplicação deste conceito nas mais diversas indústrias (Elshahed et al., 2022).

A química verde, também conhecida como química sustentável ou circular é um ramo da química e da engenharia química preocupado com o desenvolvimento de produtos e processos que reduzam ou eliminem a produção e o uso de produtos químicos nocivos para minimizar a poluição. Várias ferramentas métricas verdes foram desenvolvidas e estão disponíveis para avaliar o nível de sustentabilidade métodos analíticos (Kowtharapu et al., 2023). Cada métrica adota diretrizes específicas, destinadas a garantir uma avaliação abrangente do impacto ambiental do método e a promover uma abordagem equilibrada entre a obtenção de resultados de alta qualidade e a minimização do uso de substâncias perigosas (Soliman et al., 2024).

Dentre as métricas disponíveis a Eco-Escala analítica e a GAPI são as métricas mais amplamente utilizadas porque são aplicáveis à maioria dos processos analíticos além de que as citações do Scopus dos artigos que descrevem essas métricas são bastante altas (Sajid e Płotka-Wasyłka, 2023).

A Eco-Escala analítica é um método semiquantitativo que foi desenvolvido em 2012 é a ferramenta mais comumente usada para avaliar o “verde” dos métodos analíticos. O valor da escala analítica é calculado por pontos de penalização que são calculados pelos produtos químicos utilizados, uso de energia dos instrumentos, riscos ocupacionais e resíduos. O valor da sustentabilidade do método é obtido pela subtração do total dos pontos de penalidade da escala total de 100, onde 100 é a análise ideal (Sajid e Płotka-Wasyłka, 2023). De acordo com a Eco-Escala analítica, se o valor for  $> 75$ , é considerado excelente; se o valor for  $> 50$ , é considerado aceitável, no entanto, se o valor for  $< 50$  o método é considerado não ecológico (Kowtharapu et al., 2023). O procedimento de cálculo dos pontos de penalidade está incluído na tabela 2.

Tabela 2: Regras e critérios analíticos da Eco-escala para avaliação do método analítico (Kowtharapu et al., 2023)

Nome		Crítérios para o cálculo dos pontos de penalidade
Produtos Químicos ou Reagentes		<p>Os pontos de penalidade serão calculados verificando o número de símbolos presentes na identificação de perigos, a palavra-sinal na ficha de dados de segurança do material (FISPQ) e o volume do produto químico ou reagente utilizado no procedimento seguindo as etapas.</p> <p><b>Passo 1:</b> Número de símbolos presentes da FISPQ Se a palavra-sinal for mencionada como ‘‘PERIGO’’, multiplique cada pictograma por 2. Se a palavra-sinal for mencionada como ‘‘AVISO’’, calcule 1 ponto para cada símbolo.</p> <p><b>Passo 2:</b> Se o volume utilizado for &lt; 10 mL, considere como 1 ponto de penalidade. Se o volume utilizado for de 10 mL a 100 mL, considerar 2 pontos de penalidade. Se o volume for &gt; 100 mL, considerar 3 pontos de penalidade.</p> <p><b>Passo 3:</b> Multiplique os pontos de penalidade da etapa 1 pelos pontos de penalidade da etapa 2 e relate-os como os pontos de penalidade finais do produto químico ou reagente específico.</p>
Instrumentos	Energia	<p>Os pontos de penalização pelo consumo de energia serão considerados da seguinte forma.</p> <p>1 Se a energia for consumida &lt;0,1 kWh por amostra, o ponto de penalidade é 0. 2 Se a energia for consumida &lt;1,5 kWh por amostra, o ponto de penalidade será 1. 3 Se a energia for consumida &gt;1,5 kWh por amostra, o ponto de penalidade será 2. Depende da liberação de vapores no meio ambiente.</p>
	Resíduos ocupacionais	<p>1 Caso o procedimento não libere vapores no ambiente, os pontos de penalização são 0. 2 Caso o procedimento libere vapores no ambiente, os pontos de penalidade deverão ser 3.</p>
Resíduos	Quantidade de resíduos	<p>O total de pontos de penalidade de resíduos produzidos será calculado da seguinte forma.</p> <p>1 Se o resíduo gerado for &lt;1 mL, o ponto de penalidade é 1. 2 Se os resíduos geraram de 1 a 10 mL, os pontos de penalidade serão 2. 3 Se o resíduo gerado for &gt;10 mL, os pontos de penalização são 5.</p>
	Gerenciamento	<p>1 Caso o resíduo gerado tenha processo de reciclagem, o ponto de penalidade é 0. 2 Caso o resíduo gerado tenha processo de degradação, o ponto de penalização é 1. 3 Caso o resíduo gerado possua processo de passivação, o ponto de penalização é 2. 4 Caso o resíduo gerado não tenha tratamento, o ponto de penalização é 3.</p>

Já o Índice de Procedimento Analítico Verde (GAPI) é uma técnica qualitativa que foi desenvolvido por Płotka-Wasyłka em 2018. O GAPI é representado como um pictograma com as cores vermelha, amarela e verde. O pictograma tem um total de 5 seções que são 1) Fornecimento de amostras, 2) Tipo de método, 3) Preparação de amostras, 4) Reagentes e produtos químicos usados e 4) Instrumentação. A seleção das cores dos pictogramas é baseada na tabela 3.

O GAPI complexo foi desenvolvido pra complementar o método GAPI já existente. Para isso foi acrescentado um glifo hexagonal na parte inferior do pictograma principal do GAPI como exemplificado na Figura 10. Esse glifo possui seis partes e analisa a sustentabilidade do processo de pré-análise (Kowtharapu et al., 2023). As regras para o GAPI complexo se encontram nas tabelas 4 e 5.

**Figura 10:** Pictograma da metodologia GAPI Complexo



FONTE: Kowtharapu et al., 2023

Tabela 3: Regras e critérios do GAPI para avaliação do método analítico (Płotka-Wasyłka e Wojnowski, 2021).

Nome do Pictograma	Subnúmero da peça	Nome da subparte	Seleção de cores pelas condições reais		
			Verde	Amarelo	Vermelho
Fornecimento de amostra	1	Coleção	Em linha	On-line	Offline
	2	Preservação	Nenhum	Químico ou físico (apenas um)	Ambos (Físico e Químico)
	3	Transporte	Nenhum	Obrigatório	–
	4	Armazenamento	Nenhum	Condição normal	Condição especial
Tipo de método Preparação de amostra	5	Direto/indireto	Sem preparação	Preparação simples	Extração necessária
	6	Escala de extração	Nano	Micro	macro
	7	Solventes/Reagentes	Nenhum	Solventes/reagentes verdes	Solventes/reagentes não verdes
	8	Tratamentos adicionais	Nenhum	Simple (limpeza e remoção de solvente)	Avançado
Reagentes e produtos químicos	9	Volume	<10 mL	10–100 mL	>100 mL
	10	Valor de risco à saúde	0 a 1	2 a 3	4 ou superior
	11	Valor de inflamabilidade ou instabilidade	0 a 1	2 a 3	4 ou superior
Instrumentação	12	Uso de energia	<0,1 kWh por amostra	<1,5 kWh por amostra	>1,5 kWh por amostra
	13	Risco ocupacional	Nenhum	-	Vapores para a atmosfera
	14	Resíduos	<1 mL	1–10 mL	>10 mL
	15	Tratamento de resíduos	Reciclando	Degradação	Sem tratamento
Símbolo	O	Presente	Se o método for utilizado para fins qualitativos e quantitativos		
		Ausente	Se o método for usado apenas para qualitativo.		

Tabela 4: Regras e critérios GAPI Complexo para avaliação do método analítico

Nome do Pictograma	Subnúmero da peça	Nome da subparte		Seleção de cores pelas condições reais		
				Verde	Amarelo	Vermelho
I	NA	Coleta		>89%	70–89%	<70%
II	NA	Temperatura/Tempo		TA, <1h	TA, >1h ou aquecer, <1h ou esfriar até 0 °C	Aquecer, >1h ou esfriar < 0 °C
III	NA	Número de regras cumpridas do quadro 5		5–6	3–4	1–2
IV	a	Reagentes/ Solventes	Risco à saúde	Ligeiramente tóxico/irritante	Moderadamente tóxico/causa incapacitação	Lesões graves/cancerígenas para animais
	b		Risco de segurança	Valor de risco à saúde da NFPA 0 ou 1 Valor de inflamabilidade NFPA 0 ou 1. Nenhum perigo especial	Valor de risco à saúde da NFPA 2 ou 3 Valor de inflamabilidade NFPA 2 ou 3 perigo especial envolvido	Valor 4 de risco à saúde da NFPA Valor de inflamabilidade 4 da NFPA
V	a	Instrumentação	Grupo técnico	Configuração comum	Configuração adicional/instrumentos semiavanzados usados	Equipamento de pressão >1atm/porta-luvas
	b		Energia	≤0,1 kWh por amostra	≤1,5 kWh por amostra	≥1,5 kWh por amostra
	c		Risco ocupacional	Hermetização do processo analítico	–	Vapores para a atmosfera
VI	a	Purificação do ponto final		Nenhum/processo simples	Purificação padrão	Purificação avançada
	b	Pureza		>98%	97–98%	<97%
	c	Desperdício		<1 mL	1–10 mL	>10 mL

Campo adicional

Fator E = Massa total de resíduos do processo/Massa total de produto

TA: Temperatura ambiente

Tabela 5: Componentes da química verde que trazem resultado na economia do processo

Requisito	Componente de química verde	Pontos	Resultado na economia de síntese/reação/processo
Projeto	Aplicação de projeto experimental para reduzir ou eliminar o uso ou geração de substâncias perigosas	1	Ajuda a encontrar métodos e técnicas para acelerar reações químicas usando pequenas quantidades de reagentes para produzir resultados equivalentes na mesma faixa de preço
	Avaliação do ciclo de vida do produto químico, incluindo a sua concepção, fabrico, utilização e, em última análise, eliminação	1	Poderá levar a uma redução no número de etapas sintéticas e resultar no aumento da produção e da capacidade da planta, reduzindo ao mesmo tempo o consumo de energia e água.
Uso	Utilização de matérias-primas, eliminação de resíduos e evitando o uso de reagentes e solventes tóxicos e/ou perigosos	1	Ajuda a encontrar métodos e técnicas para acelerar reações químicas usando pequenas quantidades de reagentes para produzir resultados equivalentes na mesma faixa de preço
	Prevenção da poluição através da minimização de resíduos e prevenção de substâncias tóxicas e perigosas	1	Usar menos produtos químicos na fabricação de produtos resulta na redução de resíduos, o que, por sua vez, reduz o custo de descarte e tratamento de resíduos químicos
Esforço	Esforço para minimizar o gasto de energia e produtos químicos	1	Usar menos produtos químicos na fabricação de produtos resulta na redução de resíduos, o que, por sua vez, reduz o custo de descarte e tratamento de resíduos químicos
	Esforço para usar reagentes inofensivos, solventes alternativos e novas vias de síntese	1	

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. PREPARO DAS SOLUÇÕES

A solução padrão de CBZ foi preparada na concentração de  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ , pela dissolução do padrão CBZ (Aldrich, 97%) em acetonitrila (Dinâmica, PA) e ácido sulfúrico (Dinâmica) na proporção de 9:1. Para evitar uma possível degradação do composto, a solução estoque foi utilizada por um período de duas semanas. As soluções de trabalho foram preparadas pela dissolução da solução estoque em eletrólito de suporte.

Como eletrólito de suporte foi utilizado tampão Britton-Robinson ( $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ ). Para o seu preparo foram adicionados em um balão volumétrico de 0,5 L: 4,35 mL de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) (Neon, PA), 5,05 mL de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) (Dinâmica, PA) e 4,64 g de ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) (Dinâmica, PA). Em seguida o volume foi completado com adição de água ultrapura. A correção para valor de pH desejado foi realizada gotejando solução de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) (Dinâmica, PA)  $4,00 \text{ mol L}^{-1}$ .

A solução de Fe (II) e Fe (III) utilizada para o cálculo da área eletroativa dos eletrodos foi preparada pela dissolução de 0,165g ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) de ferricianeto de potássio ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ), de 0,211 g ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) de ferrocianeto de potássio ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) e de 37,285 g ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) de cloreto de potássio ( $\text{KCl}$ ) em 0,5L de água ultrapura.

Para a construção do eletrodo de pasta de carbono foi utilizado pó de grafite (Alfa Aesar) e óleo mineral como aglutinante, já para o preparo dos eletrodos modificados foi acrescentado a pasta zeólitas faujasita (Fau) ou faujasita modificada com CTAB. Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente

Todas as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura obtida através de osmose reversa e foram devidamente rotuladas e armazenadas. Todos os resíduos gerados foram estocados em frascos devidamente rotulados

### 4.2. INSTRUMENTAÇÃO E MATERIAIS

As medidas de voltametria cíclica foram obtidas em potenciostato/galvanostato PalmSens start3+ e para obtenção dos dados, o software PSTRACE 4.2. Já as medidas de

voltametria de pulso diferencial foram realizadas em um potenciostato/galvanostato modelo Solartron Analytical e para a obtenção dos dados o software Modulab. Os equipamentos foram conectados a um sistema convencional de três eletrodos, sendo um fio de platina usado como auxiliar, um eletrodo Ag|AgCl (KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>) como referência e como eletrodo de trabalho a pasta de carbono modificada. A célula eletroquímica utilizada foi de vidro (volume de 20mL) com uma tampa de Teflon com orifício para a entradas dos eletrodos.

Um pHmetro de bancada Bell, modelo PHS3BW e um eletrodo de vidro combinado foram empregados nas medidas de pH das soluções tampão. Todas as pesagens serão realizadas em balanças analíticas com precisão de 0,001g.

O tratamento de dados foi realizado pelos programas Microsoft Excel e Origin Lab 9.0.

#### 4.3. AS AMOSTRAS

As amostras de água de rio foram coletadas do Rio Paraíba do Sul em um ponto de acesso próximo a UFF/Aterrado, as coletas foram realizadas em 3 dias diferentes utilizando tubos falcons devidamente higienizados. As amostras foram homogeneizadas e filtradas com papel filtro utilizando funil de vidro. As diluições das amostras foram feitas diretamente na célula eletroquímica.

#### 4.4. SÍNTESE DA ZEÓLITA FAUJASITA

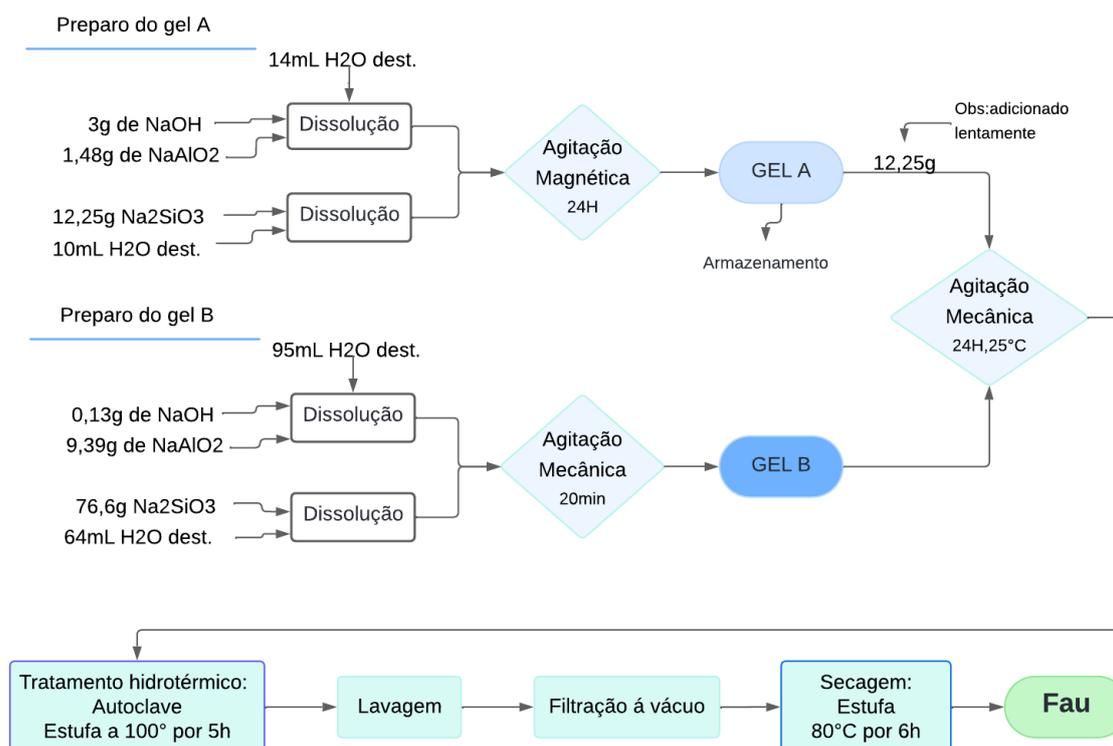
A síntese da faujasita e sua funcionalização foi realizada de acordo com estudos prévios do nosso grupo de pesquisa e executada no Laboratório de Materiais e Eletroquímica do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal Fluminense em Volta Redonda. A mistura reacional é obtida a partir do preparo de dois géis de síntese (A e B).

O preparo do gel A consiste em dissolver 3g de hidróxido de sódio (NaOH) (Dinâmica, PA) e 1,48g de aluminato de sódio (NaAlO<sub>2</sub>) (Sigma- Aldrich) em 14mL de água destilada. Em seguida, adicionou-se 12,25g de metassilicato de sódio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) (Dinâmica) em 10mL de água destilada. Essa mistura ficou sob agitação magnética por 24h.

Já o gel B foi obtido através da dissolução de 0,13g de NaOH e 9,39g de NaAlO<sub>2</sub> em 95mL de água destilada. Após a dissolução, 64mL de água destilada e 76,6g de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> foram adicionados. O sistema ficou sob agitação mecânica durante 20min.

Em seguida, 12,25g do gel A foi adicionado lentamente, ao gel B. Essa mistura permaneceu em agitação mecânica por 24h a 25°C. Passado o tempo de envelhecimento, o material foi submetido ao tratamento hidrotérmico em autoclave de aço inoxidável, permanecendo na estufa a 100° por 5h. O material obtido foi lavado com água destilada, e filtrado o vácuo. O sólido obtido foi seco em estufa a 80°C durante 6h. Esse material foi denominado de Fau. Um fluxograma do processo de síntese da zeólita Fau pode ser visto na Figura 11.

**Figura 11:** Fluxograma simplificado da síntese da zeólita Fau.

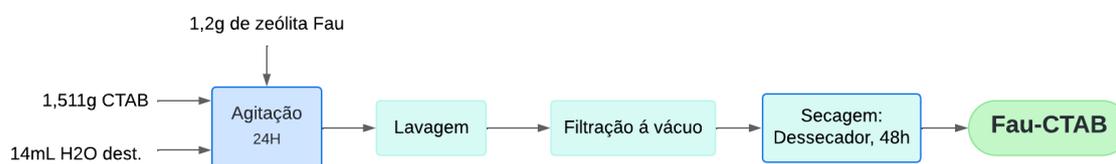


#### 4.4.1. Funcionalização da faujasita

A funcionalização da zeólita Faujasita com CTAB consistiu na mistura de 1,2g de zeólita e 1,511g de Brometo de hexadecildodeciltrietilamônio (CTAB) (Sigma-Aldrich, 98%). Em seguida, foi adicionado 120mL de água destilada, essa mistura ficou sob

agitação por um período de 24h. Passado esse tempo o material foi filtrado, lavado com água destilada em abundância e seco em dessecador por 48h, conforme Figura 12.

**Figura 12:** Esquema simplificado da funcionalização da zeólita Fau com CTAB



#### 4.5. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

As amostras sintetizadas foram submetidas a diferentes técnicas de caracterização para obter uma compreensão estrutural e composicional do sólido. As análises foram feitas no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Espírito Santo.

A aplicação da técnica de Difração de Raios-X forneceu informações sobre a cristalinidade e formação da fase faujasita. A amostra macerada foi analisada à temperatura ambiente pelo equipamento de difração de raio-X SHIMADZU, modelo XRD-6000, com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), com o ângulo de difração ( $2\theta$ ) variado de 10 a 40° em intervalos de 0,02°, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

A análise elementar semi-quantitativa foi realizada através da técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), para a qual foi utilizado o equipamento Bruker S8 Tiger.

