



Fundação Universidade Federal da Grande Dourados

Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Química – Mestrado

Desempenho e caracterização de um novo sensor eletroquímico baseado em $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT-O}$ na detecção do herbicida Metribuzin

Leonardo Amaral Lopes da Silva

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Adriana Evaristo de Carvalho

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Marcela Zanetti Corazza

Dourados 2018

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – MESTRADO

“Desempenho e caracterização de um novo sensor eletroquímico baseado em
 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT-O}$ na detecção do herbicida Metribuzin”

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Química – Nível de Mestrado – da
Universidade Federal da Grande
Dourados para obtenção do título de
Mestre em Química (área de
concentração: Físico-Química).

Leonardo Amaral Lopes da Silva
Pós-graduando

Prof^a. Dr^a. Adriana Evaristo de Carvalho
Orientadora

Prof^a. Dr^a. Dra. Marcela Zanetti Corazza
Coorientadora

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

S586d Silva, Leonardo Amaral Lopes Da
Desempenho e caracterização de um novo sensor eletroquímico baseado em Fe₃O₄/MWCNT-O na detecção do herbicida Metribuzin [recurso eletrônico] / Leonardo Amaral Lopes Da Silva. -- 2019.
Arquivo em formato pdf.

Orientadora: Adriana Evaristo de Carvalho.
Coorientadora: Marcela Zanetti Corazza .
Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2018.
Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:
<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. Magnetita. 2. Nanotubos de carbono. 3. Adsorção. 4. Defensivo agrícola. I. Carvalho, Adriana Evaristo De. II. Corazza, Marcela Zanetti. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.



Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "Desempenho e Caracterização de um Novo Sensor Eletroquímico Baseado em $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT-O}$ na Detecção do Herbicida Metribuzin", de autoria de Leonardo Amaral Lopes da Silva, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

Adriana E. Carvalho.

Profa. Dra. Adriana Evaristo de Carvalho (Orientadora-UFGD)
Presidente da Banca Examinadora

Chirley Vanessa Boone

Dra. Chirley Vanessa Boone
Membro Examinador (UFGD)

Luiz Fernando Gorup

Prof. Dr. Luiz Fernando Gorup
Membro Examinador (UEMS)

Dourados/MS, 14 de agosto de 2018.

“Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais evidente fica nossa ignorância”.

(John F. Kennedy)

Agradecimentos

Gostaria de agradecer minha família pelo apoio e suporte nos momentos difíceis desde a graduação até o presente momento. Aos meus amigos prestes sempre que possível. Aos mestres que nos auxiliam no processo de aprendizagem da pesquisa e das disciplinas ao longo de todo o mestrado, principalmente a minha orientadora e minha coorientadora pois sem o apoio e auxílio destas, este trabalho nunca teria sido realizado. Aos amigos de laboratório pela parceria nos momentos críticos.

Gostaria de agradecer também a UFGD, CAPES, o programa de pós-graduação em química, ao Laboratório de Materiais Aplicados em Eletroquímica, a UEM e UEL pelo auxílio na central analítica.

Lista de Siglas

MWCNT – Nanotubos de carbono de parede múltipla (sigla do inglês, *Mult Wall Carbon Nanotubes*)

MWCNT-O – Nanotubos de carbono de parede múltipla oxidados

Fe₃O₄/MWCNT-O – Nanotubos de carbono de parede múltipla decorados com as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro.

CLAE – Cromatografia líquida de alta eficiência

VC – Voltametria cíclica

VPD – voltametria de pulso diferencial

FTIR – Espectroscopia de Infra-Vermelho com Transformada de Fourier (sigla do inglês Fourier transformed Infra-red)

MEV – Microscopia eletrônica de Varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

CPE – Eletrodo de pasta de carbono (sigla do inglês Carbon paste electrode)

Lista de tabelas

Tabela 1 Parâmetros texturais obtidos para MWCNT-O, Fe ₃ O ₄ e Fe ₃ O ₄ /MWCNT-O.	28
Tabela 2 Valores de área ativa, ΔE _p e i _{pa} /i _{pc} para o par redox Fe(CN) ₆ ³⁻ /Fe (CN) ₆ ⁴⁻ nos eletrodos CPE, MWCNT-O e Fe ₃ O ₄ /MWCNT-O.....	36
Tabela 3 Valores de aproximados de R _{tc} e k ₀ (ou k _{0app}) obtidos a partir de cálculos não-lineares de mínimos quadrados para elementos do circuito equivalente R1 [Q1 (R _{tc} W)], ajustado para respostas de EIE (Fig. 6) fornecido na solução de tampão BR pH 3 saturado de N ₂ contendo uma concentração total de 2,0 mmol L ⁻¹ de K ₃ [Fe(CN) ₆] / K ₄ [Fe(CN) ₆] (proporção molar de 1: 1) eletrodos CPE, MWCNT-O e MWCNT-O@Fe ₃ O ₄	39
Tabela 4 Parâmetros selecionados para a análise de Metribuzin através da metodologia eletroanalítica utilizando o eletrodo de Fe ₃ O ₄ /MWCNT-O sob a técnica de voltametria de pulso diferencial (VPD).	44

Lista de figuras

Figura 1. Formula estrutural do defensivo agrícola Metribuzin.....	16
Figura 2 Espectros de infra-vermelho dos materiais preparados. Espectro A) Nanopartícula magnetita pura (Fe_3O_4). B) nanotubos de carbono oxidados (MWCNT-O). C). Nanotubos de carbono com nanopartículas magnéticas precipitadas ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT-O}$)...	26
Figura 3 Difratoograma de raio-x dos materiais preparados, curva azul MWCNT-O. vermelho Fe_3O_4 . Verde MWCNT-O/ Fe_3O_4	27
Figura 4 Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 do Método BET a 77,3 K dos materiais MWCNT-O e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT-O}$	28
Figura 5. A) Microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos de carbono oxidados. B) nanotubos de carbono oxidados após a precipitação das nanopartículas magnéticas. C) Microscopia eletrônica de transmissão de MWCNT-O. D) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT-O}$	30
Figura 6 A) Curva TGA nanotubos de carbono oxidado (MWCNT-O) em atmosfera de nitrogênio, a uma razão de aquecimento de 30°C por minuto em cadinho de alfa-alumina. B) calorimetria exploratória diferencia (DSC) do material em estudo.....	32
Figura 7 A) Curva TGA nanotubos de carbono oxidado (MWCNT-O) com nanopartículas de oxido de ferro precipitadas (Fe_3O_4) em atmosfera de nitrogênio, a uma razão de aquecimento de 30°C por minuto em cadinho de alfa-alumina. B) Curva DSC do material em estudo.	33
Figura 8 A) Curva Termogravimétrica da decomposição dos nanotubos de carbono com material magnético precipitado em atmosfera oxidante. B) Curva de calorimetria exploratória diferencial do material em questão.	34
Figura 9 Curva termogravimetrica de decomposição dos nanotubos de carbono oxidados em atmosfera oxidante. B) Curva de calorimetria exploratória diferencial do material em questão.	35
Figura 12 Possível esquema de redução eletroquímica de Metribuzin[60]	40
Figura 15 Curva de calibração da Quantificação de Metribuzin em meio de tampão BR pH 7, usando VPD, um tempo de limpeza de 30 s a 0,9 V, um tempo de pré-concentração de 0 s a -0,5 V.	46

Sumário

Resumo.....	13
Abstract.....	14
1. Introdução	15
1.1. Metribuzin	15
1.2. Eletrodos modificados.....	19
1.3. Nanopartículas magnéticas.....	20
2. Objetivo	21
2.1. Objetivo geral.....	21
2.2. Objetivos específicos	21
3. Procedimento experimental	22
3.2. Reagentes e soluções.....	22
3.3. Síntese das nanopartículas magnéticas.....	23
3.4. Medidas eletroquímicas	24
3.5. Construção do eletrodo de trabalho	25
4. Resultados e discussão.....	25
4.1. Caracterização do material	25
4.1.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho – FTIR	25
4.1.2. Difratomia de Raios-X (DRX).....	26
4.1.3. Adsorção/dessorção de N ₂	27
4.1.4. Microscopia eletrônica de varredura- MEV e microscopia eletrônica de Transmissão-MET	28
4.1.5. Análise termogravimétrica (TG).....	32
4.2. Caracterização Eletroquímica	35
4.2.1. Estudos voltamétricos.....	39
4.2.2. Porcentagem de material na composição da pasta	41
4.2.3. Estudo de pH.....	42
4.2.4. Otimização dos parâmetros	44

4.2.5. Curva de calibração, limite de detecção e estabilidade.....	45
5. Conclusão	46
Referencias	47

Resumo

Com o passar dos anos, novos materiais diversos materiais tem sido empregados para modificação química de eletrodos com intuito de melhorar a seletividade e sensibilidade, dentre estes materiais destacam-se os nanotubos de carbono e óxidos de metálicos que tem recebido atenção devido as suas características únicas. Neste trabalho é proposto um novo sensor eletroquímico construído com nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT-O}$ para quantificação de Metribuzin. As nanoparticulas magnéticas foram sintetizadas pelo método de co-precipitação e os nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT) foram decorados com oxido de ferro (Fe_3O_4). Estes materiais foram sintetizados e caracterizados por FTIR e XRD. Por meio do método BET, a área superficial e o volume de poros foram estimados. A estabilidade térmica foi estudada por meio da técnica TGA/DSC e a morfologia por TEM e SEM. Realizou-se a caracterização eletroquímica utilizando a sonda padrão redox $\text{Fe}^{3+/2+}$, e foram calculados parâmetros cinéticos tais como, área eletroquimicamente ativa e coeficiente de transferência de carga. Quando empregado em eletroanalítica sob condições otimizadas, tempo de pulso de 0,07 s, amplitude de pulso de 0,9 V, intervalo de tempo de 0,7 s, o sensor proposto apresentou um intervalo linear entre 0,5 a 4,2 μmolL^{-1} , com limite de detecção de 0,15 μmolL^{-1} e limite de quantificação de 0,46 μmolL^{-1} . Este resultado sugere que o sensor proposto pode ser usado para quantificação de Metribuzin

Palavras chave: Magnetita, nanotubos de carbono, adsorção, defensivo agrícola

Abstract

Over the past years, new nanomaterials have been used as modified compounds to improve the selectivity and sensitivity of electrodes, among these materials carbon nanotubes and metallic oxides have been getting attention due to unique characteristics. Here we propose a new electrochemical sensor based on Fe₃O₄/MWCNT-O nanocomposite toward Metribuzin determination. The magnetic nanoparticles were synthesized by co-precipitation method and multi-wall carbon nanotubes (MWCNT-O) were decorated with iron oxide (Fe₃O₄). These materials were thoroughly characterized by FTIR and XRD. The surface area and pore size were determined by BET method. The thermal stability was analyzed by TGA/DSC and morphology was studied via TEM and SEM. By means of redox probe the electrodes were electrochemically characterized and kinetic parameters were calculated as apparent surface area and charge transfer rate. When applied to electroanalytical, under optimized conditions, time pulse 0.07 s, amplitude pulse 0.9 V, interval time 0.7 s, our sensor shows a linear range between 0.5 and 4.2 µmolL⁻¹, with a quantification limit of 0.46 µmolL⁻¹ and a detection limit of 0.15 µmolL⁻¹. This result suggests our electrode can be used to quantify Metribuzin.

Key Words: Magnetite, carbon nanotubes, adsorption, agrotoxic

1. Introdução

1.1. Metribuzin

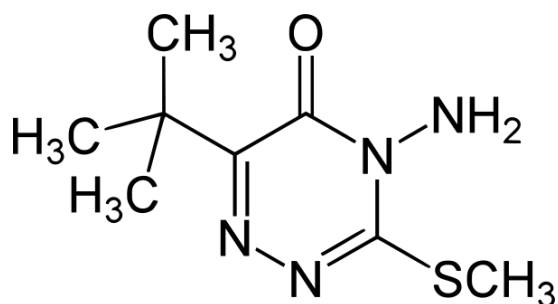
Defensivos agrícolas correspondem a um grupo de compostos químicos de origem natural ou artificial que são amplamente empregados na agricultura para controle de plantas invasoras, insetos, ou doenças que possam estar afetando a produtividade ou a qualidade da produção[1, 2]. Tais compostos geralmente contêm em sua fórmula estrutural grupamentos aromáticos que tem atividade biológica, portanto, podem afetar também os organismos que não fazem parte do escopo de interesse, podendo oferecer riscos à saúde humana[3].

Dentre os principais defensivos agrícolas utilizados nos últimos anos, destaca-se o Metribuzin (Figura 1) que pertence à classe dos trianones popularmente conhecido pela sua eficiência no controle de ervas daninhas em diversos tipos de monoculturas[4], como batatas, tomate, cana de açúcar, soja, cenoura, milho e outros cereais. Sua eficácia está diretamente ligada à inibição de processos que envolvem a transferência de elétrons na fotossíntese das plantas[5].

O uso destes defensivos agrícolas origina grandes benefícios à produção de alimentos, aumentando a produtividade no cultivo, porém o uso indevido pode trazer grandes problemas ao meio ambiente, com a difusão dos produtos transgênicos agricultores passaram a utilizar em excesso os defensivos agrícolas, este uso indevido facilita a contaminação de solos e águas superficiais[6].

De acordo com a Organização Mundial da Saúde, o Metribuzin é considerado um defensivo agrícola de toxicidade moderada, sendo que o contato direto via oral é prejudicial para valores acima de 322 mg Kg^{-1} [7], e mesmo apresentando uma toxicidade menor que a maioria dos herbicidas comercializados, se faz necessário o uso de equipamentos de proteção individuais para manuseio e aplicação. Estudos realizados em animais apontam que a exposição crônica pode causar danos à saúde, tais como: desnutrição, problemas renais, anomalias imunológicas e estresse oxidativo[8–10]. Estudos realizados com humanos que possuem contato frequente com Metribuzin apontam para uma maior ocorrência destes distúrbios citados acima e mutações cromossômicas[9, 11, 12]. Fazendo-se necessário assim, o desenvolvimento de metodologias que possam quantificar este herbicida.

Figura 1. Formula estrutural do defensivo agrícola Metribuzin



Ao longo dos últimos anos, um grande número de metodologias analíticas tem sido empregadas na quantificação de defensivos agrícolas, geralmente associadas a técnicas cromatográficas. Ozgur e Bulent [13] utilizando cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massas, desenvolveram uma metodologia baseada na técnica de preparo de amostras QuEChERS para quantificação de 172 tipos de defensivos agrícolas dentre eles Metribuzin. Yan-Li Xie et. al [14], também utilizando o método QuEChERS para preparo de amostra, propôs uma metodologia de análise para quantificação de Metribuzin em amostras de tomate, a metodologia proposta pelos autores forneceu bons resultados, com taxas de recuperação entre 72,35 e 95,86% e limites de detecção e quantificação de 0,05 mgkg⁻¹ e 0,5 mgkg⁻¹.

Huertas-Pérez et al.[15] propõe o uso de cromatografia eletrocínética miscelar para determinação de Metribuzin em amostras de solo, as amostras foram preparadas utilizando a técnica de pré-concentração de extração em fase sólida, com limite de detecção de 23,4 µgkg⁻¹ e limite de quantificação de 78,9 µgkg⁻¹, o método proposto pelos autores possui boa eficiência na quantificação do herbicida, é mais simples que a cromatografia líquida de alta eficiência e pode ser uma alternativa na quantificação de Metribuzin.

Amelin et al. [16] desenvolveram uma metodologia para quantificação de 59 tipos defensivos agrícolas, da classe dos trianones em amostras de água sem o prévio preparo de amostras, mesmo sem o preparo de amostra os autores relatam não haver mais que 15% de desvio padrão nas análises, indicando pouca influência de efeito da matriz na análise, a quantificação é feita utilizando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) acoplado a espectrômetro de massas, a abordagem dos autores na construção da curva de calibração foi por meio da adição de padrão a amostra, apresentando um intervalo linear entre 0,04 e 100 ngL⁻¹ com limite de detecção de 0,01 ngL⁻¹ e limite de quantificação de 10 ngL⁻¹.

Notrabalho de Papadakis e Papadopoulou-Mourkidou[17], os autores realizaram procedimento extração assistida por micro-ondas para preparo das amostras de água e solo,

posteriormente para determinação eles utilizaram sistema cromatográfico CLAE com detecção de UV-Vis, durante o processo o pH das amostras foi controlado em meio de solução tampão fosfato na concentração 10 mM pH 7. Para as amostras de solo foi obtido uma taxa de recuperação acima de 80% enquanto para amostras de água esse valor foi levemente inferior em torno de 70%. Os limites de detecção e quantificação foram de 5 e 10 mgkg⁻¹ para amostras de solo, 10 e 50 mgkg⁻¹ para amostras de água.

Breton et al. [18] desenvolveram uma metodologia de quantificação de Metribuzin em amostras de água com um polímero molecularmente impresso (MIP), este MIP foi preparado usando ácido metacrílico como molde e cianazina como molécula template e também utilizam método CLAE para quantificação. Ara et al.[19] também propôs uma metodologia baseada em pré-concentração com MIP para quantificação de metribuzin e outros defensivos agrícolas da mesma classe, e detecção por método CLAE.

Ara et al.[20] propuseram a quantificação de metribuzin por espectroscopia de UV-Vis, assim, o herbicida em questão é colocado para reagir com *p*-dimetilamino-benzaldeído formando uma espécie com grupamentos cromófilos capazes de absorver radiação com mais facilidade. Operando sob condições otimizadas foi possível obter um intervalo linear entre 0,2 e 20 µgL⁻¹. Aplicando-se o método proposto em amostras de batatas e Metribuzin comercial os autores obtiveram taxas de recuperação de 96,66% e 92,16% respectivamente com limites de detecção e quantificação de 0,05 e 0,2 µgL⁻¹.