Análises Termogravimétricas (TGA) foram realizadas no equipamento TGA-50H Shimadzu numa faixa de temperatura de 25 a 600 °C, numa taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> sob fluxo de ar sintético (50 mL min<sup>-1</sup>).

As medidas de potencial Zeta foram medidas no equipamento Anton Paar Particle Analyzer Litesizer 500 em modo automático agitado por 30 segundos onde as amostras foram suspensas em água ultrapura.

As análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no equipamento FT-IR Cary 630 da Agilent Technologies, em paletes de amostras, região de 650-4000 cm<sup>-1</sup>, 16 scans e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

## 4.6. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS

### 4.6.1. Preparo dos eletrodos de pasta de carbono modificados

Foi estudada a melhor percentagem do agente modificador para a confecção do eletrodo de trabalho a partir de uma mistura de material carbonáceo (grafite em pó Sigma – Aldrich), zeólita e aglutinante. Como modificador foram utilizadas as zeólitas, Fau e Fau-CTAB. A quantidade de cada substância pode ser vista na Tabela 6. O eletrodo de pasta de carbono sem modificação (CPE) foi preparado na razão 70:30 de pó de grafite e óleo mineral. Os componentes das pastas foram pesados em balança analítica, macerados manualmente por cerca de 20 min em almofariz e pistilo de porcelana para obter pastas homogêneas e inseridos em tubo de polietileno contendo um contato metálico conforme a Figura 13.

**Figura 13:** Imagem ilustrativa de um CPE

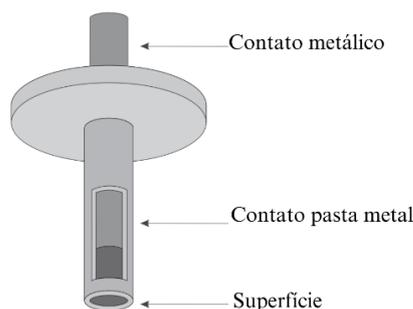


Tabela 6: Percentagem do agente modificador para o preparo dos eletrodos de trabalho modificados:

<b>Grafite</b>	<b>Óleo mineral</b>	<b>Zeólita Fau</b>	<b>Grafite</b>	<b>Óleo mineral</b>	<b>Zeólita Fau-CTAB</b>
0,086	0,036	0,025	0,0862	0,036	0,010
0,086	0,036	0,010	0,0862	0,036	0,005
0,086	0,036	0,005	0,175	0,072	0,005

Após a escolha da melhor percentagem do agente modificador, foram preparados três eletrodos de trabalho afim de verificar qual possuía melhor desempenho de resposta na oxidação do CBZ: CPE, eletrodo de pasta de carbono modificado com zeólita faujasita (CPE/Fau) e eletrodo de pasta de carbono modificado com zeólita faujasita funcionalizada com CTAB (CPE/Fau-CTAB). Após a preparação dos eletrodos estes foram submetidos a polimento em papel filtro e em seguida lavados em água ultrapura. Esse procedimento de limpeza também foi realizado entre as medições.

#### 4.7. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS

Para as medidas eletroquímicas de caracterização dos eletrodos, foi empregada a técnica de voltametria cíclica realizada em uma célula eletroquímica contendo 15,00 mL da solução de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  (1,00 mmol L<sup>-1</sup>) em KCl (1,00 mol L<sup>-1</sup>), nas velocidades de varreduras de 10, 20, 50, 100, 150, 200, 250, 300 e 350 mV s<sup>-1</sup>.

Foram investigadas as propriedades eletrocatalíticas da interface eletrodo solução dos CPE preparados: resistência da solução ( $R_s$ ), resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ) e capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ ) em potencial de circuito aberto (PCA) por EIS usando potenciostato/galvanostato modelo Solartron Analytical e para a obtenção dos dados o software Modulab. Essas medidas foram realizadas em circuito aberto num potencial de 0,00 V por 10s, na presença de 5 mmol L<sup>-1</sup>  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  em 0.5 mol L<sup>-1</sup> KCl, com uma perturbação de potencial de 10mV e uma faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz.

Os resultados da EIS foram interpretados com base no diagrama de Nyquist onde a interseção do semicírculo com o eixo real em frequências mais altas corresponde a  $R_s$  e o diâmetro do arco capacitivo ao valor da  $R_{ct}$ . Já a  $C_{dl}$  foi calculada utilizando a equação 09.

#### 4.8. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Foram realizadas a otimização dos parâmetros do meio (pH e pré-concentração) e da técnica DPV (amplitude de pulso, período de pulso e tempo de pulso) para se determinar as condições experimentais que possuem maior sensibilidade na determinação de CBZ, conforme a Tabela 7. Nesses estudos de otimização foi utilizada uma solução de CBZ de 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , diluída a partir da solução estoque em tampão Britton-Robinson.

Tabela 7: Condições avaliadas para detecção do CBZ

<b>Parâmetros</b>	<b>Intervalo de estudo</b>
Tampão BR pH	4,0-8,0
Tempo de pré-concentração	0,0-450 s
Amplitude de pulso	10-60 mV
Tempo de pulso	60-90 ms
Período de pulso	300-600 ms

#### 4.9. CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA

Estabelecidas as melhores condições para a oxidação de CBZ, a curva analítica foi construída e os voltamogramas de pulso diferencial foram obtidos pelas adições crescentes de 250  $\mu\text{L}$  de uma solução de CBZ  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  em 25mL do eletrólito de suporte tampão BR (pH 6), sobre a faixa linear de  $0,05 \mu\text{mol L}^{-1}$  a  $3 \mu\text{mol L}^{-1}$ , utilizando os parâmetros otimizados de DPV  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em uma janela de potencial de 0,4 a 1,5 V.

#### 4.10. PARÂMETROS DE DESEMPENHO DO MÉTODO ANALÍTICO DESENVOLVIDO

O processo de validação de métodos analíticos consiste em avaliar parâmetros de desempenho que demonstrem a eficiência do método desenvolvido. No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), através da RDC nº166 de julho de 2017; e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) através do documento DOQ-CGCRE-008, são as agências credenciadoras responsáveis por disponibilizar as diretrizes para a eficiência do método proposto (Nunes, 2021). Segundo essas agências os parâmetros de desempenho de um método são: seletividade, limite de detecção (qualitativos e quantitativos), limite de quantificação, linearidade/sensibilidade, repetibilidade, reprodutibilidade e recuperação (quantitativos).

De acordo com o DOQ-CGCRE-008, publicado pelo INMETRO, sensibilidade de um método analítico é a sua habilidade de obter resultados que são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra. Para verificar a sensibilidade do método desenvolvido, a curva analítica foi construída para o eletrodo modificado aplicando os melhores resultados nos testes preliminares. Essa curva foi construída com adição de alíquotas da solução diluída do CBZ na célula eletroquímica, que inicialmente continha apenas o eletrólito de suporte. As leituras do branco foram realizadas antes das adições de alíquotas do analito.

Para se obter a sensibilidade do método a partir da curva analítica previamente construída, é determinada a equação da reta ( $y = a + bx$ ), onde o valor do coeficiente angular (b) corresponde a sensibilidade do método.

A partir da curva analítica pode ser determinado o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ). Segundo a ANVISA o LD deve ser demonstrado pela “obtenção da menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém, não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas”. Já o LQ é “a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas”. A estimar dos valores de LD e LQ foram obtidas pelas equações 15 e 16, respectivamente:

$$LD = \frac{3,3S_b}{b} \quad \text{equação 15}$$

$$LQ = \frac{10S_b}{b} \quad \text{equação 16}$$

Sendo  $S_b$  o desvio padrão de dez brancos e  $b$  a sensibilidade da curva analítica.

Para avaliar a precisão do método proposto, foram realizados testes de repetibilidade e reprodutibilidade do eletrodo CPE/Fau-CTAB. As varreduras eletroquímicas foram realizadas dentro da faixa de linearidade utilizando uma solução de CBZ na concentração de  $1,0 \mu\text{molL}^{-1}$  e o tampão BR pH 6. Para avaliar a repetibilidade foram registradas 10 medidas sucessivas, realizadas exatamente do mesmo modo. Entre as medições foi realizada a limpeza da superfície do eletrodo. Já para o critério de reprodutibilidade, foram realizadas 6 medições em diferentes superfícies, ou seja, foi realizada a substituição de toda a pasta entre as varreduras. O critério de aceitação levou em consideração a baixa concentração da solução analisada e os desvios padrão relativos para os critérios de repetibilidade (11%) e reprodutibilidade (16%) propostos pelo INMETRO. Os termos de coeficiente de variação foram calculados conforme a equação 17.

$$DP(\%) = (s/\bar{X}) * 100 \quad \text{Equação 17}$$

Onde:  $s$  é o desvio padrão e  $\bar{x}$  a média do conjunto de medidas.

A exatidão do método pode ser avaliada através da realização de ensaios de recuperação utilizando uma amostra real. Como a matriz proposta para a quantificação em

amostra real, água superficiais do Rio Paraíba do Sul, é uma matriz complexa, curvas analíticas foram construídas. Foi realizado o método de adição padrão, proposto pelos órgãos governamentais já citados, onde quantidades conhecidas de CBZ foram adicionadas a célula eletroquímica contendo 15mL do tampão BR pH 6 e 150 µL da água do rio previamente filtrada. A faixa de concentração utilizada foi de 0,5 a 3 µmol L<sup>-1</sup>.

A exatidão foi expressa como recuperação analítica pela equação 18.

$$\frac{\text{Valor observado}}{\text{Valor esperado}} * 100\% \quad \text{Equação 18}$$

#### 4.11. APLICAÇÃO DAS MÉTRICAS DE AVALIAÇÃO VERDE

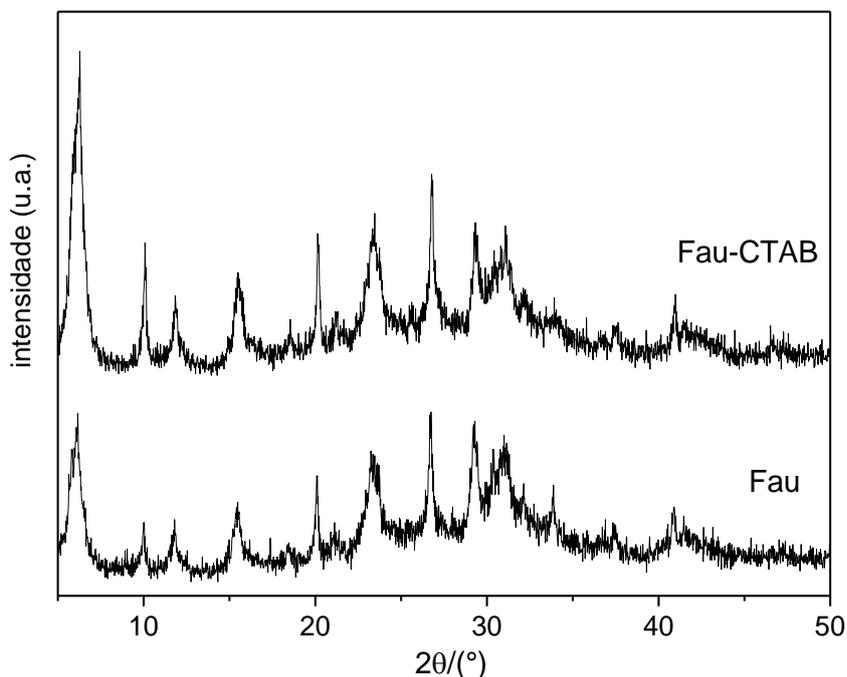
Para avaliar a sustentabilidade dos eletrodos desenvolvidos foram utilizadas as matrizes: Eco-Escala analítica e o Complex-GAPI. As regras de aplicação de cada uma delas estão descritas das tabelas 2 a 5 e foram aplicadas conforme descrito em detalhes pelos artigos Płotka-Wasyłka e Wojnowski (2021) e Gałuszka et al. (2012). Para a aplicação do GAPI complexo foi utilizado o software gratuito desenvolvido pelos autores próprio a aplicação da técnica, que pode ser encontrado no site: <https://mostwiedzy.pl/complexgapi>.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA

Os difratogramas de Raios-X (DRX) das zeólitas Fau e Fau-CTAB são exibidos na Figura 14. Foi confirmado pelo DRX a estrutura cristalina característica das zeólitas faujasita resultados semelhantes foram encontrados por Pal e Sem (2024); Dagli; Atalay-Oral; Tatlier, (2023) e Mamedova (2022). Verifica-se que o difratograma da faujasita não apresenta picos que caracterizem a presença de outras fazes zeolíticas. Comparando os difratogramas das duas zeólitas percebe-se que mesmo após a funcionalização com o CTAB, as características típicas das zeólitas faujasita permaneceram intactas e preservadas.

**Figura 14:** Difratograma de raios-X da zeólita Faujasita (Fau) e Faujasita funcionalizada com CTAB (Fau-CTAB).



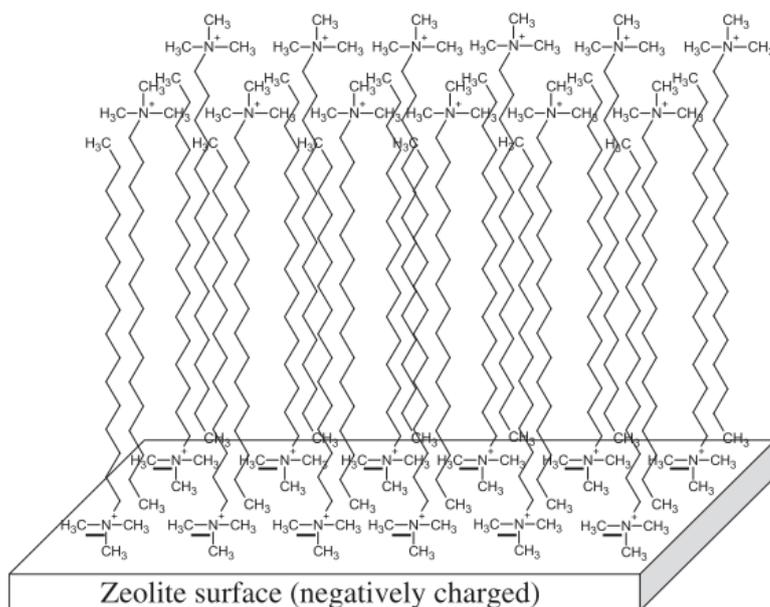
Verificou-se por fluorescência de raios-X (FRX) que a amostra Fau apresentou razão molar Si/Al= 1,4, e a razão molar no material final é menor do que o gel de partida (Si/Al =17,6). Em outras palavras, uma maior quantidade de alumínio foi incorporada na rede zeolítica, enquanto o silício pode ter permanecido solubilizado no sobrenadante durante a síntese hidrotérmica devido a maior solubilidade do Si em relação ao Al em meio alcalino. Além disso, essa baixa razão molar Si/Al na amostra Fau pode gerar uma quantidade significativa de cargas negativas, fundamentais para a funcionalização do CTAB.

A carga superficial das zeólitas foi verificada através do potencial Zeta. Os valores de potencial Zeta determinados foram de -35.8 eV e +41.8 eV para as zeólitas Fau e Fau-CTAB, respectivamente. A superfície negativa da zeólita Fau está relacionado com a presença dos íons de Al estruturais. Já o potencial altamente positivo da Fau-CTAB indica que a funcionalização modificou drasticamente a superfície da zeólita com a inserção do cátion  $\text{CTA}^+$  em camadas duplas, como proposto por (Taffarel; Rubio, 2010), Figura 15.

O CTAB é um surfactante de fácil adsorção que contém um grupo hidrofóbico de “cauda” de hidrocarbonetos de cadeia longa não polar e um grupo hidrofílico de “cabeça”

polar como pode ser visto na Figura 15. A presença desse componente pode formar uma carga positiva na superfície do eletrodo (Dong; Yang; Zhang, 2017). Tal superfície carregada positivamente pode aumentar a interação com compostos orgânicos hidrofóbicos e com ânions (De Pietre; Freitas, 2022).

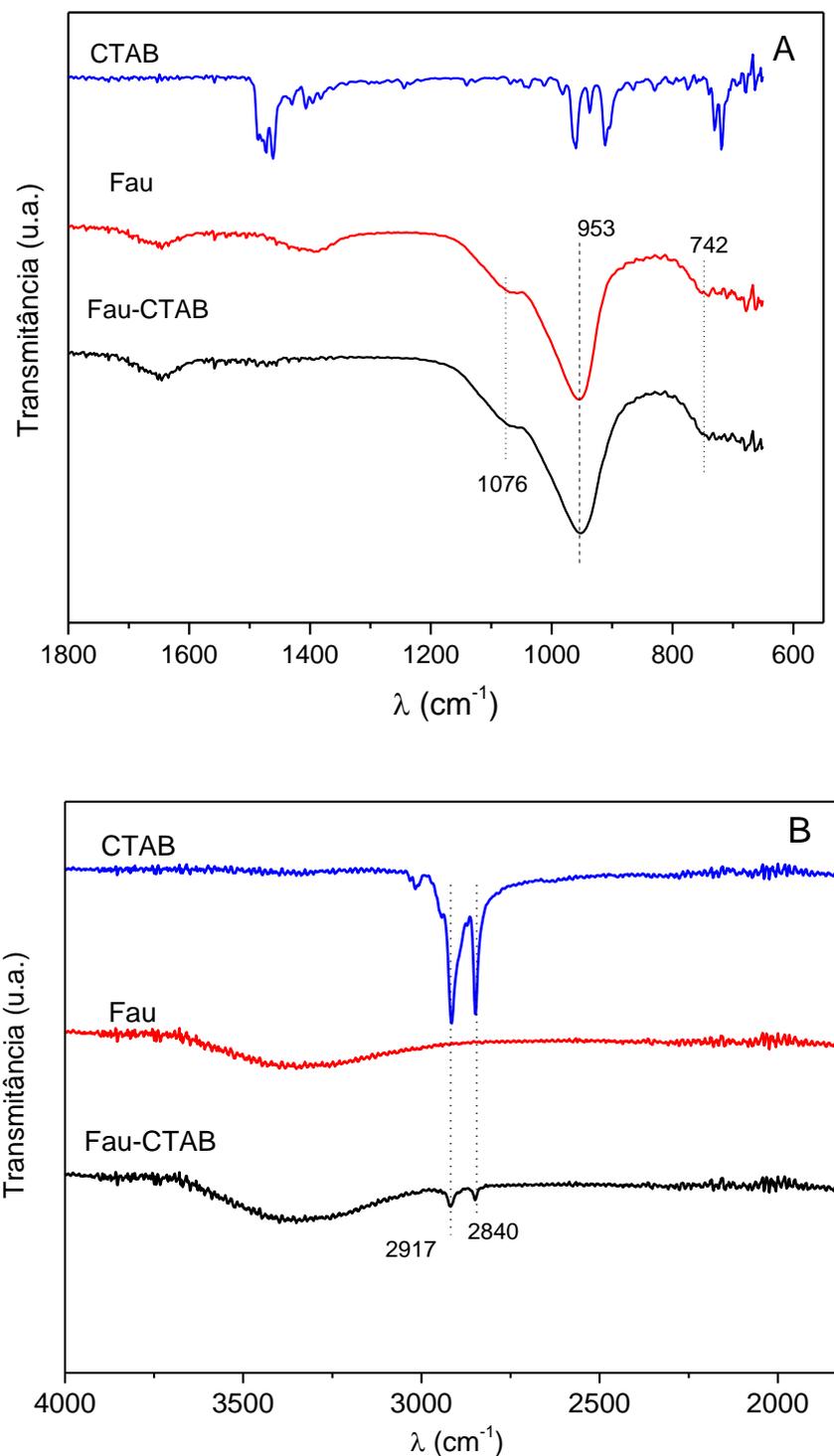
**Figura 15:** Diagrama esquemático das configurações CTAB em dupla camada na superfície da zeólita



Fonte: Taffarel; Rubio, 2010

Os espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) para as zeólitas faujasita e faujasita funcionalizada com CTAB são apresentados nas Figura 16 (A-B) em diferentes regiões. Ambas as zeólitas apresentaram sinais em 742, 953 e 1076  $\text{cm}^{-1}$  que estão relacionados à presença dos modos vibracionais dos grupos TO (Si-O e Al-O) e das espécies  $\text{TO}_4$  (Figura 16A). A presença do surfactante na Fau-CTAB pode ser constatada pelos sinais entre 2840-2922  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídos aos modos vibracionais simétricos e assimétricos dos grupos  $\text{CH}_2$  (Figura 16B), tais sinais estão ausentes no espectro referente a amostra Fau. A funcionalização com CTAB não causou deslocamento de bandas o que poderia afetar as ligações estruturais da zeólita. Esses resultados corroboram com a mudança dos valores observado para o potencial Zeta.

**Figura 16:** Espectros de infravermelho das zeólitas Fau e Fau-CTAB em diferentes regiões (A) e (B).

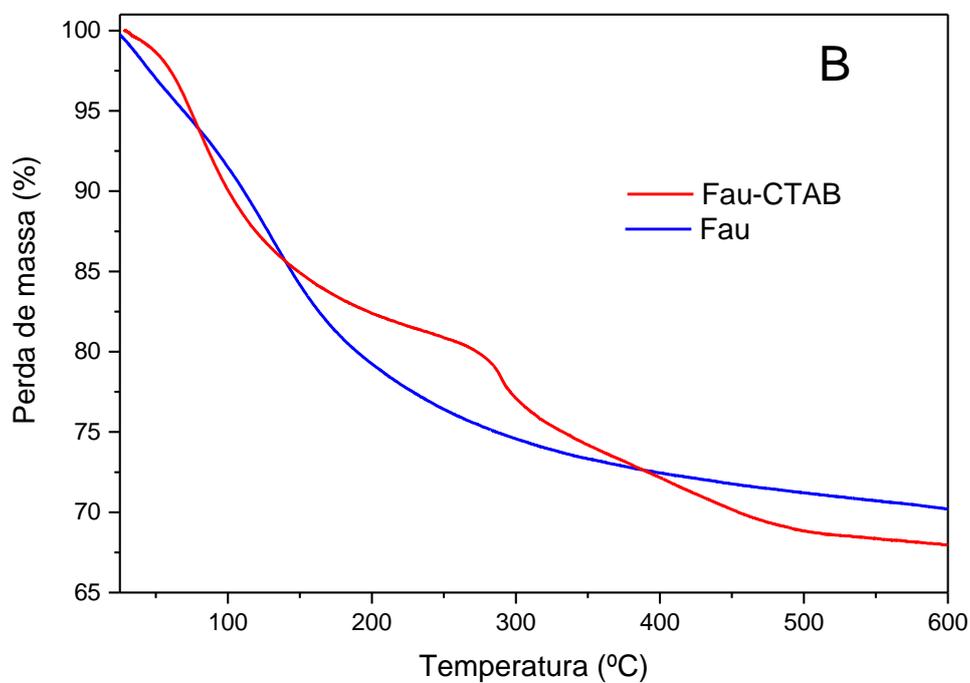
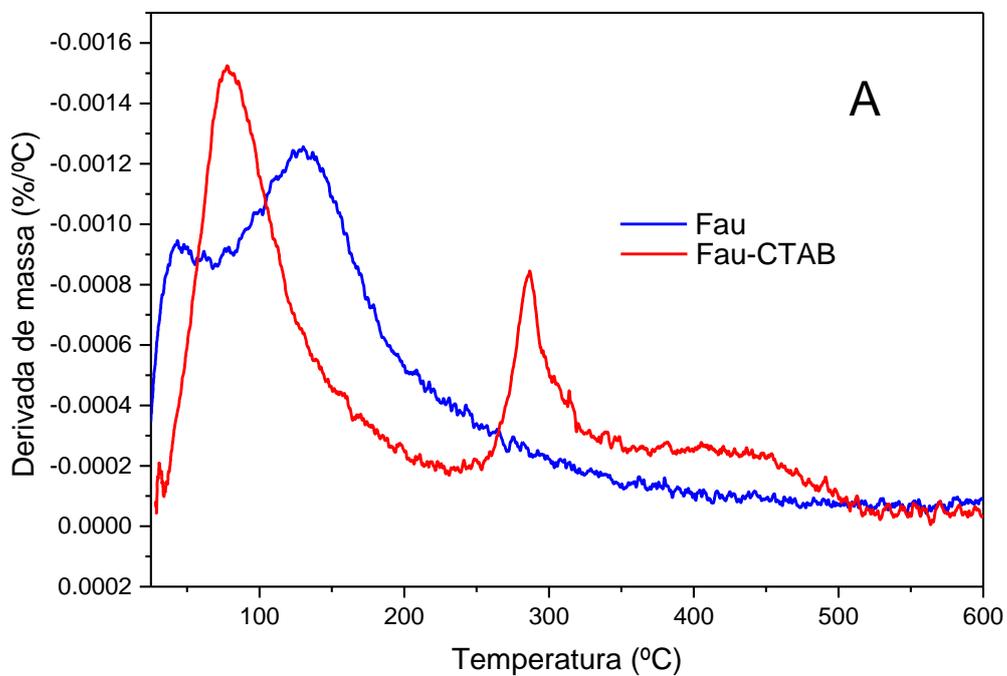


Outra evidência da presença do surfactante funcionalizado na superfície do material pode ser verificada por análise termogravimétrica e suas derivadas de perda de massa

(TGA-DTG, Figura 17 A-B). Em relação à amostra Fau (Figura 17 A), como esperado, são detectadas apenas perdas de massa abaixo de 170°C devido à presença de moléculas de água. Por outro lado, o sólido Fau-CTAB revela uma região adicional de perda de massa a 300°C com um ombro entre 400-500°C que pode ser atribuído à eliminação de CTAB ligada à estrutura inorgânica. A perda total de massa do sólido Fau-CTAB em relação à amostra Fau é pequena (Figura 17 B) e esta diferença sugere que o CTAB está funcionalizado na superfície da zeólita. A diferença do valor de perda massa encontrado entre as amostras Fau e Fau-CTAB é de apenas 3%, portanto, suficiente para mudar a carga superficial do material, conforme verificado pelas medidas de potencial zeta.

Baseado nos resultados das caracterizações, verificou-se que dois materiais e com características distintas foram obtidas. A partir de agora suas performances como modificadores de pasta de carbono na identificação e quantificação do CBZ serão investigadas.

**Figura 17:** Derivada de perda de massa sob atmosfera de O<sub>2</sub> (A) e análise termogravimétrica (B) das amostras Fau e Fau-CTAB.

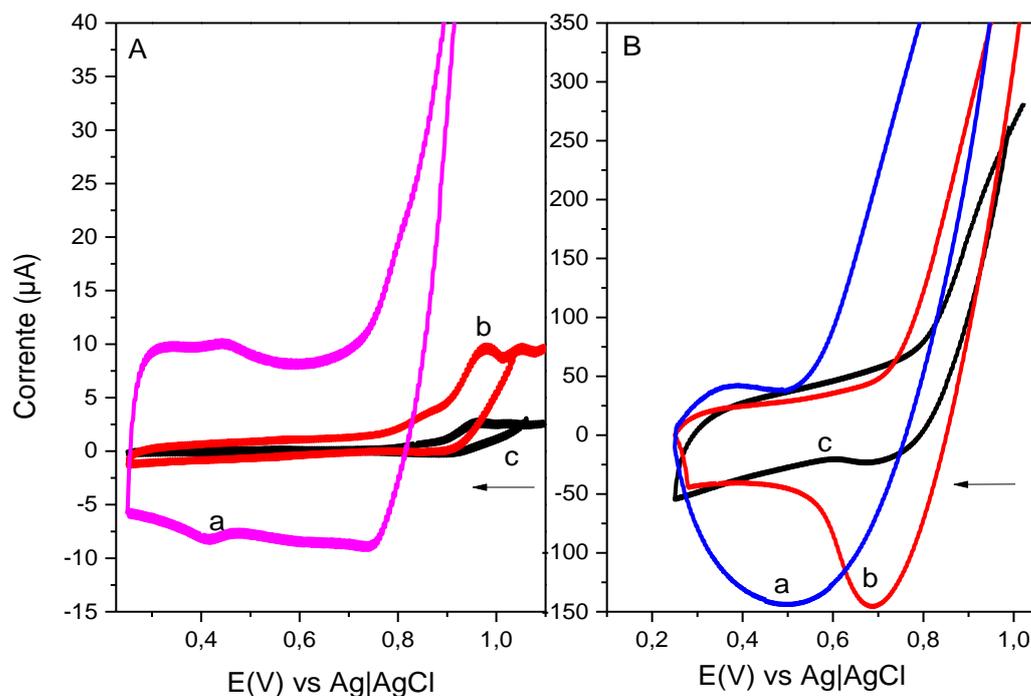


## 5.2. INFLUÊNCIA DO MODIFICADOR NA RESPOSTA ELETROQUÍMICA DO CBZ

A otimização da composição da pasta de carbono foi realizada ao se examinar o impacto das zeólitas Fau e Fau-CTAB na pasta de carbono. Sabe-se que a quantidade de zeólitas dispersa no eletrodo pode afetar a resposta eletroquímica, por isso eletrodos de pasta de carbono contendo diferentes quantidades de zeólita Fau e Fau-CTAB foram preparados e seus desempenhos voltamétricos na resposta eletroquímica de 100 $\mu$ mol de CBZ são verificados na Figura 18.

Para a obtenção desses voltamogramas foi utilizado como eletrólito de suporte tampão fosfato pH 4, na velocidade de varredura de 50  $\text{mV s}^{-1}$ . Foi verificado que eletrodo preparado contendo 8% de zeólita Fau-CTAB não demonstrou reação eletroquímica devido às suas propriedades isolantes desse material (Kemmegne-Mbougouen; Tchoumi, 2023; Walcarius, 2008), sendo assim menores quantidades de zeólitas foram testadas para se obter picos bem definidos.

**Figura 18:** O efeito da massa de zeólita aplicado (A) CPE modificado com Fau onde (a) 8%, (b) 4% e (c) 2% de zeólita e (B) CPE modificado com Fau-CTAB onde (a) 4%, (b) 2% e (c) 1% de zeólita. Voltamogramas cíclicos obtidos em 100 $\mu$ mol de CBZ, com solução tampão fosfato pH 4. Velocidade de varredura de 50  $\text{mV s}^{-1}$ .



Através dos testes preliminares foi possível notar que grandes quantidades de zeólita (8% de massa) já provoca um aumento na linha de base de forma que as correntes de picos se tornaram da vez menores, e o pico de reação mais difuso, o que pode ser atribuído à diminuição da condutividade elétrica da pasta de carbono contendo zeólita em excesso. Isso ocorre pois embora zeólitas possuam uma ótima capacidade de sorção, sua condutividade elétrica é baixa (Porada et al., 2023). Assim, a condutividade elétrica do CPE modificado torna-se muito pobre quando a quantidade de Fau ou Fau-CTAB é muito alta, bloqueando a transferência de elétrons e aumentando drasticamente a corrente de carga.

Já em quantidades intermediárias, o acréscimo de zeólitas à pasta de carbono melhorou o desempenho de pico com base no conteúdo do modificador dentro da matriz do eletrodo. Resultados semelhantes foram encontrados por Huang et al. (2009) ao utilizar montmorilonita funcionalizada com CTAB para modificar CPE.

A ação catalítica da zeólita na eletroanálise é confirmada pela amplificação da corrente de pico de oxidação. Para teores mais elevados de zeólitas corrente de pico é menor, e o pico de oxidação ou redução é mais difuso, o que pode ser atribuído à baixa condutividade elétrica das zeólitas (em geral). Com base nos resultados da Figura 18, é possível concluir que em baixo teor de zeólita, sua ação catalítica prevalece, porém, à medida que o teor de zeólita aumenta, as propriedades catalíticas são suprimidas devido à diminuição da condutividade elétrica da pasta de carbono contendo zeólita (Porada et al., 2023).

Os eletrodos que apresentaram melhores resultados catalíticos continham 4% de zeólita Fau e 2% de Fau-CTAB (representados em vermelho) e por isso foram selecionados para os testes seguintes. Esse aumento de corrente pode ser atribuído à modificação com zeólita por provocar um aumento da área superficial e ao acúmulo de mais quantidades de analito no eletrodo (Al-Qahtani et al., 2021).

### 5.3. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS ELETRODOS EM SOLUÇÃO DE FERRI/FERRO

Os eletrodos CPE e os CPE/Fau e CPE/Fau-CTAB foram avaliados utilizando a técnica de voltametria cíclica em solução de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ , a velocidade de varredura variou de 10 a  $300\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , com o objetivo de verificar a atividade eletroquímica no processo de transferência de elétrons nos diferentes eletrodos. A Figura 21 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra os perfis dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos e a relação da raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ) versus picos de correntes ( $I_p$ ) anódicos e catódicos.

A analisando a Figura 19 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, percebe-se que as  $I_{pa}$  se deslocaram para valores mais positivos enquanto as  $I_{pc}$  para valores mais negativos à medida que a velocidade de varredura aumenta. Tanto a  $I_{pa}$  quanto a  $I_{pc}$  aumentaram linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, típica de um processo reversível (Fendrych; Porada; Bas, 2023). Essa relação linear indica que o processo de transporte de massa até o analito é controlado por difusão (Nunes, 2021; Zhu et al., 2023).

Analisando os voltamogramas cíclicos, a variação nos potenciais ( $\Delta E_p$ , Tabela 8) entre os picos de oxidação e redução dos eletrodos modificados, nota-se que esses valores são maiores do que o do CPE. Selecionando como exemplo a velocidade de varredura de  $100\text{mV}/\text{s}$  observa-se que o  $\Delta E_p$  para o CPE foi de 236 mV, enquanto para os eletrodos modificados os valores foram de 259 para CPE/Fau e 408,01 mV para o CPE/Fau-CTAB. Observa-se também que os valores de  $\Delta E_p$  (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**) para todos os eletrodos são maiores que 57 mV/n e considerando os resultados obtidos da razão  $I_{pa}/I_{pc}$  (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), o sistema caracteriza-se como quase-reversível, conforme os parâmetros da Tabela 1.

**Figura 19:** (A-C) Voltamogramas cíclicos dos eletrodos modificados em solução aquosa de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  ( $100\text{mmol.L}^{-1}$ ) em  $\text{KCl}$  ( $1,00\text{ mol.L}^{-1}$ ) em velocidades de varredura entre 10 a  $300\text{ mV.s}^{-1}$ . (D-E) Relação de  $(v^{1/2})$  vs  $(I_p)$ .

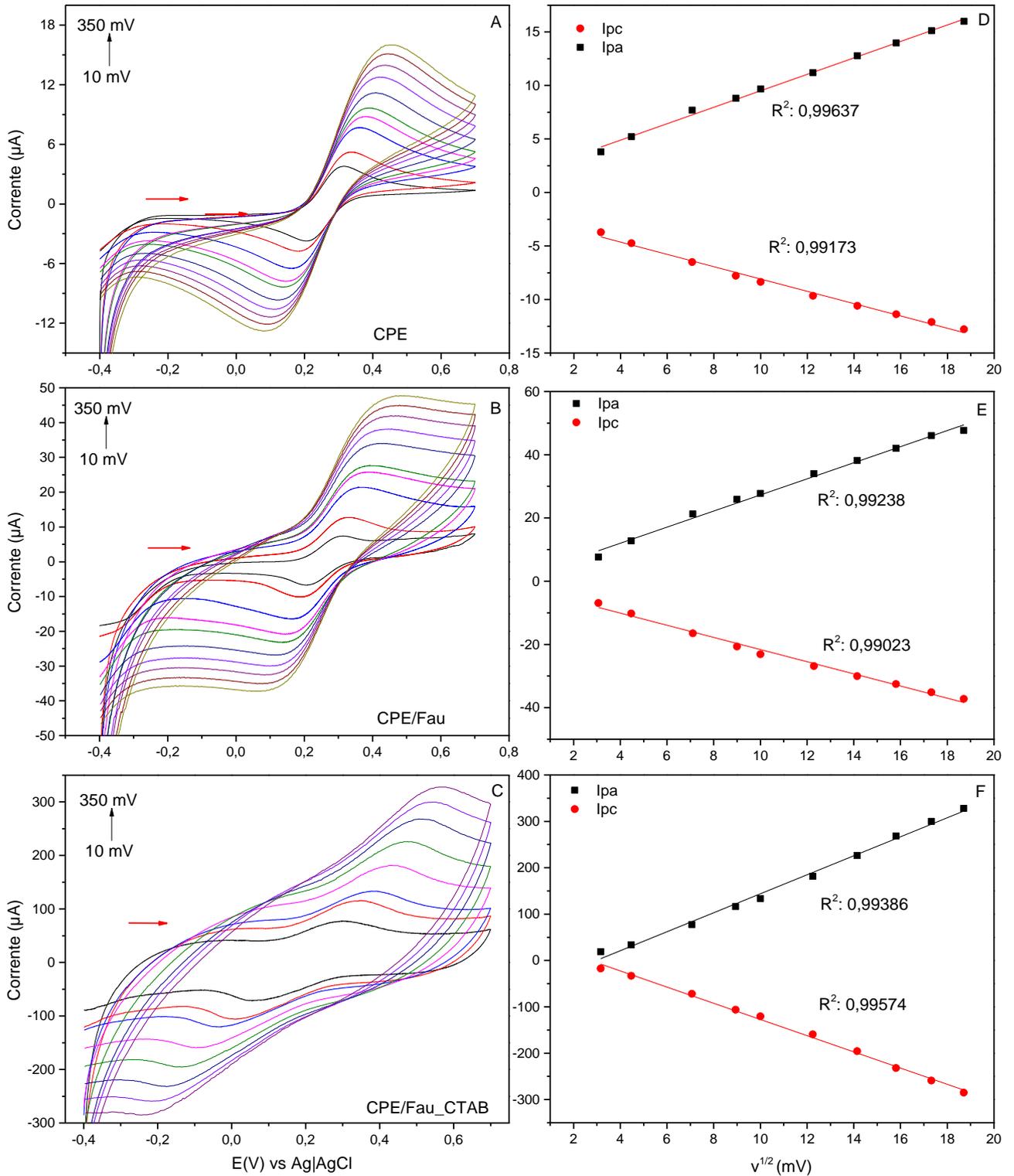


Tabela 8: Resultados encontrados para os valores de  $\Delta E_p$ 

Velocidade mV/s	$\Delta E_p$ (mV/n)		
	CPE	Fau	Fau-CTAB
10	109,000	109,000	78,001
20	149,000	145,000	130,936
50	193,000	202,000	243,004
80	215,000	237,754	343,510
100	236,000	259,004	408,010
150	254,000	292,005	528,010
200	280,000	356,006	612,010
250	288,000	393,006	684,010
300	306,000	402,006	756,010
350	320,000	436,007	824,010

$\Delta E_p$ = Variação de potencial

Na comparação dos voltamogramas cíclicos os eletrodos modificados apresentaram uma melhor resposta eletroquímica em relação aos CPE, justificado pelo aumento na intensidade da corrente de pico, indicando que o processo redox foi facilitado pela presença das zeólitas nos eletrodos (Macedo, 2012). Este aumento na corrente de pico pode ser atribuído às propriedades características das zeólitas e à aceleração da transferência de elétrons na superfície do eletrodo (Soltani et al., 2023).

A área efetiva dos eletrodos pode ser calculada aplicando a equação 4. Na reação do par redox de  $[\text{Fe}(\text{CN})]^{3/4-}$  apenas um elétron participa dos processos, o coeficiente de difusão para este caso tem valor de  $6,39 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (Maximiano et al., 2016).

$$I_p = 2.69 * 10^5 * n^{\frac{3}{2}} * AD^{\frac{1}{2}} * v^{\frac{1}{2}} * C$$

Aplicando essa equação os valores encontrados para área efetiva do CPE foi de  $0,045 \text{ cm}^2$ , enquanto para os eletrodos modificados com zeólitas CPE/Fau e CPE/Fau-CTAB os resultados foram de  $0,129 \text{ cm}^2$  e  $0,620 \text{ cm}^2$ , respectivamente. Isso demonstra que a modificação dos CPE com as zeólitas Fau e Fau-CTAB provocaram um aumento da área de superfície ativa do eletrodo modificado. Isto indicou que a atividade eletrocatalítica da superfície do eletrodo modificada pode ser melhorada com a adição de zeólita (Abdel-

Gawad; Fekry, 2022). Esta melhoria, que pode estar relacionada ao aumento da relação superfície-volume devido ao acréscimo de um material microporoso, com elevada área superficial à pasta de carbono (Khosravi-Hamoleh; Abrishamkar; Cheraghizade, 2021). A difusão fácil e os locais de interação favoráveis fornecidos pelas zeólitas também foram responsáveis pela sensibilidade de corrente significativamente altas observadas nos eletrodos modificados (Srivastava, 2018).