Todos estes métodos apresentados oferecem uma boa seletividade, segurança na quantificação de não apenas de Metribuzin, mas também outros tipos de defensivos agrícolas. Porém, requerem equipamentos de custo elevado e difícil operação, além de requererem muitas vezes etapas exaustivas de preparo de amostra previamente a análise. Atualmente as técnicas eletroquímicas vêm se destacando na quantificação de defensivos agrícolas e diversos tipos de outros poluentes por dispensarem muitas vezes etapas de preparo de amostra, demandarem pouco tempo de análise, possuírem instrumentação de custo relativamente baixo, operação simples, são “ambientalmente corretas” pois dispensam o uso de grandes quantidades de solventes e possuem elevada sensibilidade.

Os primeiros estudos do comportamento eletroquímico do Metribuzim foram realizados, no final do século passado utilizando sistemas polarográficos com eletrodo gotejante de mercúrio[21]. Neste trabalho os autores descrevem o processo de redução do defensivo agrícola ocorrendo em duas etapas, além de ser controlado por adsorção e difusão sugerem que este processo pode ser minimizado pela adição de acetonitrila a solução do eletrólito de suporte, os autores sugerem também um possível mecanismo de redução baseado nos resultados.

Moreno et al.[22] descreve um sensor baseado em filme de bismuto para detecção eletroquímica de Metribuzin, estes eletrodos consistem na eletrodeposição de uma fina camada de bismuto na superfície de um eletrodo sólido, este pode ser tanto de algum metal como material carbonáceo como carbono vítreo por exemplo, os autores utilizaram então esta técnica para melhorar a detectabilidade de Metribuzin. O sensor proposto pelos autores apresentou um intervalo linear entre 10 e 200 μmolL^{-1} com limite de detecção calculado de 6 μmolL^{-1} , quando comparado com eletrodo de carbono vítreo, o desempenho foi superior no qual o eletrodo de carbono vítreo não conseguiu detectar sinal algum em concentrações abaixo de 10 μmolL^{-1} .

Lima et al.[23] realizou estudos comparativos com eletrodos de carbono vítreo e pasta de carbono, comparando resultados entre diversas técnicas eletroquímicas, como objetivo quantificar e degradar Metribuzin presente nas amostras. Por meio de medidas de voltametria cíclica os autores observaram a presença de duas regiões eletroquimicamente ativas, uma reação de redução e uma de oxidação. Sob condições otimizadas após o processo de redução, os autores optaram por utilizar voltametria de onda quadrada para quantificação na região de oxidação, os autores obtiveram limites de detecção 1,24 μmolL^{-1} para o eletrodo construído com pasta de carbono e castos oil, para o sensor construído de pasta de carbono e nujol 3,75 μmolL^{-1} e para o eletrodo de carbono vítreo 116,00 μmolL^{-1} . Os limites de quantificação obtidos foram respectivamente 4,15, 12,50 e 388,00 μmolL^{-1} , com intervalo linear entre 1 e 400 μmolL^{-1} .

Janíková et al.[24] propuseram uma metodologia de quantificação utilizando um eletrodo de amalgama com prata, como alternativa ao eletrodo de gota de mercúrio, estudaram o comportamento eletroquímico de Metribuzin nas técnicas de voltametria cíclica, voltametria linear e voltametria de pulso diferencial. Os resultados corroboram com os já descritos previamente utilizando eletrodo gotejante de mercúrio, com dois sítios redução irreversíveis, onde o processo é controlado por difusão. Quando aplicado a eletroanalítica em condições otimizadas de voltametria de pulso diferencial, este sensor apresentou linearidade entre 0,25 e 13 μmolL^{-1} , com limite de detecção calculado de $7,5 \times 10^{-8} \text{ molL}^{-1}$ nas amostras de águas naturais e de torneira.

1.2. Eletrodos modificados

Uma das maneiras de se melhorar a detecção dos sistemas eletroquímicos é modificar eletrodos para adicionar ou melhorar alguma propriedade, que não era possível ou era difícil caso utilize um eletrodo convencional. Os objetivos podem ser, aumentar a seletividade, estabilidade eletroquímica, catalisar algum processo eletroquímico, modificar a janela de trabalho. O tipo de tratamento utilizado depende sempre do objetivo final de uso do eletrodo em questão seja ele aplicado a catalise tanto para síntese, geração de energia como eletroquímica ambiental, ou como sensor. Tendo em vistas a aplicação final pode ser empregada até mesmo mais de um tipo de modificação[25]. Estas modificações nos eletrodos inibem ou facilitam certos tipos de processos redox, e agem facilitando ou dificultando a interação das espécies eletroativas com a superfície do eletrodo[26].

Estes eletrodos podem ser modificados de diversas maneiras como por exemplo criando-se um filme sobre a superfície do eletrodo, este filme pode ser criado de maneira espontânea na forma de uma monocamada depositada quimicamente apenas imergindo o eletrodo na solução que contém o material a ser utilizado na modificação, assim ocorre uma adsorção física ou química na forma de uma ligação covalente entre o eletrodo e o material a ser utilizado na modificação[25].

Estas modificações podem ser realizadas também por meio da aplicação de um potencial eletroquímico, este tipo de metodologia geralmente é utilizado para deposição de íons metálicos sobre o eletrodo, ou também para desencadear uma reação de eletropolimerização, na qual ocorre a inserção dos novos grupos funcionais[27].

Um tipo especial de eletrodo amplamente utilizados para modificações são os eletrodos construídos de pasta de carbono. A grande difusão nas diversas áreas de estudo em eletroquímica é associada principalmente a robustez, facilidade na construção e manipulação, baixo custo de produção e também facilidade na modificação. Esta realizada de maneira diferente incorporando o material a ser utilizado para modificar o eletrodo a composição da pasta durante o preparo da mesma[28].

O material aditivo empregado na construção do eletrodo depende sempre única e exclusivamente do objetivo final, podendo ser desde algum composto orgânico como EDTA[29], ou compostos inorgânicos como minerais[30]. Com o advento da tecnologia novos materiais foram sendo descobertos ou sintetizados, estes podem ser baseados em carbono como os estados alotrópicos do carbono como grafeno, nanotubos de carbono de parede simples, dupla ou múltipla, e não baseados em carbono como óxidos de ferro[31], óxido de zinco[32], cobre[32], níquel[33] vem sendo desenvolvido e empregados na construção de

eletrodos devidos a propriedades diferenciadas, como maior área superficial relativa, condução elétrica, propriedades mecânicas. Estes materiais podem melhorar o desempenho catalítico dos processos redox, favorecendo o emprego destes eletrodos como sensores.

1.3. Nanopartículas magnéticas

Nos últimos anos estudos com nanopartículas magnéticas vem recebendo mais atenção, especialmente nanopartículas de óxido de ferro (Fe_3O_4), devido a ampla possibilidade de usos e aplicações como catalise, refrigeração, materiais adsorventes, medicina [34, 35]. Óxidos de ferro são materiais magnéticos bem conhecidos e podem possuir diversas propriedades dependendo da estrutura cristalina ou do tamanho de partícula do material[36]. Estes materiais nanoparticulados podem ser utilizados para funcionalizar outros tipos de materiais e criar um novo material híbrido que possa combinar as propriedades de ambos[37]. Esses materiais magnéticos podem ser facilmente empregados em eletroquímica, para modificar eletrodos possibilitando um aumento na área superficial, melhorando algum efeito catalítico.[38–40].

Guangqun Cao et. al. Criaram um sensor eletroquímico baseado em um nanocomposito do tipo “core-shell” constituído de um núcleo de oxido de ferro recoberto com sílica para determinação de hemoglobina, este material foi utilizado para modificar eletrodo de carbono vítreo e sob condições otimizadas o sensor proposto apresentou um sinal simétrico de oxidação da hemoglobina em aproximadamente 0,3 V, com taxas de recuperação entre 98,7% e 105%[41]. Este tipo de material também pode ser utilizado na construção de sensores para metais pesados como cádmio e chumbo, Mehdi Baghayeri e colaboradores criaram um sensor baseado em um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanocomposito magnético de glutationa recoberto por magnetita, o sensor proposto exibiu uma separação boa entre os sinais de cádmio e chumbo, como limites de detecção e quantificação calculados de 0,182 e 0,172 μgL^{-1} [42].

Na área de catalise estes nanomateriais magnéticos tem sido empregados por exemplo na geração de peróxido de hidrogênio para decomposição de compostos orgânicos, Fengxi Chen e coautores sintetizaram um nanomaterial magnético através do processo hidrotermal para ser aplicado a catalise heterogenia na decomposição de Rodamina B [43].