Um aprimoramento notável foi alcançado com a modificação do CPE para ambas as zeólitas testadas. Para o eletrodo modificado com a Fau o aumento da sensibilidade ocorreu devido ao grande número de Si-OH presentes na superfície desse material, o que proporciona uma atividade eletrocatalítica para essa zeólita (Srivastava, 2018). Enquanto que para a Fau-CTAB a presença do íon CTA<sup>+</sup> na estrutura da zeólitas funcionalizada influenciou na sensibilidade do sensor, pois o CPE/Fau-CTAB apresentou maior área superficial quando comparado com todos os eletrodos preparados. Esses resultados indicam que as modificações influenciam significamente, por tanto, qualquer mudança na tanto no valor da corrente de pico e quanto na posição do mesmo deve ser atribuída ao modificador empregado (Porada et al., 2023).

Tabela 9: Resultados encontrados para os valores de I<sub>pa</sub>/I<sub>pc</sub>

Velocidade mV/s	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>		
	CPE	Fau	Fau-CTAB
10	1,021305	1,1058051	1,0624965
20	1,069374	1,2514459	1,0894839
50	1,183749	1,2988834	1,0877526
80	1,129285	1,236254	1,0913187
100	1,144836	1,193064	1,1057779
150	1,158064	1,2670914	1,1392656
200	1,205433	1,273009	1,1556159
250	1,22637	1,2892125	1,1567651
300	1,248122	1,2816741	1,156794
350	1,251467	1,2818379	1,1492271

#### 5.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

As propriedades eletrocatalíticas dos CPE preparados foram investigadas em experimentos de EIS na presença de  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  KCl contendo  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  na faixa de frequência de 100 kHz a 10 kHz. A resistência da solução, a resistência à transferência de elétrons, e a capacitância de camada dupla foram utilizadas para investigar o desempenho eletrocatalítico na interface eletrodo/solução dos eletrodos de trabalho em experimentos realizados usando EIS (Figura 20, Tabela 10). Esses três parâmetros foram determinados por meio dos diagramas de Nyquist. Neste diagrama os semicírculos se encontram em frequências altas a médias e correspondem ao controle cinético, enquanto as linhas retas em baixas frequências, à difusão (Abdel-Gawad; Fekry, 2022; Hassaninejad-Darzi; Aghamohseni, 2023).

Neste diagrama, encontram-se representados os componentes de impedância imaginário ( $Z''$ ), eixo y, em função do componente real ( $Z'$ ), eixo x. Sendo que o primeiro encontro da curva com o eixo real, situado na região de altas frequências, indica a resistência da solução, enquanto que o segundo encontro nesse mesmo eixo, indica a resistência de transferência de carga (Viegas et al., 2021). Enquanto que nas regiões de frequências intermediárias é desenvolvido o arco capacitivo, onde a partir do pico desse arco é possível calcular através da equação 14 a capacitância da dupla camada (Oliszeski et al., 2023).

Os espectros mostrados nos diagramas de Nyquist ( Figura 20) foram modelados usando um circuito equivalente de Randles, onde  $R_s$  é a resistência da solução,  $R_{ct}$  é a resistência à transferência de elétrons,  $C_{dl}$  é a capacitância de dupla camada elétrica e  $Z_w$  impedância de Warburg resultante da difusão das espécies  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  à superfície do eletrodo (Siara et al., 2015). Tanto o diagrama de Nyquist quanto resultados mostrados na Tabela 10 revelam que a incorporação da zeólita Fau e Fau-CTAB alteraram os valores de  $R_s$ ,  $R_{ct}$  e  $C_{dl}$ .

**Figura 20:** (A) Espectros EIS e circuito equivalente de Randles e (B) Ampliação do Espectros EIS. Nas condições experimentais  $K_3[Fe(CN)_6]$  e  $[KCl]$ . Eletrodos de trabalho: CPE, CPE/Fau e CPE/Fau-CTAB.

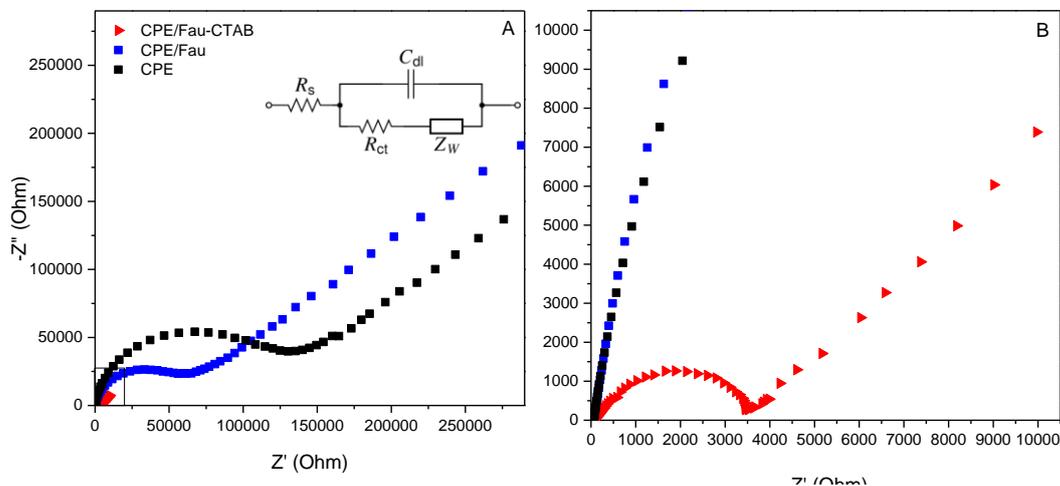


Tabela 10: Medidas EIS obtidas para CPE, CPE/Fau e CPE/Fau-CTAB

Eletrodo	$R_s$	$R_{ct}$	$C_{dl}$
	Média, $\Omega$	Média, $\Omega$	Média, $\Omega$
CPE	52,84	134924,16	1,87E-07
CPE/Fau	47,58	62899,12	2,01E-07
CPE/Fau-CTAB	36,97	4027,78	3,92E-06

O diagrama de Nyquist compreendeu dois componentes distintos: uma porção semicircular e uma seção linear, que refletem as  $R_{ct}$  na região de alta frequência, enquanto o segmento linear subsequente refere-se ao processo limitado por difusão na região de frequência mais baixa (Pinar et al., 2023). Analisando os diagramas de Nyquist percebe-se que para o eletrodo CPE, há uma grande seção de semicírculo em frequências mais altas, o que indica o maior valor de resistência à transferência de carga devido a uma menor condutância (Soltani et al., 2023). Já os eletrodos modificados com zeólitas apresentam nos diagramas de Nyquist diâmetros de semicírculo menores do que o CPE tradicional, isso indica que a presença das zeólitas diminuiu a resistência a transferência de carga do eletrodo modificado (Abdel-Gawad; Fekry, 2022; Khosravi-Hamoleh; Abrishamkar; Cheraghizade, 2021). Essa melhoria pode ser atribuída à qualidade dos cristais porosos que otimizaram a superfície para o transporte de elétrons (Khosravi-Hamoleh; Abrishamkar; Cheraghizade, 2021).

A partir dos diâmetros dos semicírculos foram calculados as  $R_{ct}$  dos eletrodos preparados, onde percebeu-se que incorporação de zeólitas na pasta de carbono provocou uma diminuição à resistência a transferência de elétrons, em relação à pasta não modificada. Foi observado uma redução 53,4% do  $R_{ct}$  ao se aplicar a zeólita Fau e de 97% com Fau-CTAB, essa redução significativa pode ser atribuída as alterações das características da pasta de carbono após a incorporação de zeólitas (Maximiano et al., 2016), demonstrando que a cinética de transferência de elétrons na superfície do eletrodo foi aumentada (Soltani et al., 2023).

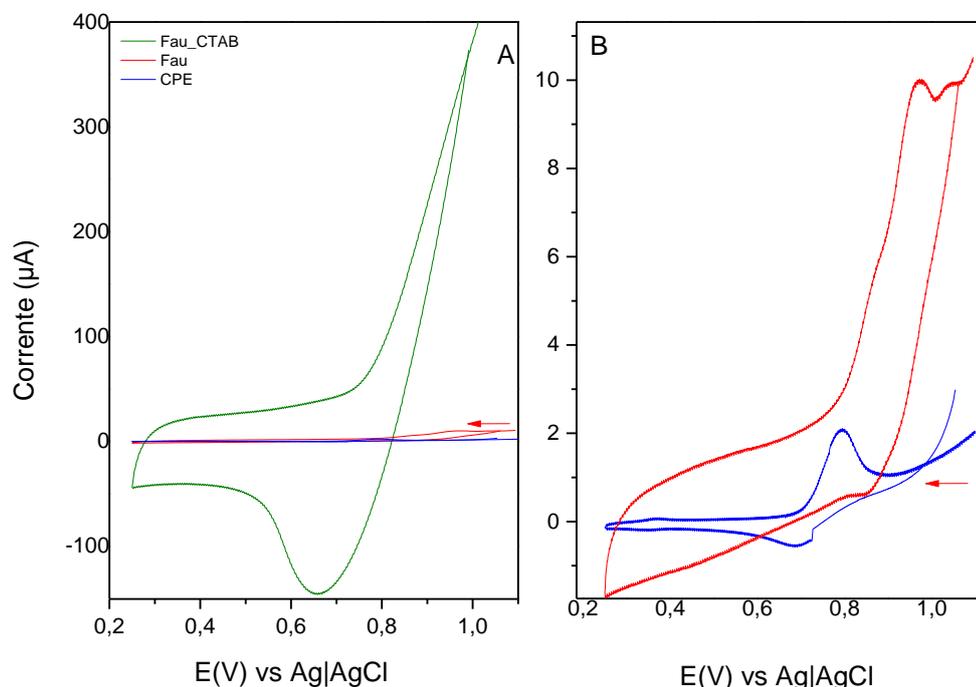
O aumento da  $C_{dl}$  nos eletrodos modificados em comparação com o CPE indica um aumento no número de cargas presentes na superfície do eletrodo de trabalho. Além disso, este aumento pode refletir um aumento da área reativa eletroquímica do eletrodo na presença de zeólita (Maximiano et al., 2018), esse aumento foi observado nos testes de voltametria cíclica também em solução de  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

Tanto a redução do  $R_{ct}$  e o aumento  $C_{dl}$  para os eletrodos modificados aumenta proeminentemente a taxa de transferência de elétrons na superfície do eletrodo (Özcan; Hamid; Özcan, 2021). Os resultados do EIS corroboraram com os resultados obtidos através da VC.

## 5.5. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO CBZ

Medições de voltametria cíclica em tampão fosfato  $0,10 \text{ molL}^{-1}$  (pH 7) contendo  $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de CBZ (Figura 21) foram realizadas e picos de oxidação podem ser observados nos eletrodos CPE e CPE/Fau, enquanto picos bem definidos de redução foram encontrados nos eletrodos CPE e CPE/Fau-CTAB. Os picos de oxidação apareceram no de potencial de 0,79V para o CPE e 0,97 para CPE/Fau, já o pico de redução para o CPE obteve um potencial de 0,68V já para o eletrodo CPE/Fau-CTAB o pico se descolou levemente para um potencial de 0,65V. Como visto, o eletrodo CPE/Fau-CTAB não apresentou pico de oxidação demonstrando um comportamento diferente dos demais eletrodos.

**Figura 21:** Voltamogramas cíclicos de (A) CPE/Fau-CTAB, CPE e CPE/Fau (B) Ampliação dos VC para os eletrodos CPE e CPE/Fau apresentados na figura A; obtidos em 100 $\mu$ mol de CBZ, com solução tampão fosfato pH 4. Velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>.



A incorporação de zeólitas ao eletrodo de pasta de carbono provocou um aumento das correntes de pico, como pode ser visto na Figura 21 (Porada et al., 2023). Em geral o mecanismo de detecção do sensor modificado por zeólitas consiste em duas propriedades bases a de peneira molecular e o mecanismo de adsorção seletiva. A aplicação de zeólitas com tamanho de poro adequado pode absorver moléculas alvo de modo a aumentar a sensibilidade do sensor (Kadja et al., 2022).

A inserção de zeólitas na pasta de carbono, pode ter provocado um aumento da transferência de elétrons através a matriz do eletrodo devido a estrutura tridimensional das zeólitas que fornecem uma superfície porosa que podem atuar como adsorvente (Elshahed et al., 2022; Liu et al., 2023). O aumento das correntes de pico de oxidação e/ou redução demonstra que os eletrodos modificados possuem capacidade de transporte de elétrons mais rápida e sítios ativos mais disponíveis do que o CPE (Zhu et al., 2023), já que as zeólitas aqui utilizadas possuem grande área superficial o que pode ter provocado o aumento da área ativa dos eletrodos (Al-Qahtani et al., 2021; Hassaninejad-Darzi; Aghamohseni, 2023), conforme determinado pela equação de Randles-Sevcik e os VC.

Além disso, a alta capacidade de adsorção das zeólitas pode aumentar a capacidade de acumulação de CBZ na superfície dos eletrodos provocando um aumento notável no desempenho de detecção eletroquímica do sensor (Liu et al., 2023). A presença dos grupos Si-OH e Al-OH na superfície da zeólita Fau pode ter facilitado a interação do CBZ com esta superfície (Maximiano et al., 2018), ao proporcionar um grande número de locais de troca catalítica (Thatikayala; Noori; Min, 2023).

A corrente de pico catódica assim obtida pelo CPE/Fau-CTAB foi maior do que para o CPE e CPE/Fau, revelando a pronunciada atividade electrocatalítica da zeólita incorporada com CTAB. O mecanismo de detecção do eletrodo modificado se inicia pela difusão das moléculas alvo sítios ativos do eletrodo. A difusão ocorre sempre que a concentração de um íon ou molécula na superfície do eletrodo é diferente daquela da solução. Quando este possui um local específico para o analito, a condição de equilíbrio é alcançada rapidamente (Khasanah et al., 2023). Por isso, além das propriedades físicas da zeólita utilizada, como estrutura e tamanho de poros, a presença de cátions extraestruturais específicos impactam o desempenho do sensor (Jendrlin et al., 2022). Assim, a presença do  $CTA^+$  interferiu positivamente na sensibilidade do eletrodo.

Diferentemente da zeólita Fau, a Fau-CTAB possui uma superfície carregada positivamente devido a presença do surfactante, o que foi confirmado Potencial Zeta, e essa diferença pode ter sido fundamental para o aumento da sensibilidade do eletrodo CPE/Fau-CTAB. Dong; Yang e Zhang (2017) também observaram que os sinais eletroquímicos de CBZ aumentam significativamente na presença de CTAB em comparação com eletrodos sem CTAB. Isso ocorre pois o surfactante atrairia alvos detectados com carga negativa via interação eletrostática e maiores quantidades de CBZ estariam absorvidos na superfície do eletrodo.

Com base nesses resultados o eletrodo modificado com a zeólita Fau-CTAB foi selecionado para os testes seguintes devido a sua maior sensibilidade de detecção.

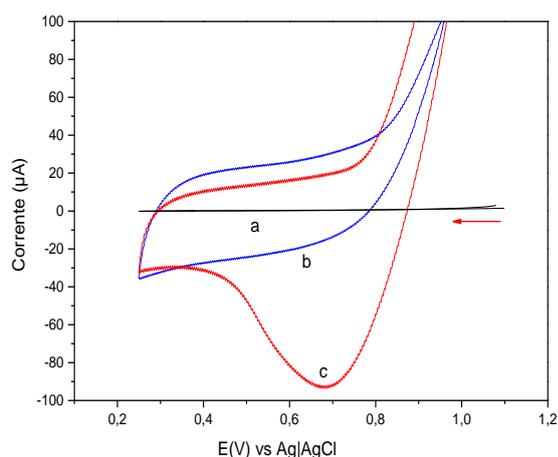
#### 5.5.1. Comportamento eletroquímico do CPE/Fau-CTAB

Medições de voltametria cíclica foram realizadas para examinar o comportamento eletroquímico do eletrodo CPE/Fau-CTAB (Figura 22) na ausência de CBZ. O voltamograma cíclico CPE/Fau-CTAB não demonstrou pico de oxirredução na varredura

em uma célula eletroquímica contendo apenas eletrólito de suporte. Após a adição de 100 $\mu$ mol de CBZ ao meio o voltamograma apresentou corrente de pico na faixa de potencial 0,65 V, confirmando que o pico de corrente detectados na voltametria cíclica apresentada anteriormente corresponde a reação do CBZ na superfície do eletrodo.

Nessa mesma solução contendo 100 $\mu$ mol de CBZ, verificou-se a resposta eletroquímica do CBZ em eletrodo preparado com grafite e CTAB. Neste caso, nenhuma corrente foi identificada demonstrando que o CTAB em pequenas quantidades na ausência de zeólita não apresenta atividade catalítica para a oxi-redução do CBZ. Em contraste com o bem demarcado pico obtido para o CPE/Fau-CTAB, indicando que a zeólita quando funcionalizada com CTAB aumenta a atividade catalítica para o CPE.

**Figura 22:** Voltamogramas cíclicos de (a) CPE modificado com apenas CTAB (b) CPE/Fau-CTAB na ausência de CBZ e (c) CPE/Fau-CTAB na presença de 100 $\mu$ mol de CBZ. Tendo como eletrodo de suporte solução tampão fosfato pH 7 e velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>.



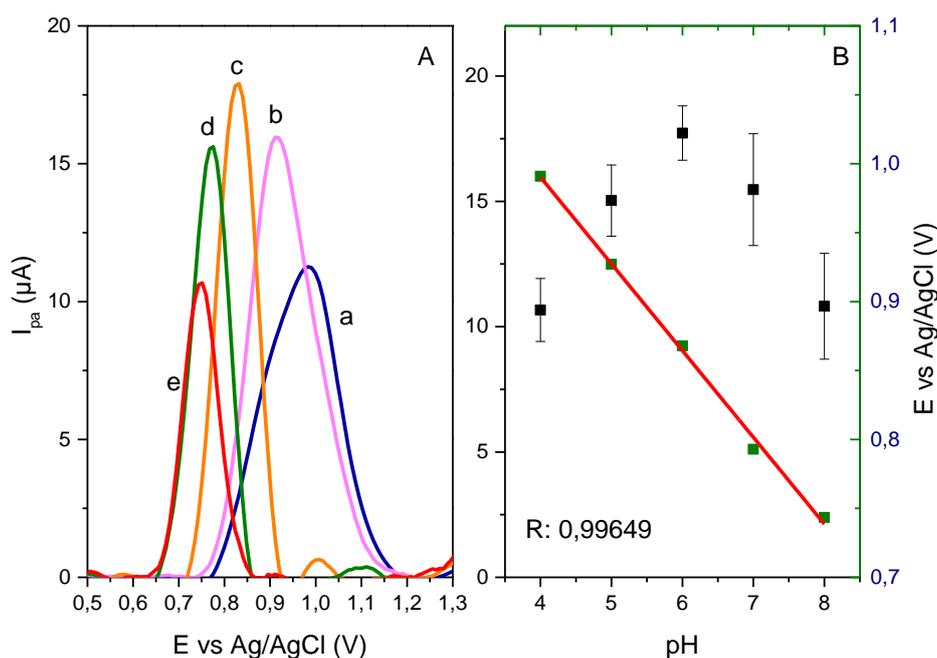
## 5.6. OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS DE DPV

Com base na literatura (Macedo, 2012; Severo, 2018) algumas condições foram pré-estabelecidas para as varreduras com a técnica de DPV como tampão BR pH 6, tempo de pré-concentração de 5min, tempo de pulso de 50ms, período de pulso de 700ms e amplitude de pulso de 60mV utilizando a técnica de DPV. À medida que os experimentos foram realizados as condições foram sendo modificadas para determinar as condições ótimas na realização do experimento, tais condições influenciam diretamente na sensibilidade do eletrodo.