2. Objetivo

2.1. Objetivo geral

Síntese e caracterização de nanotubo de carbono magnético para modificação de eletrodo de pasta de carbono e detecção do herbicida Metribuzin.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterização dos nanotubo de carbono magnético obtidos a partir da síntese, pelas técnicas de microscopia de eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de infravermelho (IR), por curvas termogravimétricas (TG), por difratogramas de raios-X (DRX), e por curvas de adsorção e dessorção pelo método BET;

- Caracterização a partir de técnicas eletroquímicas, tais como voltametria cíclica, voltametria de onda quadrada, espectroscopia de impedância eletroquímica;

- Utilização de eletrodos modificados com os nanotubo de carbono magnético como sensores eletroquímicos para determinação de herbicidas através de técnicas voltamétricas.

3. Procedimento experimental

3.1. Equipamentos

As medidas de infra-vermelho foram realizadas utilizando-se um equipamento de FTIR (Jasco), modelo FT/IR-4100typeA, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} utilizando pastilha de KBr como dispersor de raios.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TG/DSC (NETZSCH), modelo STA 449F3, aquecendo-se de 25° C a 1000 °C, com uma rampa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹, utilizando de 2 a 8 mg de amostra, os cadinhos utilizados para análise foram de α -alumina e como amostra de referência cadinho vazio.

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato galvanostato (Metrohm) μ Autolab tipo III.

Os dados referentes a área, volume e tamanho dos poros do material foram obtidos por meio de análises de fisissorção de N₂ utilizando aparelho NOVA 1200 e Surface Area & Pore Size Analyzer (Quantachrome Instruments) controlado por um microcomputador, rodando software Novawin 11.0, localizado no laboratório de química analítica do departamento de química do CCE/UEL.

Centrifuga da marca Daiki modelo 80-2B com rotação máxima de 4000 RPM, banho ultrassom da marca UNIQUE UltraCleaner 800 modelo USC-800 frequência 40kHz, a água utilizada para lavagens e preparo de soluções foi obtida de um equipamento purificador de água osmose reversa da marca GEHAKA modelo OS10LXE.

3.2. Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico sem purificação prévia. Ácido bórico da marca Dinâmica com pureza de 99,5% (H₃BO₃), ácido acético da marca Vetec com pureza de 99,7% (H₄C₂O₂), ácido fosfórico da marca Proquimios com pureza de 98% (H₃PO₄), ácido sulfúrico da marca Vetec com pureza aproximadamente 95%(H₂SO₄), ácido nítrico da marca Vetec com pureza de 65% (HNO₃), hidróxido de sódio da marca Vetec com pureza de 97% (NaOH), hidróxido de potássio da marca Vetec com pureza de 85% (KOH), cloreto de ferro (III) da marca Proquimios com pureza acima de 97% (FeCl₃), cloreto de ferro (II), hidróxido de amônia ferrocianeto de potássio da marca Proquimios com pureza de 98,5% (K₄Fe(CN)₆ · 3H₂O), ferricianeto de potássio da marca Vetec (K₃Fe(CN)₆ · 3H₂O), grafite em pó (Aldrich chemistry), nanotubos de carbono de parede múltipla (Aldrich chemistry 98%), metribuzim da marca Sigma aldrich (C₈H₁₄N₄OS), Trifluralin da marca Sigma Aldrich (C₁₃H₁₆F₃N₃O₄), e etanol da marca Dinâmica com pureza de 96% (H₆C₂O). Todas as soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura com condutividade de 0,05 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e resistência de 18,30 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$. As soluções estoque dos defensivos agrícolas foram preparadas em balões individuais e meio alcoólico (etanol) com concentração de 1 gL^{-1} , solução de

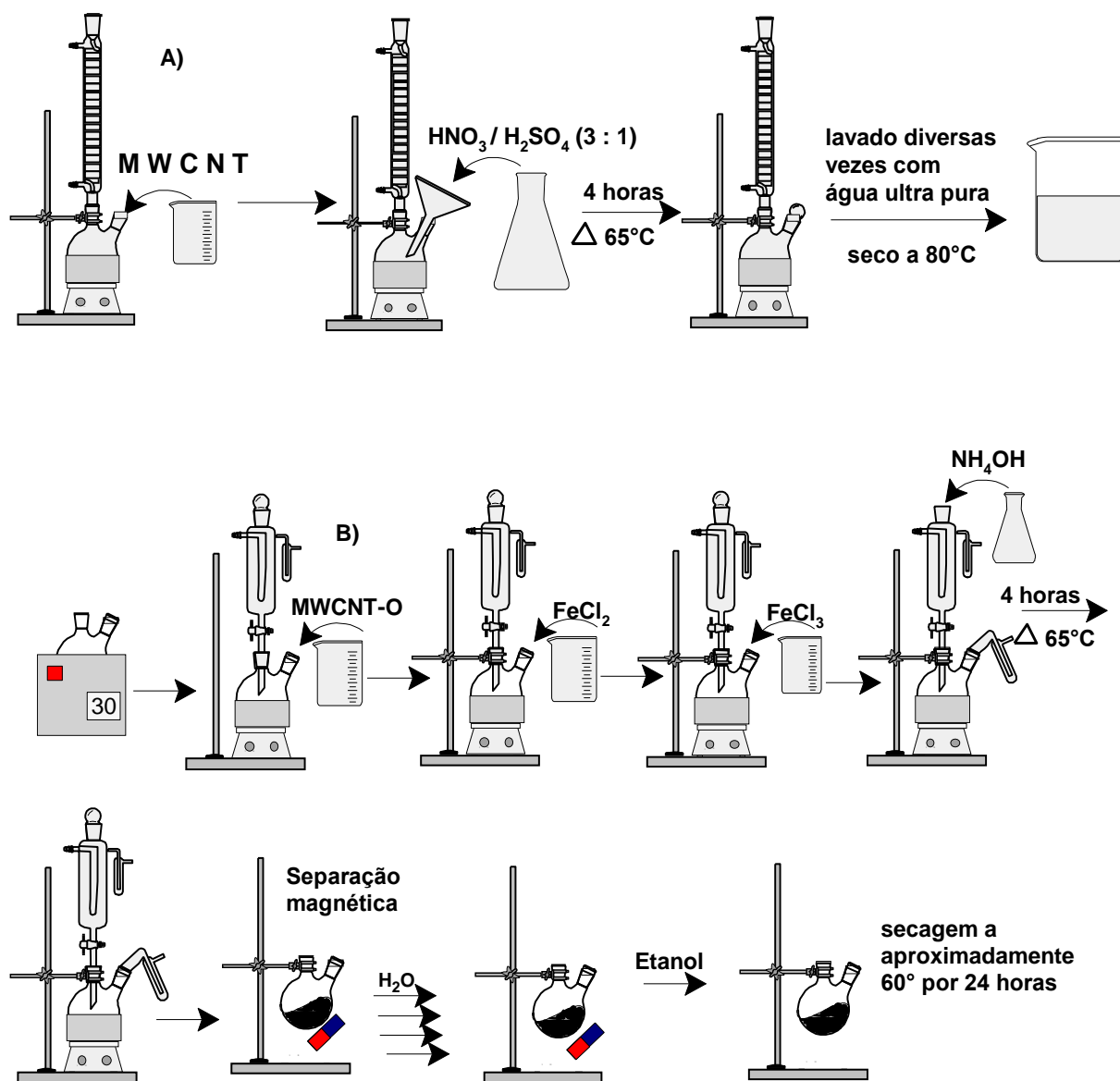
hidróxido de potássio com concentração de $0,1 \text{ molL}^{-1}$, solução de Hidróxido de sódio com concentração de 2 molL^{-1} , solução tampão Britton-Robinson $0,04 \text{ molL}^{-1}$, a mistura ácida de ácido nítrico e sulfúrico foi preparada na proporção 3:1 adicionando-se três equivalentes de ácido nítrico concentrado para cada equivalente de ácido sulfúrico fumegante.

3.3. Síntese das nanopartículas magnéticas.

Primeiramente, os nanotubos de carbono de parede múltipla foram oxidados de acordo com a literatura[44, 45], com pequenas modificações. Assim, em um balão de fundo redondo foram adicionados 5,6 g de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) e 700 mL de uma mistura ácida 3:1 (v/v) HNO_3 : H_2SO_4 , preparada a partir dos ácidos concentrados, a mistura foi mantida sob refluxo e agitação magnética durante 4 horas a 65°C . Após o término da reação, o material foi separado em tubos e ensaio e lavado em centrífuga a 4000 RPM com água ultrapura diversas vezes até pH próximo a neutralidade, lavado uma vez com etanol e seco em estufa a 80°C .