### 5.6.1. Comportamento do carbendazim variando o pH

Geralmente, a forma e o valor da corrente de pico do sinal do analito investigado podem ser fortemente afetados pelo pH do eletrólito de suporte (BRYCHT et al., 2018; KUMAR et al., 2021). O efeito do pH no comportamento voltamétrico de CBZ para o eletrodo CPE/Fau-CTAB foi investigado na faixa de pH de 4,0 até 8,0 usando DPV (Figura 23). Observa-se uma dependência da intensidade da corrente de pico em função do valor do pH, além de um deslocamento dos potenciais. A maior corrente de resposta foi observada no pH 6, resultados semelhantes foram encontrados por Dong et al. (2017) e Liao et al. (2019).

**Figura 23:** (A) Voltamogramas de pulso diferencial avaliando diferentes pH do meio sendo (a) pH 4 (b) pH 5 (c) p 6 (d) pH 7 (e) pH 8. (B) Variação do sinal analítico para os eletrodos CPE/Fau-CTAB na detecção de  $50\mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ

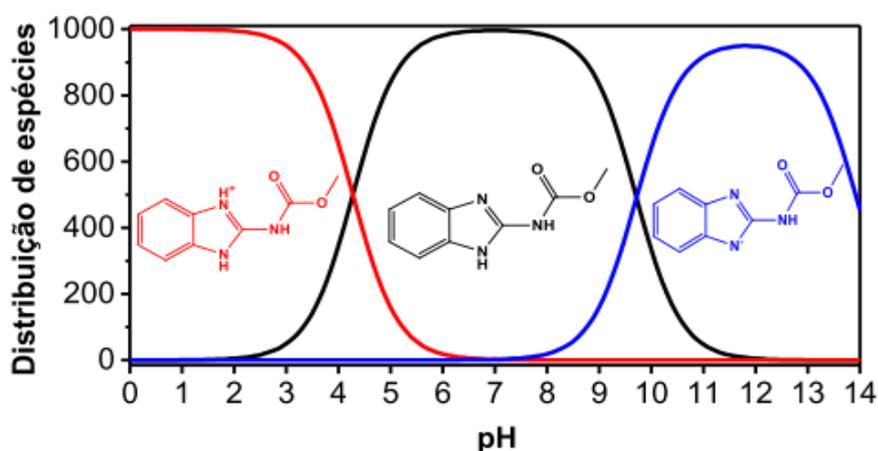


Observou-se o deslocamento do  $E_{pa}$  para potenciais maiores com a redução do pH, demonstrando que os prótons estavam diretamente envolvidos em seus processos de reação de eletrodo (Alsuhaime et al., 2023; Dong; Yang; Zhang, 2017; Killedar et al., 2022). Uma boa correlação linear entre pH e pico de oxidação foi encontrado (Figura 23B), onde foi inferida a equação de regressão linear:  $E_{pa} \text{ (V)} = 1,2419 - 0,0629\text{pH}$  com  $R^2$  de 0,99649. A inclinação experimental de  $-62,9 \text{ pH/mV}$  foi similar ao valor teórico Nernstiano de  $-59$

pH/mV, indicando que o número de prótons e elétrons envolvidos no processo eletroquímico são iguais (Macedo et al., 2022; Killedar et al., 2022; Lan et al., 2023), o que condiz com o mecanismo de oxirredução apresentado na Figura 2.

De acordo com os DPV apresentados na Figura 23 A, o pH do eletrólito de suporte não influencia apenas no potencial de pico de oxidação do CBZ, mas também na corrente de pico. O pico de oxidação do CBZ obteve seu máximo no pH 6, é válido ressaltar que valores mais afastados da neutralidade, como os pH 4 e 8, obtiveram os valores mais baixos, este comportamento pode ser explicado com base na distribuição de espécies do CBZ em diferentes pH, que pode ser observada na Figura 24. Demonstrando que meios muito ácidos podem causar competição de  $H^+$  e CBZ protonado (Lan et al., 2023).

**Figura 24:** Gráfico de distribuição de espécies do CBZ variando o pH.



Fonte: Macedo (2012).

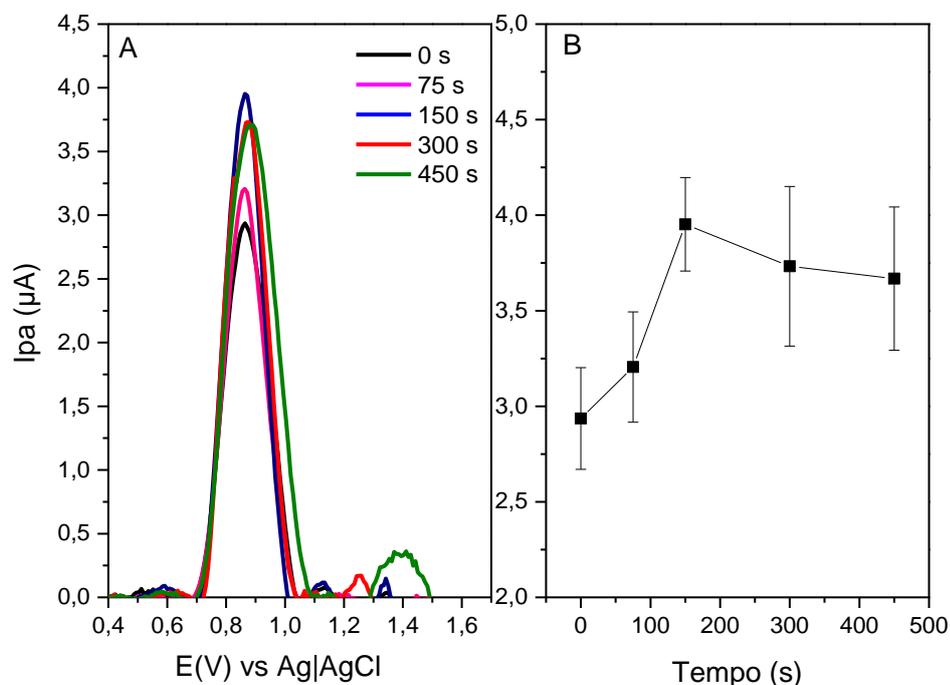
#### 5.6.2. Tempo de acumulação

A oxirredução de CBZ em CPE é controlado pelo processo de adsorção (Özcan et al., 2021). Assim, para avaliar o tempo necessário para uma eficiente acumulação do CBZ na superfície dos eletrodos modificados foi avaliado o tempo de pré-concentração em circuito aberto, sem aplicação de potencial e na própria célula eletroquímica, variando de 0 a 450s. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 25.

Observando os dados obtidos é possível observar o aumento da corrente de pico catódico com o aumento do tempo de pré-concentração, sendo que a partir de 150 segundos não se observa variação significativa dessa corrente. Indicando a saturação do

analito na superfície do eletrodo a partir desse tempo (Özcan et al., 2021). Sendo assim, o tempo de acumulação de 150 segundos foi selecionado como ideal.

**Figura 25:** Voltamograma de pulso diferencial empregando o eletrodo modificado para o estudo de tempo de pré-concentração de 0 a 450 s.



### 5.6.3. Otimização da influência da técnica

Os parâmetros da técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV) contribuí consideravelmente na intensidade do sinal analítico, de forma que devem ser ajustados para obter melhores resultados. Determinar esses parâmetros permite avaliar os resultados por dois parâmetros: a intensidade de corrente de pico anódico ( $I_{pa}$ ) e a largura a meia altura do pico ( $W_{1/2}$ ). A  $W_{1/2}$  avalia o alargamento e a deformação do pico, contribuindo diretamente para a seletividade do eletrodo, quando há um alargamento excessivo do pico, pode haver a sobreposição de outras espécies interferentes e também ocorrerá diminuição de intensidade e resolução do pico (Macedo, 2012).

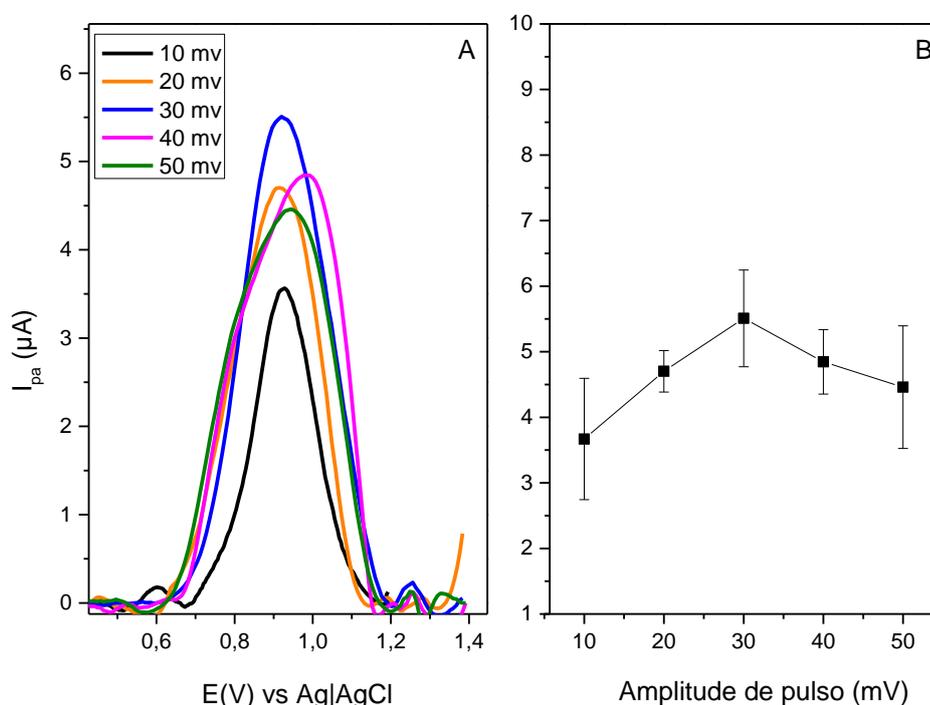
Neste trabalho foram avaliados os parâmetros amplitude de pulso, tempo de pulso e período de pulso, sendo este último um fator que influencia diretamente na velocidade de

varredura. Para essas avaliações foram consideradas as condições anteriormente estabelecidas ao avaliar a influência do pH meio e o tempo de pré concentração.

A influência da amplitude do pulso sobre a intensidade da corrente de pico foi estudada considerando valores na faixa de 10 à 50 mV, fixando os valores de tempo de pulso e período de pulso em 50 ms e 450 ms, respectivamente. A variação da amplitude influencia diretamente na seletividade do pico, que tende a alargar para maiores valores de amplitude (SEVERO, 2018). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 26.

No comportamento dos voltamogramas de DPV (Figura 26 A), observa-se o aumento na corrente de pico anódico à medida que aumenta a amplitude de pulso até os valores de 30mV, a partir dessa amplitude de pulso é notável uma redução da corrente de pico além de uma menor definição do mesmo. Foi escolhido a amplitude de 20mV por apresentar boa relação entre intensidade de corrente e definição do pico.

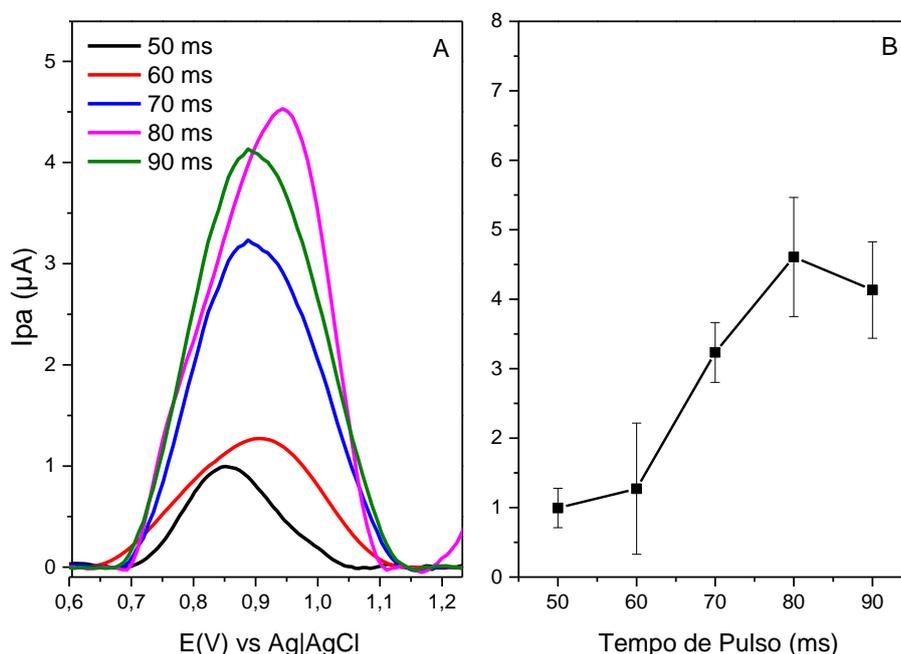
**Figura 26:** (A) Voltamogramas obtidos pela DPV e (B) apresentação dos valores de  $I_{pa}$  obtidos pela variação da amplitude de pulso em intervalos de 10 a 50 mV. Eletrólito de suporte solução tampão BR pH 6, na presença de 5 $\mu$ mol de CBZ.



A variação do tempo de pulso foi usada para avaliar a influência deste parâmetro na intensidade de corrente de pico no fungicida CBZ. Foi investigado os tempos entre 50 e 90 ms, os resultados obtidos são apresentados na Figura 27. Observou-se que o aumento do

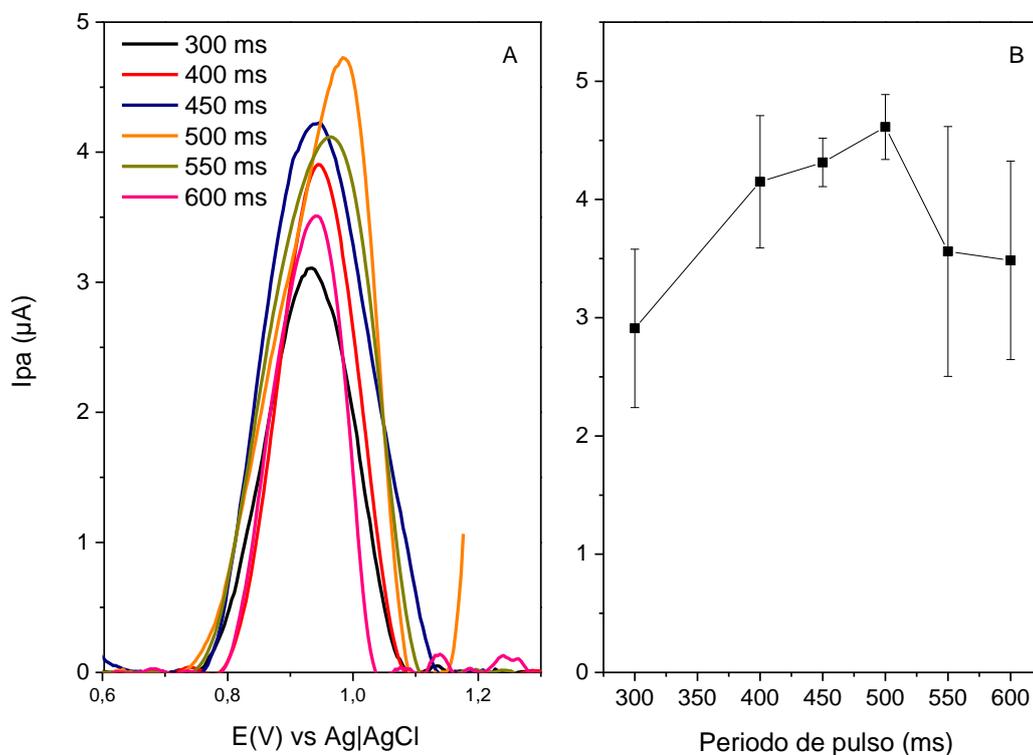
tempo de pulso a intensidade da corrente aumenta até o valor de 80ms, em seguida essa corrente diminui consideravelmente. Dessa forma foi escolhido o valor de 80ms por apresentar uma relação satisfatória entre intensidade de corrente e largura de pico, de forma a não comprometer a sensibilidade, sem perdas de resolução por alargamento de pico. Foi observado também que com o aumento do período de pulso houve uma variação do potencial de pico para valores mais positivos.

**Figura 27:** (A) Voltamogramas obtidos pela DPV e (B) apresentação dos valores de  $I_{pa}$  obtidos pela variação do tempo de pulso em intervalos de 50 a 90 ms. Eletrólito de suporte solução tampão BR pH 6, na presença de 5 $\mu$ mol de CBZ, com tempo de acumulação de 150s.



Para o estudo da influência do período de pulso mostrado na Figura 28, onde se pode notar a influência desse parâmetro na intensidade da corrente de pico, na faixa de 300 a 600ms. Como resposta, houve um aumento na corrente de pico à medida que o período de pulso aumenta até o valor de 500ms. No entanto, para valores acima de 500ms observa-se um decaimento da corrente de pico, como também um aumento no desvio padrão das medições. O período de pulso de 500ms foi escolhido por apresentar maior sensibilidade.

**Figura 28:** (A) Voltamogramas obtidos pela DPV e (B) apresentação dos valores de  $I_{pa}$  obtidos pela variação do período de pulso em intervalos de 50 a 90 ms. Eletrólito de suporte solução tampão BR pH 6, na presença de  $5\mu\text{mol}$  de CBZ, com tempo de acumulação de 150s.



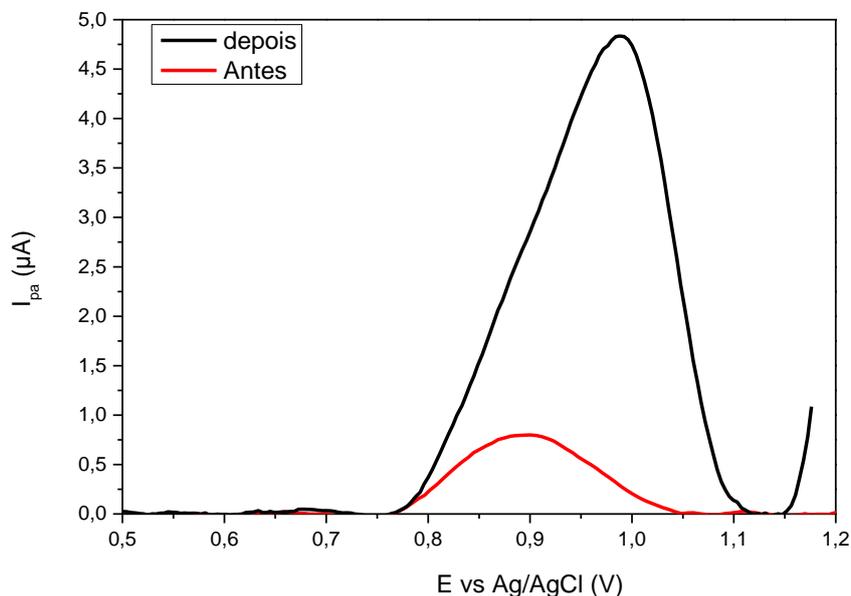
O estudo dos parâmetros da técnica de DPV mostrou como a amplitude, o tempo e o período de pulso influenciam-na sensibilidade e intensidade dos voltamogramas obtidos pelo eletrodo modificado com Fau-CTAB. Os parâmetros otimizados para aplicação do método na detecção do CBZ são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Parâmetros otimizados para detecção do CBZ

Parâmetros	Valores otimizados
Tampão Britton-Robinson pH	6,0
Tempo de pré-concentração (s)	150s
Amplitude de pulso (mV)	20 mV
Tempo de pulso (ms)	500 ms
Largura de pulso (ms)	80 ms

O comparativo do sinal-resposta, antes e depois das otimizações realizadas são mostrados na Figura 29 presença de  $5\mu\text{mol}$  de CBZ. Analisando os sinais apresentados, percebe-se a influência das condições do meio e da técnica no aumento das intensidades de correntes de pico, observa-se uma melhora na sensibilidade do eletrodo modificado com zeólita, estudado neste trabalho.

**Figura 29:** Comparativo do sinal-resposta dos eletrodos CPE/Fau-CTAB (antes e depois das condições otimizadas)  $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  do CBZ.

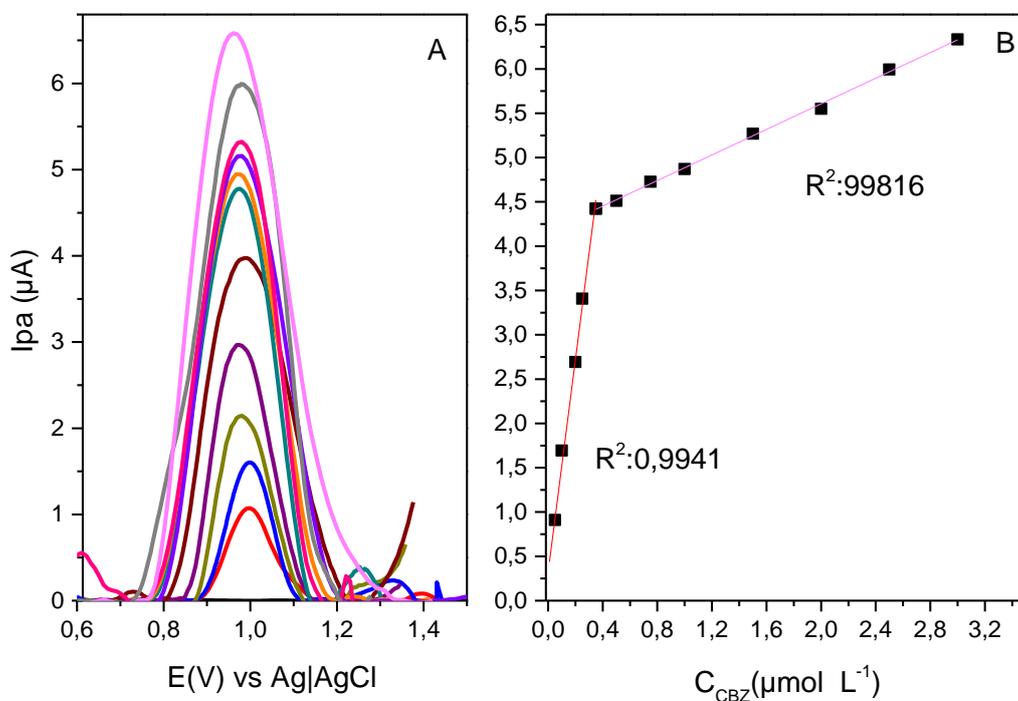


Realizada as otimizações dos parâmetros da técnica de voltametria de pulso diferencial e meio eletrolítico para o método desenvolvido, a seguir, será apresentado a validação parcial do método que consiste em verificar a resposta eletroanalítica do eletrodo modificado com Fau-CTAB, avaliando a sensibilidade,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

### 5.7. SENSIBILIDADE

Para desenvolver o procedimento voltamétrico para determinar CBZ em soluções aquosas, o eletrodo CPE/Fau-CTAB foi usado como eletrodo de trabalho. A técnica voltamétrica utilizada para a construção da curva analítica foi a voltametria de pulso diferencial, tampão Britton-Robinson pH 6 e tempo de acumulação de 150s. Os voltamogramas obtidos para a construção da curva analítica são mostrados na Figura 30.

**Figura 30:** Leituras de DPV (A) e curva analítica (B) para diferentes concentrações de CBZ utilizando o eletrodo CPE/Fau-CTAB, nas condições otimizadas



Utilizando as condições de medição otimizadas, parâmetros analíticos importantes como faixa linear, limite de detecção e quantificação do método proposto foram determinados. Analisando os voltamogramas de CPE/Fau-CTAB percebe-se que a intensidade do pico aumentou gradualmente com o aumento da concentração. As alturas de pico dos voltamogramas de pulso diferencial registrados foram traçadas contra a concentração de CBZ, este gráfico mostrou duas regiões lineares (Figura 30 B) em baixas e mais altas concentrações. O primeiro intervalo linear apareceu nos valores de concentração entre  $0,05\mu\text{mol L}^{-1}$  a  $0,35\mu\text{mol L}^{-1}$ . A equação da reta de calibração foi calculada como  $I_{pa}(\mu\text{A})=11,565[C_{CBZ}]+0,428$ , onde o valor do coeficiente angular (b) foi de  $11,565\mu\text{mol L}^{-1}$  com linearidade igual a  $R^2 = 0,99409$ , indicando boa sensibilidade do método. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) calculados pelas equações 15 e 16 para o eletrodo de trabalho CPE/Fau-CTAB foram  $0,0124\mu\text{mol L}^{-1}$  e  $0,0377\mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente. A segunda faixa linear está entre os valores de concentração de  $0,35\mu\text{mol L}^{-1}$  a  $3\mu\text{mol L}^{-1}$ , com uma equação da reta  $I_{pa}(\mu\text{A})=0,783[C_{CBZ}]+4,16$  ( $R^2=0,99816$ ).

A presença de duas regiões lineares na curva de calibração pode ocorrer por causa dos seguintes motivos: em concentrações mais baixas a oxidação do CBZ ocorre rapidamente na superfície do eletrodo, sem qualquer efeito de incrustação dos produtos de oxidação, o que aumenta a sensibilidade do eletrodo. Já em concentrações mais altas, os produtos de oxidação do CBZ ocupam sítios ativos e diminuem a área ativa do eletrodo, levando a menor sensibilidade (Liu et al., 2022; Özcan; Hamid; Özcan, 2021). Duas regiões lineares foram observadas em outros trabalhos como Özcan; Hamid; Özcan (2021), Liu et al. (2022), Guterres Silva et al. (2023) e Krishnapandi et al. (2023).

O valor de LD determinado por esse trabalho foi comparado com outros métodos analíticos descritos na literatura (Tabela 12). Os dados apresentados mostram que o eletrodo CPE/Fau-CTAB apresentou o terceiro melhor valor para limite de detecção entre os sensores eletroquímicos tabelados. Em contraste com outros eletrodos quimicamente modificados, o método de preparação do sensor proposto não requer nenhum processo de pré-tratamento, bem como a utilização de solventes nocivos e instrumentação especializada, sendo considerado um método simples e de baixo custo de produção.

Tabela 12: Comparação da eficiência de alguns eletrodos modificados para detecção de CBZ

<b>Eletrodo</b>	<b>Técnica</b>	<b>Faixa linear (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>LD</b>	<b>Referência</b>
CPE/2-HEAA	DPV	0,099-0,48	0,068	Macedo, 2012
CPE/15FS@Ag	DPV	0,05-3,0 3,0-10	$9,4 \cdot 10^{-4}$	Özcan; Hamid; Özcan, 2021
CNT-BDDE	SWV	5,04-36,3	1,0	Brycht et al., 2018
CMC-CNT/GCE	DPV	0,03-10,0	0,015	Liao et al., 2019
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /CNT/GCE	DPV	0,5–100,0	0,09	Dong; Yang; Zhang, 2017
CCME	DPV	0,08 -2	0,019	
TiO <sub>2</sub> /CPE	SWV	0,01-0,3	0,057	Killedar et al., 2022
rGO/CPE	DPV	0,003-0,9	0,002	Sant'anna et al., 2020
In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /GCE	DPV	5-80	0,7468	Lan, et al., 2023
SPCE/K-n	DPV	0,5 - 10	0,17	
SPCE/K-a	DPV	0,5 - 10	0,06	Martins et al., 2023
CB-PLA	SWV	0,5 - 40,0	0,09	Silva et al., 2023
Gpt-PLA	SWV	0,05-1,00 1,00 - 50,0	0,03	Guterres Silva et al., 2023
MIL-101(Cr)/GCE	SWV	0,1-2,0	0,02	Pinar et al., 2023
CPE/Fau-CTAB	DPV	0,05-0,35 0,35-3	0,0124	este trabalho

Eletrodo de pasta de carbono modificado (CPE), eletrodo de carbono vítreo (GCE), eletrodos de carbono serigrafados (SPCE), voltametria de pulso diferencial (DPV), voltametria de onda quadrada (SWV), Voltametria de stripping de pulso diferencial (DPAdSV), Líquido Iônico Prótico acetato de 2-hidroxiethylamônio (2-HEAA), nanopartículas de prata em sílica pirogênica (15FS@Ag), eletrodo de diamante dopado com boro modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (CNT-BDDE), nanotubos de carbono funcionalizados com carboximetilcelulose (CMC-CNTs), nanotubos de carbono (CNT), ZM (zeólita), fosfato de tricresil (TCP), óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), biochar e óxido de grafeno reduzido (rGO), papel kraft (K-n) e (k-a), filamento composto de ácido polilático (CB-PLA), filamento de ácido polilático e grafite (Gpt-PLA), estrutura metal-orgânica (MIL-101(Cr))

## 5.8. PRECISÃO

A precisão do método foi avaliada a partir da repetibilidade e da reprodutibilidade do eletrodo CPE/Fau-CTAB através da detecção de  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ. O estudo da repetibilidade avaliou um único eletrodo com 10 medições sucessivas, renovando a superfície após cada análise. A Tabela 13 apresenta os valores de correntes de pico do CBZ, média, desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (DPR%) para a repetibilidade do eletrodo.

Tabela 13: Estudo de repetibilidade do eletrodo CPE/Fau-CTAB em condições otimizadas na presença de 1 $\mu$ mol de CBZ (n = 10)

Medição	Ipa ( $\mu$ A)
	CPE/Fau-CTAB
1	4,44
2	4,92
3	5,15
4	4,95
5	4,65
6	5,30
7	4,57
8	4,58
9	5,34
10	4,70
<b>Média</b>	4,860
<b>DP</b>	0,321
<b>DPR (%)</b>	6,615

O estudo de reprodutibilidade avaliou seis diferentes superfícies do eletrodo CPE/Fau-CTAB, realizando uma única medida de cada superfície. A Tabela 14 apresenta os valores de correntes de pico do CBZ, média, DP e DPR% para reprodutibilidade do eletrodo.

Tabela 14: Estudo de reprodutibilidade do CPE/Fau-CTAB em condições otimizadas na presença de 1 $\mu$ mol de CBZ (n = 6)

Medição	Ipa ( $\mu$ A)
	CPE/Fau-CTAB
1	4,44
2	5,39
3	4,36
4	4,61
5	4,77
6	5,30
<b>Média</b>	4,812
<b>DP</b>	0,435
<b>DPR (%)</b>	9,047

Os resultados apresentados nas Tabela 13 e Tabela 14 mostraram que o eletrodo modificado com zeólita Fau-CTAB apresenta boa repetibilidade e reprodutibilidade para a determinação analítica de CBZ, uma vez que os desvios padrão relativos encontrados

foram inferiores a 16%, limite considerado pelo IMETRO para a precisão de métodos em baixa concentração (na faixa de 1ppm).

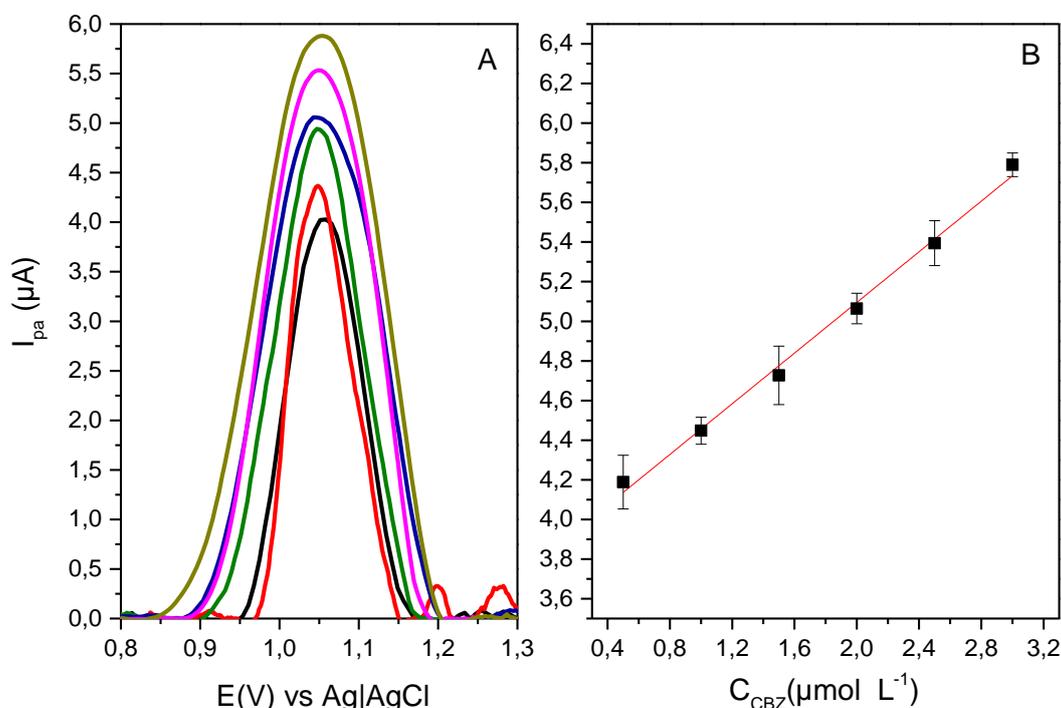
### 5.9. EXATIDÃO DO MÉTODO

Testes de recuperação foram utilizados para avaliar a exatidão do método em águas superficiais, foi utilizado o método de adição de padrão para a construção da curva analítica. O eletrodo CPE/Fau-CTAB foi empregado nas condições otimizadas com  $n = 5$  para cada ponto da curva e os resultados obtidos se encontram na Figura 31. A curva de adição padrão em amostra real apresentou linearidade na faixa de concentração de 0,5 a 3  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , com uma equação da reta  $I_{pa}(\mu\text{A}) = 0,7581 [C_{CBZ}] + 4,1486$  e  $R^2 = 0,99361$ .

Para o cálculo de recuperação foram preparadas soluções de CBZ nas concentrações de 0,5; 1,5; e 2,5  $\mu\text{mol L}^{-1}$  contendo 250 $\mu\text{L}$  de água do rio Paraíba do Sul. Esses dados foram comparados com os resultados obtidos pela equação da reta  $I_{pa}(\mu\text{A}) = 0,783[C_{CBZ}] + 4,16$  nessas concentrações, utilizando a equação 18. Obteve-se valores médios de recuperação de 103,61%; 98,91% e 99,1%, respectivamente. Tais valores médios de recuperação são considerados satisfatórios, já que a faixa de valores de recuperação aceitáveis proposto pelo IMETRO em baixas concentração para pesticidas é de 80-110%.

Considerando o fato de ter sido empregado o mínimo de pré-tratamento (apenas filtração) na amostra, ser um método de baixo custo e de simples manipulação o método se mostra muito eficaz comparando com os métodos como cromatografia e HPLC. O eletrodo de pasta de carbono aqui proposto para quantificar CBZ pelo método eletroquímico DPV apresenta boa repetibilidade e reprodutibilidade, sendo promissor para ser aplicado em outras matrizes.

**Figura 31:** (A) voltamogramas DPV para a determinação de CBZ em águas superficiais em concentrações de 0,5 a 3,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . (B) curva de adição padrão de CBZ nas condições otimizadas



## 5.10. AVALIAÇÃO VERDE

Neste trabalho se utilizaram duas matrizes, Eco-Escala e a recentemente desenvolvida Complex-GAPI, para avaliar o impacto ambiental do método proposto a partir dos princípios da química verde. O principal objetivo de se aplicar a química verde em métodos analíticos se encontra na tentativa de diminuir o consumo produtos químicos perigosos, além da redução de energia e dos resíduos produzidos durante o processo (Elshahed et al., 2021).

### 5.10.1. Pontuação da Eco-Escala Analítica

A Eco-Escala analítica permite a avaliação da sustentabilidade do método a partir de uma escala numérica onde pontos de penalização são deduzidos da pontuação total de 100 para obter a pontuação analítica da Eco-Escala. Para se obter os pontos de penalidade (PP) foram considerados o volume de cada reagente utilizado, bem como seu grau de periculosidade e os fatores como energia gasta e resíduos gerados (Elshahed et al., 2021;

El-Eryan et al., 2022). Maiores explicações sobre a obtenção dos PP se encontram na tabela 9.

Tabela 15: Eco-Escala analítica do método proposto

Síntese da Fau		Funcionalização	
Reagentes	Pontos de penalidade (PPs)	Reagentes	Pontos de penalidade (PPs)
NaOH	3	Zeólita sintetizada	1
NaAlO <sub>2</sub>	4	CTAB	9
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	6		Σ 10
	Σ13		
Instrumentos e resíduos	Pontos de penalidade (PPs)	Instrumentos e resíduos	Pontos de penalidade (PPs)
Agitação magnética	1	Filtrado o vácuo	1
Agitação mecânica	0	Estufa	2
Tratamento hidrotérmico	2	Total de PP	13
Filtrado o vácuo	1		
Estufa	2	<b>Pontuação da Eco-Escala Analítica</b>	<b>87(Excelente)</b>
Resíduos	5		
Total de PP	24		
<b>Pontuação da Eco-Escala Analítica</b>	<b>76 (Excelente)</b>		

Eletrodo	
Reagentes	Pontos de penalidade (PPs)
Pó de grafite	1
Zeólita	1
Óleo Mineral	1
	Σ 3
Instrumentos e resíduos	Pontos de penalidade (PPs)
Energia	1
Resíduos	1
<b>Total de PP</b>	<b>5</b>
<b>Pontuação da Eco-Escala Analítica</b>	<b>92 (Excelente)</b>

Segundo a Eco-Escala analítica uma pontuação total superior a 75 torna o método verde excelente, uma pontuação entre 74 e 50 representa uma análise verde aceitável, enquanto o uso de reagentes altamente perigosos e elevada geração de resíduos tóxicos reduz a pontuação para <50, tornando-o uma análise verde inadequada (Kowtharapu et al.,

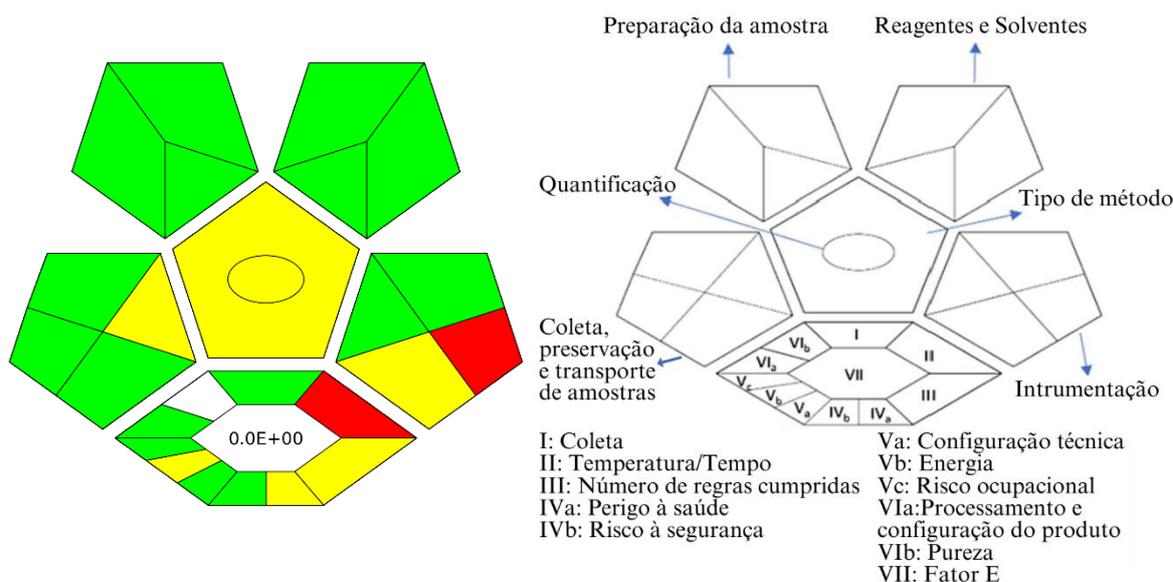
2023). Conforme mostrado na Tabela 15, a síntese da zeólita quando sua funcionalização e o método analítico proposto apresentam resultados excelentes.

### 5.10.2. Índice Complementar de Procedimento Analítico Verde (Complex-GAPI)

É a ferramenta da química verde desenvolvida mais recentemente, a versão complementar da avaliação GAPI fornece uma compreensão de toda a metodologia; partindo da etapa de pré-análise e considerando as etapas de coleta da amostra, transporte, preservação e preparação (Elshahed et al., 2021). A presença predominante da cor verde nos pentagramas do método reflete uma etapa ecológica, enquanto a cor amarela reflete que esta etapa tem um impacto ambiental médio e a cor vermelha representa um impacto perigoso ao meio ambiente (Płotka-Wasyłka et al., 2021).