Para etapa de decoração dos nanotubos de carbono oxidados (MWCNT-O), inicialmente 900 mg do MWCNT oxidado foram adicionados em 150 mL de água, após borbulhou-se nitrogênio para remoção do oxigênio presente e então dispersos em banho ultrassom durante 30 minutos. Em seguida, esta dispersão foi levada a um banho de óleo aquecido a 70°C . Após 540 mg (2,7 mmol) de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 150 mg (0,55 mmol) de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 50 mL de água ultrapura e também desairada borbulhando-se gás nitrogênio, esta solução foi adicionada à dispersão dos MWCNT-O. E então 20 mL de solução de NH_4OH concentrado aproximadamente 8 molL^{-1} foram gotejadas lentamente sob agitação à essa solução e mantidos em reação em atmosfera inerte de N_2 durante 4 horas. O material resultante foi separado da solução utilizando campo magnético externo e lavado com água ultrapura e etanol diversas vezes e seco em estufa a 60°C por 24 horas

Esquema 1 **A)** Esquema da etapa da síntese dos nanotubos de carbono oxidados, realizada para inserir grupamentos oxigenados na estrutura dos nanotubos de carbono. **B)** Esquema da etapa de magnetização dos nanotubos oxidados, para decorar os filamentos com nanopartículas magnéticas.



3.4. Medidas eletroquímicas

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato μ Autolab tipo III Metrohm e software NOVA 2, utilizou-se uma célula eletroquímica convencional de cinco entradas contendo três eletrodos – o eletrodo de trabalho constituído de pasta de grafite e nanocompósitos Fe₃O₄/MWCNT-O na proporção 5:1 (m/m), eletrodo de Ag/AgCl, o eletrólito de suporte utilizado foi o tampão BR (pH 7,0). Para estabilização do eletrodo de trabalho, 60 ciclos entre -1,4 V e 0,7 V versus Ag/AgCl_{KCl sat.} em solução de KOH. Todas as medidas eletroquímicas para quantificação do metribuzin foram

realizadas em voltametria de pulso diferencial (VPD) sob condições otimizadas de um tempo de limpeza de 30 s a +0,9 V, tempo de pré-concentração de 30 s a -0,5 V, em uma amplitude de pulso de +0,9 V, tempo de pulso 0,07 s, intervalo de tempo 0,7s, resultando em uma velocidade aproximada de 2,1mV/s. Para caracterização eletroquímica do eletrodo de Fe₃O₄/MWCNT-O, voltametrias cíclicas nas seguintes velocidades de varreduras: 5, 10, 15, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 500, 750 mVs⁻¹, foram empregadas juntamente com a espectroscopia de impedância eletroquímica do par redox ferrocianeto de potássio também em meio de KCl 0,1mol L⁻¹, afim de se determinar parâmetros cinéticos do sistema.

3.5. Construção do eletrodo de trabalho

Por meio de um estudo de proporções na composição da pasta de carbono, as condições de preparo do eletrodo foram otimizadas e os melhores valores foram escolhidos e utilizados. Para preparo da pasta de carbono no eletrodo inicialmente foi aferida uma massa de 95 mg de grafite em pó e 5 mg de MWCNT-O/Fe₃O₄, após esta mistura foi homogeneizada durante 5 minutos e então, pipetou-se 43 µL de óleo mineral. A mistura resultante foi homogeneizada por 15 minutos, com o auxílio de uma espátula foi inserida na cavidade do eletrodo após, este eletrodo foi deixado em repouso por 12 horas para estabilização do eletrodo de trabalho. Imediatamente antes das medidas, a superfície do eletrodo foi polida em uma folha de papel branca.

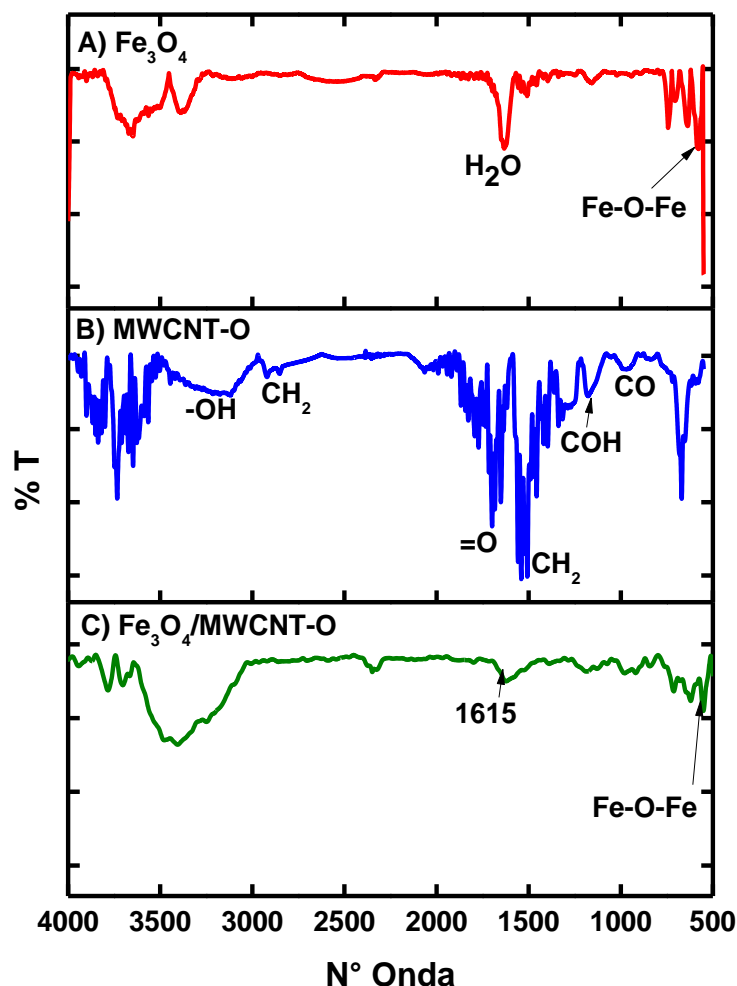
4. Resultados e discussão

4.1. Caracterização do material

4.1.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho – FTIR

A Figura 2 apresenta os espectros de FTIR da magnetita (Fe₃O₄), do MWCNT-O e do nanocompósito Fe₃O₄/MWCNT-O. Na Figura 2A, a banda próxima a 580 cm⁻¹ pode ser atribuída a ligações Fe–O–Fe, enquanto a banda observada em 1640 cm⁻¹ pode ser atribuída às vibrações características da molécula de água adsorvida no material[46]. Figura 2B, a banda em 3240 cm⁻¹ pode ser atribuída aos estiramentos do grupo -OH, enquanto as bandas observadas em 1555 cm⁻¹ e 1710 cm⁻¹ podem ser atribuídas as ligações duplas do grupo CH₂ e grupo carbonila, respectivamente. A banda observada em 995 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento vibracional do grupo C–O, enquanto as bandas observadas em 2921 e 2853 cm⁻¹ podem ser atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico originados das vibrações da ligação CH₂[47]. A banda em 1190 cm⁻¹ pode ser atribuído a estiramento da ligação C–OH [48]. Já no espectro do nanocompósito de Fe₃O₄/MWCNT-O, observado na C, observa-se um deslocamento na banda referente à ligação Fe-O-Fe para o número de onda 552 cm⁻¹ e a ausência das bandas referentes às ligações C=O e C-O, indicando uma possível decoração dos nanotubos de carbono com partículas de Fe₃O₄ [49].

Figura 2 Espectros de infra-vermelho dos materiais preparados. Espectro A) Nanopartícula magnetita pura (Fe_3O_4). B) nanotubos de carbono oxidados (MWCNT-O). C). Nanotubos de carbono com nanopartículas magnéticas precipitadas ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT-O}$)