Como se pode ver na Figura 32, a presença massiva da cor verde indica que o método proposto corresponde aos princípios da química verde ao não usar solventes tóxicos em sua produção, por ser um procedimento onde as amostras requerem o mínimo de pré-tratamento (filtração simples) e também não exigem gasto de energia de armazenamento de amostra.

**Figura 32:** (A) a avaliação do nosso método proposto e (B) uma ilustração da matriz do GAPI complexo.



Quanto à parte hexagonal inferior dos pentagramas, esta reflete o processo de pré-análise. Para o método proposto que requer a fabricação do eletrodo de trabalho pela simples mistura do pó de grafite com as zeólitas e a adição do aglutinante, quase nenhum resíduo foi gerado obtendo um rendimento de 100% (fator E = 0), nenhuma etapa de purificação é necessária, o que correspondendo a região branca. As duas regiões vermelhas são referentes a instrumentação necessária para a análise a o gasto de energia da síntese da zeólita.

## 6. CONCLUSÃO

Foi estabelecido um procedimento ecológico, simples e rápido para a determinação CBZ em águas superficiais. Os eletrodos de CPE modificados com zeólitas apresentaram bons desempenhos na detecção de CBZ. Comparando com o CPE sem modificação, tanto o CPE/Fau quanto o CPE/Fau-CTAB apresentaram maiores picos de oxidação, enquanto os resultados da caracterização eletroquímica evidenciaram que as áreas efetivas dos eletrodos são maiores. Já a EIS demonstrou que a impedância dos sensores modificadas foi reduzida enquanto a condutividade aumentada. A redução da  $R_{ct}$  dos eletrodos preparados demonstrou que a incorporação de zeólitas na pasta de carbono provocou uma diminuição à resistência a transferência de elétrons, em relação à pasta não modificada. Foi observado uma redução 53,4% do  $R_{ct}$  ao se aplicar a zeólita Fau e de 97% com Fau-CTAB, essa redução significativa demonstra que a cinética de transferência de elétrons na superfície do eletrodo foi aumentada o que pode ser atribuído as alterações das características da pasta de carbono após a incorporação de zeólitas. Os resultados tanto de área efetiva quando de EIS demonstraram que o sensor CPE/Fau-CTAB possui maior atividade catalítica, indicando que a presença dos cátions  $CTA^+$  na superfície das zeólitas foi fundamental para o aumento da sensibilidade do eletrodo.

A influência dos parâmetros da técnica também foi analisada para o eletrodo CPE/Fau-CTAB. Verificou-se que a quantidade de zeólita, pH, tempo de pré-concentração, amplitude de pulso, tempo de pulso e período de pulso influenciaram significativamente na sensibilidade e sinal analítico do eletrodo. A zeólita funcionalizada apresentou melhor desempenho do que a faujasita pura.

O Método proposto apresentou duas regiões lineares nas faixas de  $0,05\mu\text{mol L}^{-1}$  a  $0,35\mu\text{mol L}^{-1}$  ( $R^2 = 0,99409$ ) e  $0,35\mu\text{mol L}^{-1}$  a  $3\mu\text{mol L}^{-1}$  ( $R^2=0,99816$ ) com boa sensibilidade para ambas as faixas. Os limites de detecção e quantificação atingiram valores de concentração de  $0,0124\mu\text{mol L}^{-1}$  e  $0,0377\mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente, comparáveis a outros trabalhos da literatura. A precisão do método foi avaliada em níveis de repetibilidade e reprodutibilidade, obtendo valores de desvio padrão relativo 6,615% e 9,047%, que são considerados satisfatórios uma vez que atende as especificações da ANVISA e INMETRO para quantificação de traços de pesticidas.

O eletrodo CPE/Fau-CTAB, mostrou-se eficiente na recuperação em níveis de baixa concentração do fungicida em amostra real, demonstrando que o método tem exatidão aceitável pelos órgãos de qualidade. O método proposto mostrou-se promissor para o monitoramento do CBZ em amostras de águas superficiais, solidificando seu estado de uma abordagem analítica eficiente e ecologicamente correta.

## 7. REFERÊNCIAS

ABDEL-GAWAD, Soha A.; FEKRY, Amany M. A novel environmental nanocatalyst of zeolite amended with carbon nanotube/silver nanoparticles decorated carbon paste electrode for electro-oxidation of propylene glycol. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 12, n. 1, p. 1-11, 1 jun. 2022.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. ANVISA. Resolução RDC n. 166, de 24 de julho de 2017. **Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências**, 2017.

ALENGEBAWY, Ahmed; ABDELKHALEK, Sara Taha; QURESHI, Sundas Rana; WANG, Man-Qun. Heavy Metals and Pesticides Toxicity in Agricultural Soil and Plants: ecological risks and human health implications. **Toxics**, [S.L.], v. 9, n. 3, p. 1-33, 25 fev. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/toxics9030042>.

AL-NAMI, Samar Y.; HAMEED, Ahmed; AZHER, Omer A.; ALAMRANI, Nasser A.; ALJUHAN, Enas; ABUMELHA, Hana M.; EL-METWALY, Nashwa M.. Integrated Zeolite Based Carbon Paste Electrode for Sensitive Voltammetric Assay of Ticagrelor. **Arabian Journal For Science And Engineering**, Dhahran, v. 48, n. 1, p. 539-

549, 5 out. 2022. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13369-022-07306-2>.

AL-QAHTANI, Salhah D.; HAMEED, Ahmed; ALJUHANI, Enas; SAYQAL, Ali; SHAH, Reem; SAAD, Fawaz; EL-METWALY, Nashwa M.. Novel Zeolite Modified Carbon Paste Electrode for Differential Pulse Voltammetric Assay of Cyclopentolate hydrochloride. **International Journal Of Electrochemical Science**, Riyadh, v. 16, n. 6, p. 1-14, jun. 2021. <Http://dx.doi.org/10.20964/2021.06.30>.

ALSUHAIMI, Awadh O.; ALTHUMAYRI, Khalid; ALESSA, Hussain; SAYQAL, Ali; MOGHARBEL, Amal T.; ALSEHLI, Bandar R.; EL-METWALY, Nashwa M.. Zeolite integrated carbon paste sensors for sensitive and selective differential pulse voltammetric determination of carprofen. **Microchemical Journal**, Makkah, v. 195, p. 1-9, dez. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2023.109525>.

ASHRAFI, Amir M.; ĐORĐEVIĆ, Jelena; GUZSVÁNY, Valéria; IVANCARA, Ivan; TRTIĆ-PETROVIĆ, Tatjana; PURENOVIĆ, Milovan; VYTŘAS, Karel. Trace Determination of CBZ Fungicide Using Adsorptive Stripping Voltammetry with a Carbon Paste Electrode Containing Tricresyl Phosphate. **International Journal Of Electrochemical Science**, Pardubice, v. 7, n. 10, p. 9717-9731, out. 2012. [Http://dx.doi.org/10.1016/s1452-3981\(23\)16232-8](Http://dx.doi.org/10.1016/s1452-3981(23)16232-8).

AZEVEDO, Jardel Souza de. **Qualidade da água bruta e tratada nos municípios Resende, Porto Real, Barra Mansa, Volta Redonda e Pinheiral, abastecidos pelo rio Paraíba do Sul**. 2021. 363 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Gestão e Regulação de Recursos Hídricos, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

AZIZI, Seyed Naser; GHASEMI, Shahram; CHIANI, Elham. Nickel/mesoporous silica (SBA-15) modified electrode: an effective porous material for electrooxidation of methanol. **Electrochimica Acta**, Babolsar, v. 88, p. 463-472, jan. 2013. <Http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.032>.

BACAKOVA, Lucie; VANDROVCOVA, Marta; KOPOVA, Ivana; JIRKA, Ivan. Applications of zeolites in biotechnology and medicine – a review. **Biomaterials Science**, Videnska, v. 6, n. 5, p. 974-989, 2018. <Http://dx.doi.org/10.1039/c8bm00028j>

BRETT, Christopher M. A.; BRETT, Ana Maria Oliveira. **ELECTROCHEMISTRY**: principles, methods, and applications. Coimbra: Oxford University Press, 1994. 444 p

BRYCHT, Mariola; VAJDLE, Olga; SIPA, Karolina; ROBAK, Justyna; RUDNICKI, Konrad; PIECHOCKA, Justyna; TASIĆ, Ana; SKRZYPEK, Sławomira; GUZSVÁNY, Valéria.  $\beta$ -Cyclodextrin and multiwalled carbon nanotubes modified boron-doped diamond electrode for voltammetric assay of CBZ and its corrosion inhibition behavior on stainless steel. **Ionics**, Tamka, v. 24, n. 3, p. 923-934, 19 ago. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11581-017-2253-0>.

CALDAS, Sergiane; ARIAS, Jean; ROMBALDI, Caroline; MELLO, Lucas; CERQUEIRA, Maristela; MARTINS, Ayrton; PRIMEL, Ednei. Occurrence of Pesticides and PPCPs in Surface and Drinking Water in Southern Brazil: data on 4-year monitoring. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [S.L.], p. 71-80, 2018. 10.21577/0103-5053.20180154.

CHEN, Li-Hua; SUN, Ming-Hui; WANG, Zhao; YANG, Weimin; XIE, Zaiku; SU, Bao-Lian. Hierarchically Structured Zeolites: from design to application. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 120, n. 20, p. 11194-11294, 11 set. 2020. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00016>.

CHO, Bo-Gyeon; LEE, Kwan-Yong; MUN, Se-Been; LIM, Che-Ryung; YUN, Yeoung-Sang; CHO, Chul-Woong. Adsorptive removal of micropollutants by natural and faujasite zeolites: structural effect of micropollutants on adsorption. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, Buk-Gu, v. 270, p. 1-8, jan. 2024. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.115869](http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.115869)

DAGLI, Zülfiye; ATALAY-ORAL, Cigdem; TATLIER, Melkon. Effects of using substrate heating method for the preparation of zeolite coatings containing faujasite. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, Maslak, v. 40, n. 3, p. 817-825, 14 nov. 2022. [Http://dx.doi.org/10.1007/s43153-022-00284-w](http://dx.doi.org/10.1007/s43153-022-00284-w).

De PIETRE, Mendelssolm Kister; FREITAS, Jair C. C.. Fundamental studies on zeolite–adsorbate interactions: designing a better aluminosilicate adsorbent for pollutants ∴

removal. **Environmental Earth Sciences**, [S.L.], v. 81, n. 1, p. 1-22, 18 dez. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-021-10130-w>.

DIVSAR, Faten; ISAPOUR, Neda; KEFAYATI, Hassan; BADIEI, Alireza; NEZHADALI, Azizollah; EASAPOUR, Sara; YADAVI, Marzieh. Fluorene functionalized nanoporous SBA-15 incorporated into carbon paste electrode for trace copper determination. **Journal Of Porous Materials**, Tehran, v. 22, n. 6, p. 1655-1661, 8 ago. 2015. <Http://dx.doi.org/10.1007/s10934-015-0049-z>

DONG, Yuanyuan; YANG, Lijun; ZHANG, Lei. Simultaneous Electrochemical Detection of Benzimidazole Fungicides Carbendazim and Thiabendazole Using a Novel Nanohybrid Material-Modified Electrode. **Journal Of Agricultural and Food Chemistry**, Shenyang, v. 65, n. 4, p. 727-736, 18 jan. 2017. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jafc.6b04675>.

ELGRISHI, Noémie; ROUNTREE, Kelley J.; MCCARTHY, Brian D.; ROUNTREE, Eric S.; EISENHART, Thomas T.; DEMPSEY, Jillian L.. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal Of Chemical Education**, Chapel Hill, v. 95, n. 2, p. 197-206, 3 nov. 2017.

EL-ERYAN, Rasha Th.; TOUBAR, Safaa S.; ASHOUR, Azza A.; ELSHAHED, Mona S. Application of analytical Eco-Scale and Complex-GAPI tools for green assessment of a new simple nanoparticle modified carbon paste electrode method for voltammetric determination of mosapride citrate in pharmaceutical dosage form and human plasma. **Microchemical Journal**, Cairo, v. 178, p. 107347, jul. 2022. <Http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2022.107347>.

ELSHAHED, Mona S.; TOUBAR, Safaa S.; ASHOUR, Azza A.; EL-ERYAN, Rasha Th. A portable solid-contact potentiometric sensor based on zeolite-carbon paste for assay of prucalopride succinate in tablet dosage form: green profile assessment. **Measurement**, Cairo, v. 204, p. 1-11, nov. 2022. <Http://dx.doi.org/10.1016/j.measurement.2022.112071>.

FENDRYCH, Katarzyna; PORADA, Radosław; BAŚ, Bogusław. Ultrasensitive and highly selective electrochemical determination of mesalazine in pharmaceutical, biological and environmental samples with the use of Co-Mordenite/Mesoporous Carbon modified Glassy Carbon Electrode. **Electrochimica Acta**, Krakow, v. 468, p. 1-10, nov. 2023. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143209](http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143209).

FERREIRA, Davi L.; ALVES, Edson M.; SOUSA, Gilmar R. de; FERREIRA, Paulo H. B.; FIGUEIREDO, José M. A.; LEITE, Natália B.; MORETO, Jéferson A.. Electrochemical Impedance Spectroscopy: basic principles and some applications. **Revista Virtual de Química**, Uberaba, v. 15, n. 3, p. 436-552, 2023. [Http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20220114](http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20220114).

GAŁUSZKA, Agnieszka; MIGASZEWSKI, Zdzisław M.; KONIECZKA, Piotr; NAMIEŚNIK, Jacek. Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures. **Trac Trends in Analytical Chemistry**, Kielce, v. 37, p. 61-72, jul. 2012. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2012.03.013](http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2012.03.013).

GONCALVES, Mariana B.; SCHMIDT, Djanyna V. C.; SANTOS, Fabiana S. dos; CIPRIANO, Daniel F.; GONÇALVES, Gustavo R.; FREITAS, Jair C. C.; PIETRE, Mendelssolm K. de. Nanostructured faujasite zeolite as metal ion adsorbent: kinetics, equilibrium adsorption and metal recovery studies. **Water Science and Technology**, 5 Volta Redonda, v. 83, n. 2, p. 358-371, 7 dez. 2020. [Http://dx.doi.org/10.2166/wst.2020.580](http://dx.doi.org/10.2166/wst.2020.580).

Guterres SILVA, Luiz Ricardo Guterres; STEFANO, Jéssica Santos; NOCELLI, Roberta Cornélio Ferreira; JANEGITZ, Bruno Campos. 3D electrochemical device obtained by additive manufacturing for sequential determination of paraquat and carbendazim in food samples. **Food Chemistry**, São Paulo, v. 406, p. 1-9, abr. 2023. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.135038](http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.135038).

HASSANINEJAD-DARZI, Seyed Karim; AGHAMOHSENI, Behnaz. Electrocatalytic oxidation of hydrazine using Mn(II)-Y mesoporous materials modified carbon paste electrode. **Journal Of Applied Electrochemistry**, Babol, v. 53, n. 9, p. 1811-1829, 30 mar. 2023. [Http://dx.doi.org/10.1007/s10800-023-01884-1](http://dx.doi.org/10.1007/s10800-023-01884-1).

HUANG, Wensheng; ZHOU, Dazhai; LIU, Xiaopeng; ZHENG, Xiaojiang. Electrochemical determination of phenol using CTAB-functionalized montmorillonite electrode. **Environmental Technology**, Enshi, v. 30, n. 7, p. 701-706, jun. 2009.

INMETRO, CGDEA. Doq-Cgcre-008-Orientação Sobre Validação De Métodos Analíticos. 2010.

ISMAIL, A.; KAWDE, A.; MURAZA, O.; SANHOOB, M.A.; AL-BETAR, A.R.. Lanthanum-impregnated zeolite modified carbon paste electrode for determination of Cadmium (II). **Microporous And Mesoporous Materials**, [S.L.], v. 225, p. 164-173, maio 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.12.023>.

ITURBURU, Fernando Gastón; CALDERON, Gabriela; AMÉ, María Valeria; MENONE, Mirta Luján. Ecological Risk Assessment (ERA) of pesticides from freshwater ecosystems in the Pampas region of Argentina: legacy and current use chemicals contribution. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 691, p. 476-482, nov. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.044>.

JAYAPRAKASH, Gururaj Kudur; SWAMY, B.e. Kumara; RAJENDRACHARI, Shashanka; SHARMA, S.C.; FLORES-MORENO, Roberto. Dual descriptor analysis of cetylpyridinium modified carbon paste electrodes for ascorbic acid sensing applications. **Journal Of Molecular Liquids**, Bajol, v. 334, p. 1-7, jul. 2021. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116348](http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116348)

JENDRLIN, Martin; RADU, Aleksandar; ZHOLOBENKO, Vladimir; KIRSANOV, Dmitry. Performance modelling of zeolite-based potentiometric sensors. **Sensors And Actuators B: Chemical**, Keele, v. 356, p. 131343, abr. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2021.131343>

KAABI, Rim; ABDERRABBA, Manef; GÓMEZ-RUIZ, Santiago; HIERRO, Isabel del. Bioinspired materials based on glutathione-functionalized SBA-15 for electrochemical Cd(II) detection. **Microporous And Mesoporous Materials**, La Marsa, v. 234, p. 336-346, nov. 2016. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.07.038](http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.07.038).

KADJA, Grandprix T.M.; CULSUM, Neng T.u.; MARDIANA, St; AZHARI, Noerma J.; FAJAR, Adroit T.N.; IRKHAM. Recent advances in the enhanced sensing

performance of zeolite-based materials. **Materials Today Communications**, [S.L.], v. 33, p. 1-19, dez. 2022. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104331](http://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104331)

KASAEINASAB, Abbasali; MAHABADI, Hassan Asilian; SHAHTAHERI, Seyed Jamaledin; FARIDBOD, Farnoush; GANJALI, Mohammad Reza; MESGARI, Fazeleh. Carbendazim trace analysis in different samples by using nanostructured modified carbon paste electrode as voltametric sensor. **Plos One**, Tehran, v. 18, n. 1, p. 1-14, 18 jan. 2023. [Http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0279816](http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0279816).

KAWDE, A.; ISMAIL, A.; AL-BETAR, A.R.; MURAZA, O. Novel Ce-incorporated zeolite modified-carbon paste electrode for simultaneous trace electroanalysis of lead and cadmium. **Microporous And Mesoporous Materials**, Dhahran, v. 243, p. 1-8, maio 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.008>.

KEMMEGNE-MBOUGUEN, Justin Claude; TCHOUMI, Firmin Parfait. Synthesis of nanozeolites type A and X from quartz-rich Cameroonian kaolin: application to the modification of carbon paste electrode for acetaminophen and epinine electrochemical sensing. **Journal of Solid-State Electrochemistry**, Yaoundé, v. 27, n. 4, p. 939-953, 27 jan. 2023. [Http://dx.doi.org/10.1007/s10008-022-05355-z](http://dx.doi.org/10.1007/s10008-022-05355-z)

KHASANAH, Miratul; WIDATI, Alfa Akustia; WAHYUNI, Ade Sukma; BURENI, Dedy Samuel. Application of Carbon Paste Electrodes Modified with Imprinted Zeolite X as Potentiometric Sensors for Amitriptyline Analysis in Pharmaceuticals. **Analytical and Bioanalytical Chemistry Research**, Surabaya, v. 10, n. 3, p. 339-352, jun. 2023.

KHOSRAVI-HAMOLEH, Amir; ABRISHAMKAR, Maryam; CHERAGHIZADE, Mohsen. Simultaneous Electrochemical Sensing of Ceftriaxone and Piroxicam Using Zeolite Modified Electrode for Medical Applications. **Electroanalysis**, Ahvaz, v. 33, n. 8, p. 1866-1870, 4 jun. 2021. [Http://dx.doi.org/10.1002/elan.202100121](http://dx.doi.org/10.1002/elan.202100121)

KILLEDAR, Laxmi; ILAGER, Davalasab; MALODE, Shweta J.; SHETTI, Nagaraj P.. Fast and facile electrochemical detection and determination of fungicide carbendazim at titanium dioxide designed carbon-based sensor. **Materials Chemistry and**

**Physics**, Karnataka, v. 285, p. 1, jun. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126131>.

KOWTHARAPU, Leela Prasad; KATARI, Naresh Kumar; MUCHAKAYALA, Siva Krishna; MARISETTI, Vishnu Murthy. Green metric tools for analytical methods assessment critical review, case studies and crucify. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, Telangana, v. 166, p. 1-13, set. 2023. <Http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2023.117196>.