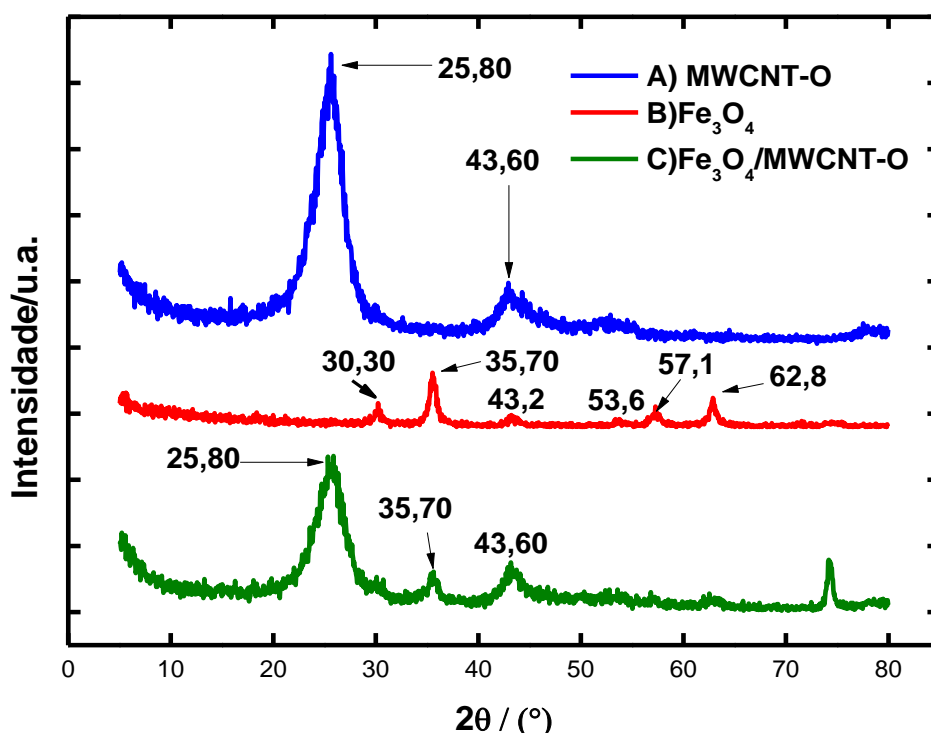


4.1.2. Difractometria de Raios-X (DRX)

Os difratogramas dos nanotubos de carbono de parede múltipla apresentam duas bandas características no espectro similares ao grafeno uma mais intensa em aproximadamente $2\theta = 26^\circ$ e uma em $2\theta = 44^\circ$ mais discreta que são atribuídas as formas planas (0,0,2) e (1,0,0) respectivamente[50, 51]. Os difratogramas obtidos dos nanotubos de carbono oxidados Figura 3 A) apresentam dois picos distintos em aproximadamente $25,80^\circ$ e $43,33^\circ$, indicando que o tratamento ácido de oxidação dos nanotubos de carbono deslocou a região das bandas porém manteve-se as características cristalinas da espécie original. No difratograma do óxido de ferro Figura 3 B) é observado uma série de bandas características já descritas previamente[52] nos planos cristalinos (2, 2, 0), (3, 1, 1), (2, 2, 2), (4, 0, 0), (4, 2, 2), (5, 1, 1), (4, 4, 0) e (5, 3, 3) que correspondem aos ângulos $2\theta = 30,30^\circ, 35,7^\circ, 43,2^\circ, 53,6^\circ,$

57,1° e 62,8°. O nanocomposito $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT-O}$ (Figura 3 C) apresentado na Figura 3B possui a mesma série de bandas cristalográficas indicando que as nanopartículas de Fe_3O_4 no compósito de $\text{MWCNT-Fe}_3\text{O}_4$ mantiveram-se com estrutura de espinélio inverso e cristalina. A diminuição das intensidades dos principais picos de Fe_3O_4 na estrutura do nanocomposito de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT-O}$ pode ser atribuída ao pequeno tamanho das nanopartículas cristalinas de Fe_3O_4 presente no material[53].

Figura 3 Difratoograma de raio-x dos materiais preparados, curva azul MWCNT-O. vermelho Fe_3O_4 . Verde MWCNT-O/ Fe_3O_4



4.1.3. Adsorção/dessorção de N_2

A área de superfície dos seguintes materiais: MWCNT-O, Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT-O}$ foram determinadas utilizando o método de Brunauer-Emmett-Teller (Figura 4), enquanto o volume e o diâmetro médio de poro foram determinados pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a partir de isotermos de adsorção de nitrogênio. Como pode ser visto, a decoração dos nanotubos de carbono com nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 proporcionou aumento na área superficial ($330,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), enquanto uma pequena diminuição no volume e diâmetro de poros foram observados, quando comparado ao MWCNT oxidado. Cabe ainda ressaltar que a nanopartícula de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT-O}$ é considerada um material mesoporoso (diâmetro de poros 2-50 nm), com alta área superficial, a qual é considerada umas das características mais

relevantes para o desenvolvimento de métodos de extração tanto para compostos orgânicos, como os herbicidas.

Figura 4 Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ do Método BET a 77,3 K dos materiais MWCNT-O e Fe₃O₄/MWCNT-O

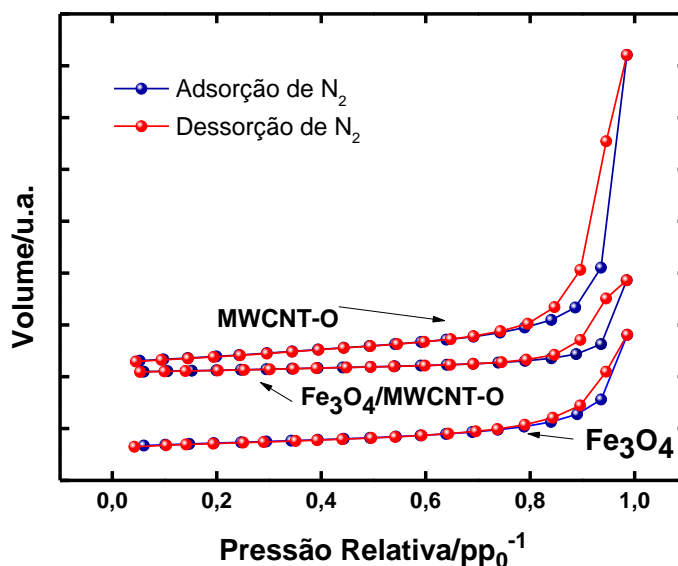


Tabela 1 Parâmetros texturais obtidos para MWCNT-O, Fe₃O₄ e Fe₃O₄/MWCNT-O.

Materiais	Área de superfície	Volume de poro	Diâmetro médio de poro
	(m ² g ⁻¹)	(cm ³ g ⁻¹)	(nm)
MWCNT-O	318,4	2,115	27,2
Fe ₃ O ₄	88,7	0,387	18,1
Fe ₃ O ₄ /MWCNT-O	330,5	2,055	25,5

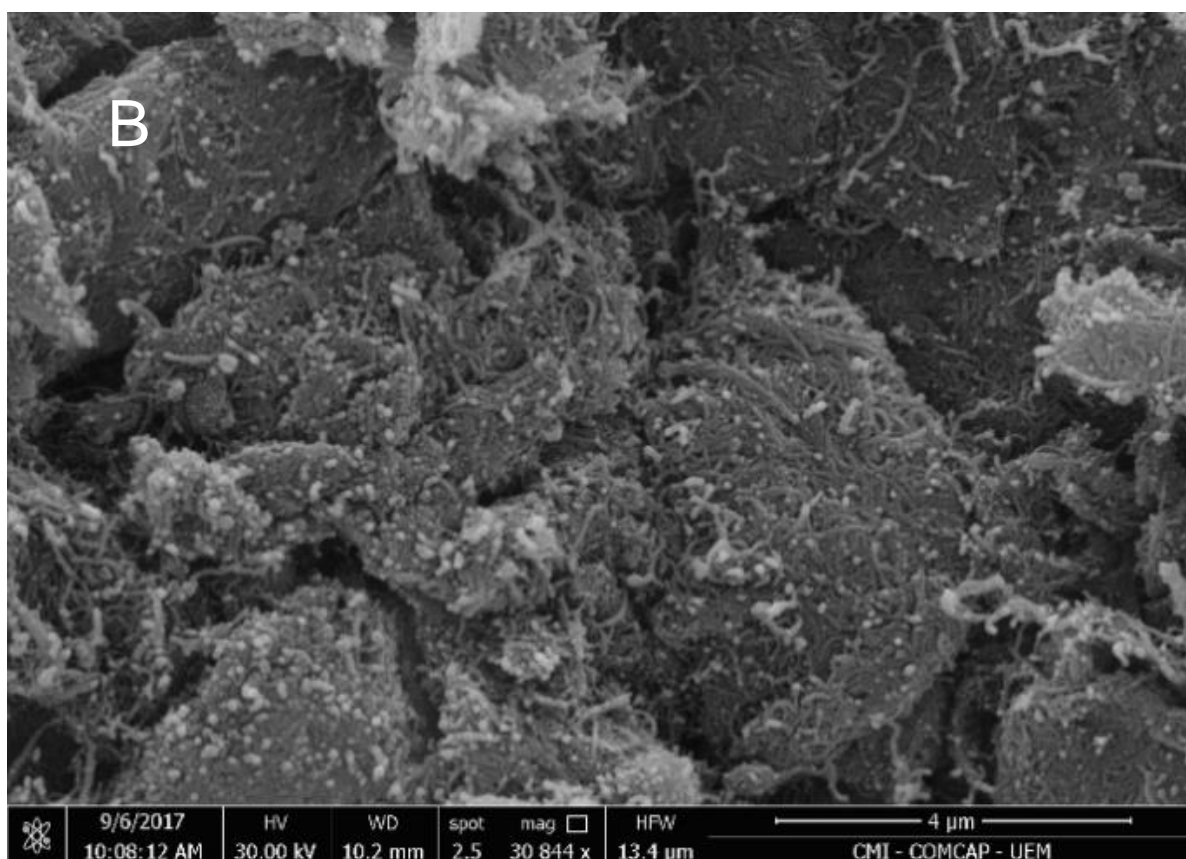
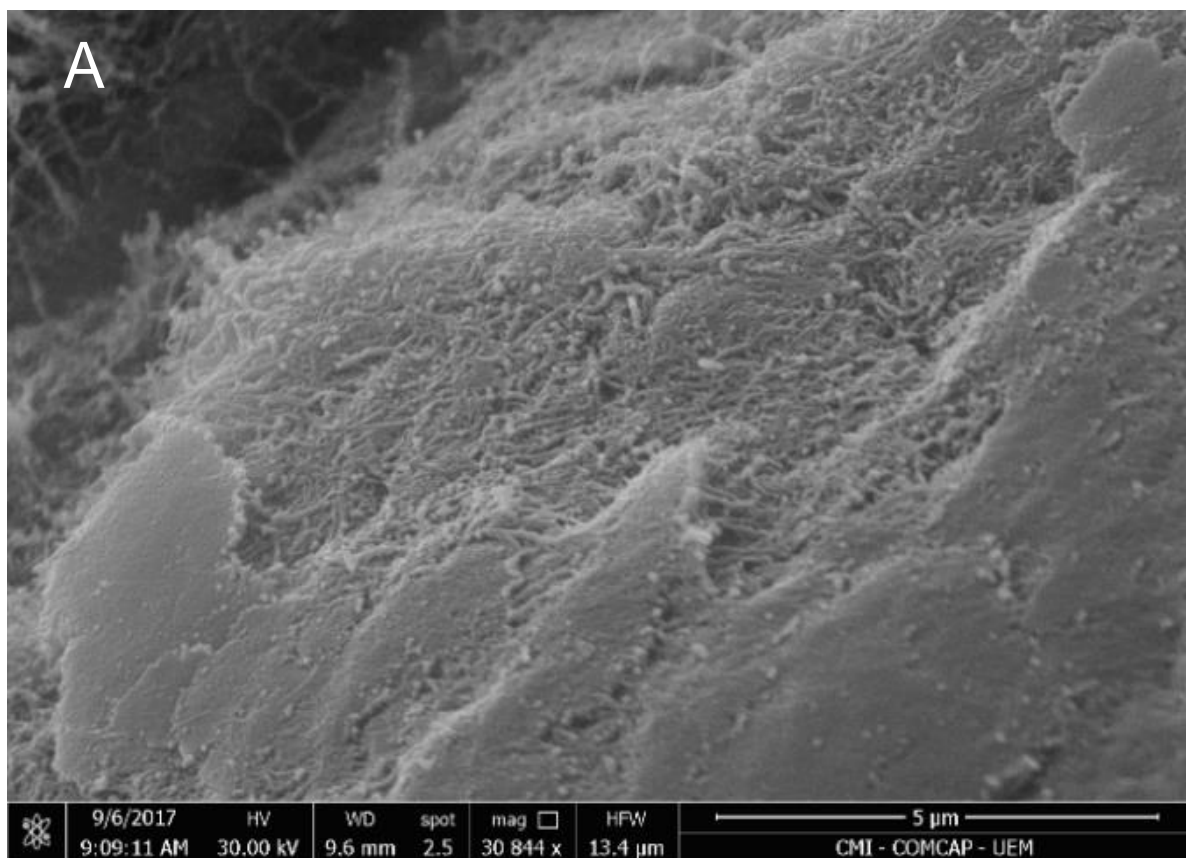
4.1.4. Microscopia eletrônica de varredura- MEV e microscopia eletrônica de Transmissão-MET