KRISHNAPANDI, Alagumalai; BABULAL, Sivakumar Musuvadhi; CHEN, Shen-Ming; PALANISAMY, Selvakumar; KIM, Seong-Cheol; CHIESA, Matteo. Surface etched carbon nanofiber companied ytterbium oxide for pinch level detection of fungicides carbendazim. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, Abu Dhabi, v. 11, n. 1, p. 1-12, fev. 2023. <Http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2022.109059>.

KUMAR, Mohan; FU, Yongsheng; WANG, Miao; SWAMY, B.e. Kumara; JAYAPRAKASH, Gururaj Kudur; ZHAO, Wei. Influence of cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide for electrochemical detection of guanine, uric acid and dopamine. **Journal Of Molecular Liquids**, Himachal Pradesh, v. 321, p. 1-7, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114893>.

LAN, Lin; LI, Bei; CHEN, Xiaomei; GAO, Yunkai; KUANG, Xuan. Electrochemical Determination of Carbendazim Based on In2S3 Nanotubes. **Chemnanomat**, [s. l], v. 9, n. 6, p. 1-5, abr. 2023.

LIAO, Xiaoning; HUANG, Zhiwen; HUANG, Kai; QIU, Mei; CHEN, Fuliang; ZHANG, Yongfan; WEN, Yangping; CHEN, Jinyin. Highly Sensitive Detection of Carbendazim and Its Electrochemical Oxidation Mechanism at a Nanohybrid Sensor. **Journal Of The Electrochemical Society**, Nanchang, v. 166, n. 6, p. 322-327, 2019. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/2.0251906jes>.

LIU, Runqiang; LI, Bo; LI, Fang; DUBOVYK, Volodymyr; CHANG, Yuqi; LI, Dongdong; DING, Kunjie; RAN, Qiwen; WANG, Guifang; ZHAO, Hongyuan. A novel electrochemical sensor based on  $\beta$ -cyclodextrin functionalized carbon nanosheets@carbon nanotubes for sensitive detection of bactericide carbendazim in apple juice. **Food**

**Chemistry**, Xinxiang, v. 384, p. 1-10, ago. 2022.  
[Http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132573](http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132573).

LIU, Yunhang; WU, Tingting; ZHAO, Hongyuan; ZHU, Gan; LI, Fang; GUO, Meimei; RAN, Qiwen; KOMARNENI, Sridhar. An electrochemical sensor modified with novel nanohybrid of Super-P carbon black@zeolitic-imidazolate-framework-8 for sensitive detection of carbendazim. **Ceramics International**, Xinxiang,, v. 49, n. 14, p. 23775-23787, jul. 2023. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.217](http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.217).

MACEDO, Jose Fernando de. Estudo eletroquímico dos efeitos de líquidos iônicos apróticos e próticos em eletrodos modificados. 2012. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2012.

MAGAR, Hend S.; HASSAN, Rabeay Y. A.; MULCHANDANI, Ashok. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): principles, construction, and biosensing applications. **Sensors**, Giza, v. 21, n. 19, p. 1-21, 1 out. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/s21196578>.

MAMEDOVA, G. A. Effect of Synthesis Conditions on the Crystallization Process of Faujasite and Chabazite on the basis of Nakhchivan Zeolitic Tuff. **Theoretical Foundations of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 56, n. 5, p. 783-790, out. 2022. Pleiades Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1134/s0040579522050281>.

MARALDI, Vitor Alexandre. **Silsesquioxanos Cúbicos E Dendríticos Sobre Plataforma De Óxido De Grafeno: Preparo, Caracterização E Aplicação Eletroanalítica**. 2023. 171 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência dos Materiais, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – Unesp, Ilha Solteira, 2023.

MARQUES, Ariane; RODRIGUES, Lui. G1 apura presença de agrotóxicos na água consumida em 50 municípios do interior do Rio. 2019. Disponível em: <https://g1.globo.com/rj/regiao-dos-lagos/noticia/2019/04/26/g1-apura-presenca-de-agrotoxicos-na-agua-consumida-em-50-municipios-do-interior-do-rio.ghtml>. Acesso em: 21 fev. 2024.

MARTINS, Thiago S.; MACHADO, Sergio A.s.; OLIVEIRA, Osvaldo N.; BOTTNETO, José L.. Optimized paper-based electrochemical sensors treated in acidic media to

detect carbendazim on the skin of apple and cabbage. **Food Chemistry**, São Carlos, v. 410, p. 1-7, jun. 2023. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.135429](http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.135429).

MAXIMIANO, Elizabete M.; LIMA, Fábio de; CARDOSO, Claudia A.L.; ARRUDA, Gilberto J.. Modification of carbon paste electrodes with recrystallized zeolite for simultaneous quantification of thiram and carbendazim in food samples and an agricultural formulation. **Electrochimica Acta**, Dourados, v. 259, p. 66-76, jan. 2018. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.162](http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.162)

MAXIMIANO, Elizabete Maria; LIMA, Fábio de; CARDOSO, Claudia Andrea Lima; ARRUDA, Gilberto José. Incorporation of thermally activated zeolite into carbon paste electrodes for voltammetric detection of carbendazim traces in milk samples. **Journal Of Applied Electrochemistry**, Dourados, v. 46, n. 6, p. 713-723, 21 mar. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10800-016-0954-0>.

MEREL, Sylvain; BENZING, Saskia; GLEISER, Carolin; NAPOLI-DAVIS, Gina di; ZWIENER, Christian. Occurrence and overlooked sources of the biocide carbendazim in wastewater and surface water. *Environmental Pollution*, [S.L.], v. 239, p. 512-521, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.040>.

MONTAGNER, Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael D.; JARDIM, Wilson F.; JARDIM, Isabel C. S. F.; UMBUZEIRO, Gisela A. Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of São Paulo (Brazil). **Anal. Methods**, Campinas, v. 6, n. 17, p. 6668-6677, 2014. [10.1039/c4ay00782d](https://doi.org/10.1039/c4ay00782d)

MOUDAR, Jihane; FAMI, Nisrine El; DIOURI, Abdeljebbar; TAIBI, Mhammed. Identification and characterization of faujasite zeolite phase in alkali activated class F fly ash. **Materials Today: Proceedings**, Rabat, v. 58, p. 1447-1451, 2022. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.475](http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.475)

NUNES, Ana Mara Fonseca. **Desenvolvimento de uma Metodologia Eletroanalítica Utilizando a Voltametria de Pulso Diferencial para a Determinação de**

**Benznidazol**. 2021. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2021.

OLISZESKI, Danielle Cristina Silva; NEVES, Lucas Augusto Aguiar das; BANCZEK, Everson do Prado; TRACTZ, Gideã Taques; RODRIGUES, Paulo Rogério Pinto. Goji Berry Extract As Inhibitor of ABNT 1020 Carbon Steel Corrosion in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Revista Virtual de Química**, Guarapuava, p. 1-8, 2023. [Http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20230042](http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20230042).

ÖZCAN, Ali; HAMID, Fayha; ÖZCAN, Ayça Atılır. Synthesizing of a nanocomposite based on the formation of silver nanoparticles on fumed silica to develop an electrochemical sensor for carbendazim detection. *Talanta*, Eskisehir, v. 222, p. 1-10, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121591>.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltammetry: a brief review about concepts. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 5, n. 4, p. 1-22, ago. 2013. [Http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20130040](http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20130040).

PAIVA, Ana Carolina da Encarnação; NASCIMENTO, Nathália; RODRIGUEZ, Daniel Andres; TOMASELLA, Javier; CARRIELLO, Felix; REZENDE, Fernanda Silva. Urban expansion and its impact on water security: the case of the Paraíba do Sul River basin, São Paulo, Brazil. **Science Of The Total Environment**, São Paulo, v. 720, p. 137509, jun. 2020. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137509](http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137509).

PAL, Deeptimayee; SEN, Sujit. Optimal synthesis of dolochar derived faujasite zeolite X for highly effective Cd(II) removal. **Environmental Research**, Rourkela, v. 240, p. 1-12, jan. 2024. [10.1016/j.envres.2023.117494](http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2023.117494).

PAPI, Maurício A. P.; BERGAMINI, Márcio F.; MARCOLINO-JUNIOR, Luiz H.. Electrochemical determination of carbendazim in juice samples using carbon composite electrode modified with ion-exchange resin. **Electroanalysis**, Curitiba, p. 1-10, 11 jan. 2024. [Http://dx.doi.org/10.1002/elan.202300205](http://dx.doi.org/10.1002/elan.202300205).

PINAR, Pınar Talay; YARDİM, Yavuz; GÜLCAN, Mehmet; ŞENTÜRK, Zühre. The first approach for the simultaneous quantification of isoproturon, carbendazim, and

carbofuran at the surface of a MIL-101(Cr) metal–organic framework-based electrode. **Inorganic Chemistry Communications**, van, v. 156, p. 1-9, out. 2023. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111327](http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111327).

PLETCHER, D. et al. INSTRUMENTAL METHODS IN ELECTROCHEMISTRY. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011.

PIOTKA-WASYLKA, J.. A new tool for the evaluation of the analytical procedure: green analytical procedure index. **Talanta**, Gdańsk, v. 181, p. 204-209, maio 2018. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2018.01.013](http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2018.01.013).

PIOTKA-WASYLKA, Justyna; WOJNOWSKI, Wojciech. Complementary green analytical procedure index (ComplexGAPI) and software. **Green Chemistry**, Gdańsk, v. 23, n. 1, p. 8657-8665, jun. 2021.

PORADA, Radosław; WENNINGER, Nadine; BERNHART, Christina; FENDRYCH, Katarzyna; KOCHANA, Jolanta; BAŚ, Bogusław; KALCHER, Kurt; ORTNER, Astrid. Targeted modification of the carbon paste electrode by natural zeolite and graphene oxide for the enhanced analysis of paracetamol. **Microchemical Journal**, Gronostajowa, v. 187, p. 1-13, abr. 2023. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2023.108455](http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2023.108455)

RIBEIRO, Josimar. Electrochemical Impedance Spectroscopy: a tool on the electrochemical investigations. **Revista Virtual de Química**, Vitória, v. 12, n. 6, p. 1-16, ago. 2020. [Http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20200123](http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20200123).

RODRIGUES, Dayvison Ribeiro. **Estudo Sobre o Emprego de Quimiometria em Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**. 2019. 147 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2019

SACCO, Adriano. Electrochemical impedance spectroscopy: fundamentals and application in dye-sensitized solar cells. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, Torino, v. 79, p. 814-829, nov. 2017. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.159](http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.159).

SAJID, Muhammad; PIOTKA-WASYLKA, Justyna. Green analytical chemistry metrics: a review. **Talanta**, Dhahran, v. 238, p. 123046, fev. 2022. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2021.123046](http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2021.123046).

SAMAN, Norasikin; KAMAL, Norfadhilah Aiman Ahmad; LYE, Jimmy Wei Ping; MAT, Hanapi. Synthesis and characterization of CTAB-silica nanocapsules and its adsorption behavior towards Pd(II) ions in aqueous solution. **Advanced Powder Technology**, Johor, v. 31, n. 8, p. 3205-3214, ago. 2020. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2020.06.007](http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2020.06.007).

SANT'ANNA, Mércia V.s.; CARVALHO, Sanny W.M.M.; GEVAERD, Ava; SILVA, Jonatas O.s; SANTOS, Ewerton; CARREGOSA, Ingrid S.C.; WISNIEWSKI, Alberto; MARCOLINO-JUNIOR, Luiz H.; BERGAMINI, Márcio F.; SUSSUCHI, Eliana Midori. Electrochemical sensor based on biochar and reduced graphene oxide nanocomposite for carbendazim determination. **Talanta**, São Cristóvão, v. 220, p. 1-8, dez. 2020. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121334](http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121334).

SANTANA, Paula; LIMA, Jéssica; SANTANA, Tiago; SANTOS, Luís; MATOS, Charlene; COSTA, Luiz da; GIMENEZ, Iara; SUSSUCHI, Eliana. Semiconductor Nanocrystals-Reduced Graphene Composites for the Electrochemical Detection of Carbendazim. *Journal Of the Brazilian Chemical Society*, São Cristóvão, v. 30, n. 6, p. 1302-1308, 2019. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20190026>.

SIARA, L.R.; LIMA, F. de; CARDOSO, C.A.L.; ARRUDA, G.J.. Electrochemically pretreated zeolite-modified carbon-paste electrodes for determination of linuron in an agricultural formulation and water. **Electrochimica Acta**, Dourados, v. 151, p. 609-618, jan. 2015. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.008](http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.008)

SILVA, Luiz Ricardo Guterres; STEFANO, Jéssica Santos; NOCELLI, Roberta Cornélio Ferreira; JANEGITZ, Bruno Campos. Additive manufactured microfluidic device for electrochemical detection of carbendazim in honey samples. **Talanta Open**, Araras, v. 7, n. 1, p. 1-7, ago. 2023. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.talo.2023.100213](http://dx.doi.org/10.1016/j.talo.2023.100213).

SILVA, Paulo Sérgio da. **Desenvolvimento de Eletrodos Quimicamente Modificados com Silsesquioxano para Detecção Seletiva de Isômeros de Compostos Fenólicos**. 2014. 133 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química., Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

SILVA, Jonatas de Oliveira S.; SANTOS, José Felipe dos; GRANJA, Honnara S.; ALMEIDA, Wandson S.; LOESER, Thiago F.L.; FREITAS, Lisiane S.; BERGAMINI, Márcio F.; MARCOLINO-JUNIOR, Luiz H.; SUSSUCHI, Eliana Midori. Simultaneous determination of carbendazim and carbaryl pesticides in water bodies samples using a new voltammetric sensor based on Moringa oleifera biochar. **Chemosphere**, São Cristóvão, Se, v. 347, p. 1-12, jan. 2024. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140707](http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140707)

SOBRE o mapa dos agrotóxicos na água. 2019. Repórter Brasil. Disponível em: <https://reporterbrasil.org.br/2019/05/sobre-o-mapa-dos-agrotoxicos-na-agua/>. Acesso em: 19 fev. 2024.

SOLIMAN, Shymaa S.; MAHMOUD, Amr M.; ELGHOBASHY, Mohamed R.; ZAAZAA, Hala E.; SEDIK, Ghada A.. Eco-friendly electrochemical sensor for determination of conscious sedating drug “midazolam” based on Au-NPs@Silica modified carbon paste electrode. **Talanta**, October 6 City, v. 267, p. 1-11, jan. 2024. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2023.125238](http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2023.125238)

SONI, Isha; JAYAPRAKASH, Gururaj Kudur. A short review on the analysis of the adsorptive behavior of surfactants at carbon paste electrodes for electrochemical sensing. **Journal Of Molecular Liquids**, Solan, v. 388, p. 1-22, out. 2023. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122737](http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122737)

SOUZA, Renata Mariane de; SEIBERT, Daiana; QUESADA, Heloise Beatriz; BASSETTI, Fátima de Jesus; FAGUNDES-KLEN, Márcia Regina; BERGAMASCO, Rosângela. Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: a review. **Process Safety And Environmental Protection**, Maringa, Paraná, v. 135, p. 22-37, mar. 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2019.12.035>.

SRIVASTAVA, Rajendra. Synthesis and applications of ordered and disordered mesoporous zeolites: present and future prospective. **Catalysis Today**, Rupnagar, v. 309, p. 172-188, jul. 2018

SURESH, Indhu; SELVARAJ, Stalin; NESAKUMAR, Noel; RAYAPPAN, John Bosco Balaguru; KULANDAISWAMY, Arockia Jayalatha. Nanomaterials based non-enzymatic electrochemical and optical sensors for the detection of carbendazim: a

review. **Trends In Environmental Analytical Chemistry**, Tamil Nadu, v. 31, p. 1-20, set. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.teac.2021.e00137>.

TAFFAREL, Silvio R.; RUBIO, Jorge. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB. **Minerals Engineering**, Porto Alegre, v. 23, n. 10, p. 771-779, set. 2010. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2010.05.018](http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2010.05.018)

TAJIK, Somayeh; BEITOLLAHI, Hadi; NEJAD, Fariba Garkani; SAFAEI, Mohadeseh; ZHANG, Kaiqiang; VAN LE, Quyet; VARMA, Rajender S.; JANG, Ho Won; SHOKOUHIMEHR, Mohammadreza. Developments and applications of nanomaterial-based carbon paste electrodes. **Rsc Advances**, Kerman, v. 10, n. 36, p. 21561-21581, 2020. <Http://dx.doi.org/10.1039/d0ra03672b>

TAJIK, Somayeh; LOHRASBI-NEJAD, Azadeh; JAHANI, Peyman Mohammadzadeh; ASKARI, Mohammad Bagher; SALARIZADEH, Parisa; BEITOLLAHI, Hadi. Co-detection of carmoisine and tartrazine by carbon paste electrode modified with ionic liquid and MoO<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub> nanocomposite. **Journal Of Food Measurement And Characterization**, Kerman, v. 16, n. 1, p. 722-730, 29 out. 2021. <Http://dx.doi.org/10.1007/s11694-021-01201-4>.

TERADALE, Amit B.; LAMANI, Shekappa D.; GANESH, Pattan S.; SWAMY, Bahaddurghatta E. Kumara; DAS, Swastika N.. CTAB immobilized carbon paste electrode for the determination of mesalazine: a cyclic voltammetric method. **Sensing And Bio-Sensing Research**, Belagavi, v. 15, p. 53-59, set. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sbsr.2017.08.00>

THATIKAYALA, D.; NOORI, M.T.; MIN, B. Zeolite-modified electrodes for electrochemical sensing of heavy metal ions – Progress and future directions. **Materials Today Chemistry**, Gyeonggi-do, v. 29, p. 101412, abr. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101412>.

TRAN, Huynh Nhu; NGUYEN, Nguyen Binh; LY, Nguyễn Hoàng; JOO, Sang-Woo; VASSEGHIAN, Yasser. Core-shell Au@ZIF-67-based pollutant monitoring of

thiram and carbendazim pesticides. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 317, p. 120775, jan. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120775>.

VIÉGAS, Deracilde Santana da Silva; SILVA, Deranilde Santana da; RODRIGUES, Isaide de Araujo. Caracterização de sensores eletroquímicos por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)/ Characterization of electrochemical sensors by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). **Brazilian Journal Of Development**, São Luís, v. 7, n. 7, p. 67244-67260, 7 jul. 2021. <Http://dx.doi.org/10.34117/bjdv7n7-143>.

WALCARIUS, Alain. Electroanalytical Applications of Microporous Zeolites and Mesoporous (Organo)Silicas: recent trends. *Electroanalysis*, Villers-Le`s-Nancy, v. 20, n. 7, p. 711-738, 27 mar. 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/elan.200704144>.

YAMADA, Hirohisa; YOSHII, Kazuki; ASAHI, Masafumi; CHIKU, Masanobu; KITAZUMI, Yuki. Cyclic Voltammetry Part 1: fundamentals. **Electrochemistry**, Yamatokoriyama, v. 90, n. 10, p. 1-8, 31 out. 2022. <Http://dx.doi.org/10.5796/electrochemistry.22-66082>.

YANG, Guiling; WANG, Yanhua; LI, Jian; WANG, Dou; BAO, Zhiwei; WANG, Qiang; JIN, Yuanxiang. Health risks of chlorothalonil, carbendazim, prochloraz, their binary and ternary mixtures on embryonic and larval zebrafish based on metabolomics analysis. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 404, p. 124240, fev. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124240>

ZHOU, Tangrong; GUO, Tao; WANG, Yan; WANG, Andong; ZHANG, Manyun. Carbendazim: ecological risks, toxicities, degradation pathways and potential risks to human health. **Chemosphere**, Queensland, v. 314, p. 1-14, fev. 2023. <Http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137723>

ZHU, Xinyu; LI, Zhuozhe; FANG, Fang; E, Yifeng; CHEN, Peng; LI, Li; QIAN, Kun. Coral-like, self-assembled, and spatially bounded Ag nano-particles on franzinite zeolite composite sensor toward accurate, synergetic, and ultra-trace sulfadiazine detection. **Analytica Chimica Acta**, Jinzhou, v. 1276, p. 1-15, out. 2023. <Http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2023.341619>

ZOSKI, Cynthia G. **Handbook of Electrochemistry**. Las Cruces: Elsevier, 2007.  
935 p.