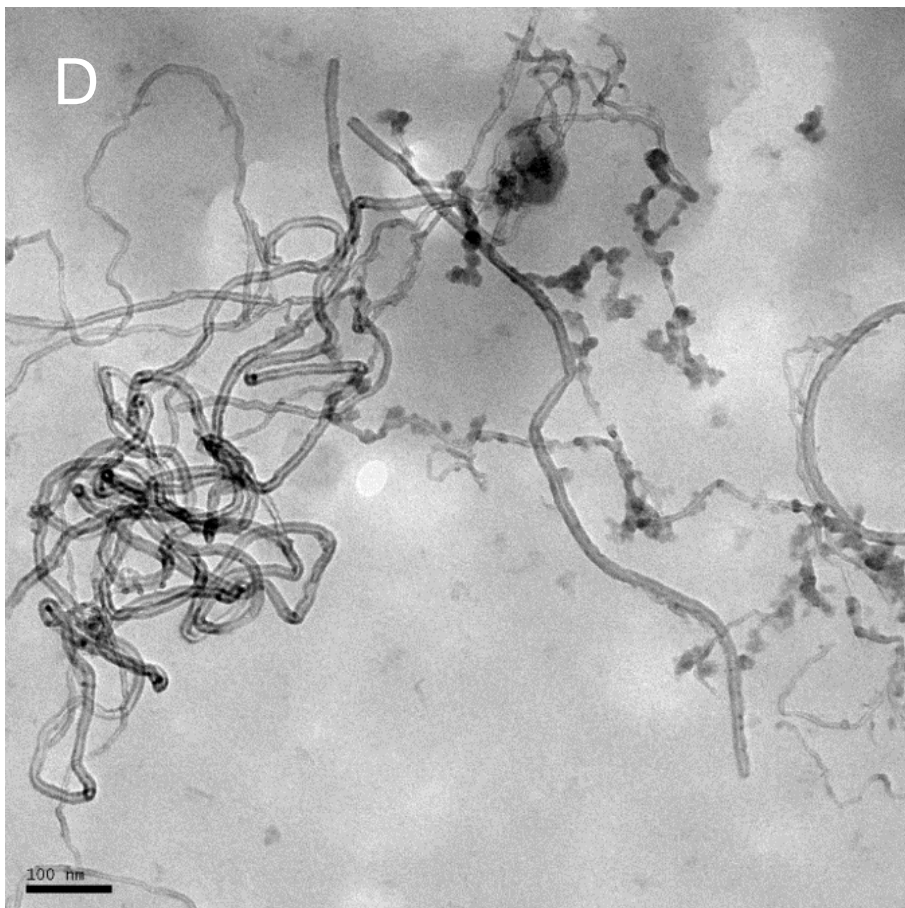
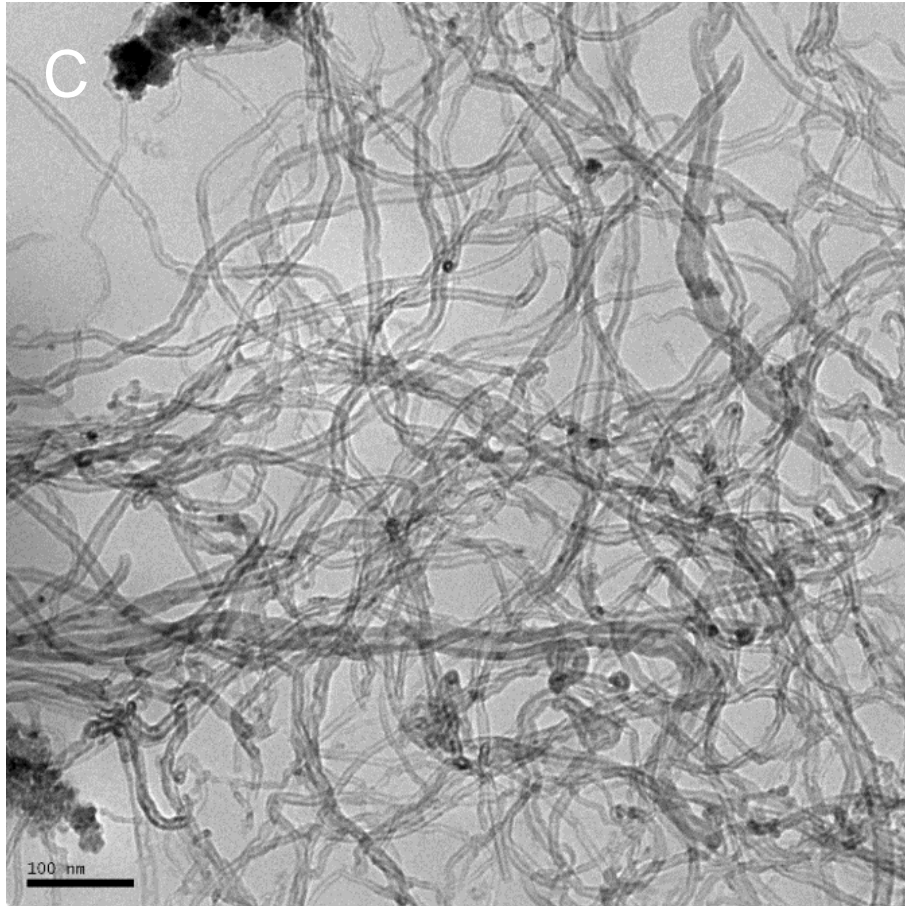
A morfologia do material foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), no qual é possível observar emaranhados das estruturas tubulares dispostas uniformemente ao longo da amostra (Figura 5 A). Após a etapa de co-precipitação das nanopartículas magnéticas a superfície do material é alterada, onde antes se podia observar apenas os filamentos tubulares, agora se pode observar uma estrutura mais heterogênea com

regiões pontuais exibindo, possibilitando observar uma modificação nos nanotubos de carbono oxidados Figura 5B).

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada de modo complementar ao MEV, nas amostras de nanotubos de carbono oxidados é observado uma série de filamentos com diâmetro variável Figura 5C), após a magnetização a microscopia exibe alguns pontos distribuídos de maneira heterogênea ao redor e dentro dos filamentos de MWCNT-O, indicando a precipitação dos íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} Figura 5D).

Figura 5. A) Microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos de carbono oxidados. B) nanotubos de carbono oxidados após a precipitação das nanopartículas magnéticas. C) Microscopia eletrônica de transmissão de MWCNT-O. D) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT-O}$



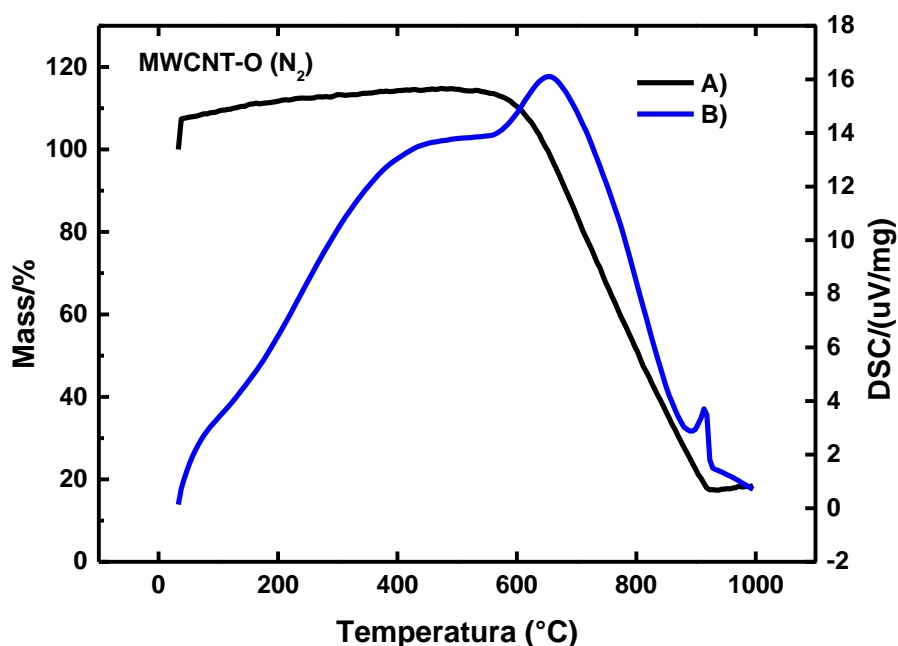


4.1.5. Análise termogravimétrica (TG)

Para conhecer a estabilidade térmica do nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT-O}$ e demais precursores (MWCNT e Fe_3O_4), uma análise termogravimétrica foi realizada a uma faixa de temperatura entre 30 °C e 1000 °C e taxa de aquecimento de 30° C/minuto, sob atmosfera inerte de nitrogênio.

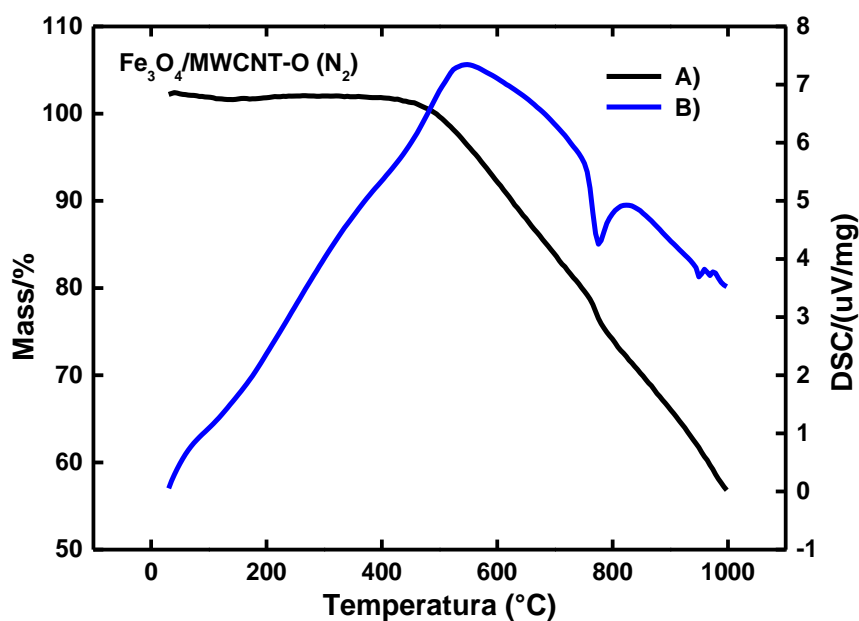
Também foi realizada uma curva TGA em atmosfera oxidante de ar, afim de calcular a quantidade de ferro presente no material. A Figura 6, exibe a curva TGA do MWCNT oxidado, na qual pode-se observar uma estabilidade térmica até aproximadamente 550 °C dando início à decomposição visualizada em um único estágio até aproximadamente 925 °C, representado na curva DSC por um pico exotérmico. Os dados da literatura mostram que nanotubos de carbono *in natura* são termicamente estáveis até 590 °C [54, 55]. Essa diferença na temperatura inicial de decomposição se deve à presença de grupamentos carboxílicos, cetonas, aldeídos e hidroxilas na estrutura dos nanotubos oxidados, os quais facilitam a oxidação do material[56]. Essa diferença na temperatura inicial de decomposição se deve à presença de grupamentos carboxílicos, cetonas, aldeídos e hidroxilas na estrutura dos nanotubos oxidados, os quais facilitam a oxidação do material.

Figura 6 A) Curva TGA nanotubos de carbono oxidado (MWCNT-O) em atmosfera de nitrogênio, a uma razão de aquecimento de 30°C por minuto em cadinho de alfa-alumina. B) calorimetria exploratória diferencia (DSC) do material em estudo



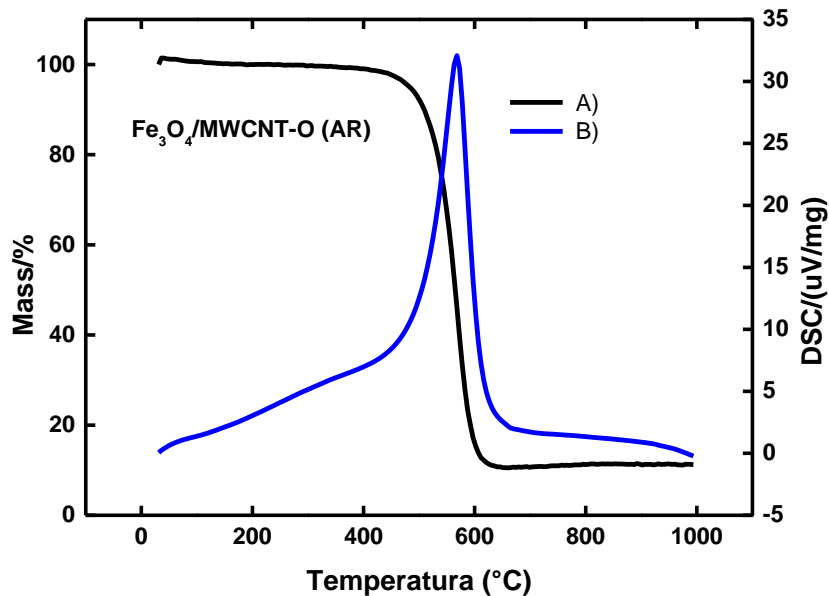
O nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT-O}$, como pode ser visto na Figura 7, exibiu menor estabilidade térmica em relação aos MWCNT-O. O primeiro estágio de decomposição do nanocompósito ocorreu próximo a 510°C , decorrente as perdas de massa, enquanto no intervalo ente 752°C e 815°C uma segunda etapa de decomposição é observada. A presença do óxido de ferro no material facilita o processo de oxidação dos nanotubos de carbono, devido a um processo de redução de oxido de ferro sobre os nanotubos de carbono oxidados, por um processo similar ao ocorrido na produção de ferro metálico a partir dos minérios naturais[57]. Os dados literários indicam que não há variação significativa na massa de Fe_3O_4 [58]. Ao contrário dos MWCNT-O, a curva DSC para o nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT-O}$, evidencia um sinal endotérmico de decomposição.

Figura 7 A) Curva TGA nanotubos de carbono oxidado (MWCNT-O) com nanopartículas de óxido de ferro precipitadas (Fe_3O_4) em atmosfera de nitrogênio, a uma razão de aquecimento de 30°C por minuto em cadinho de alfa-alumina. B) Curva DSC do material em estudo.



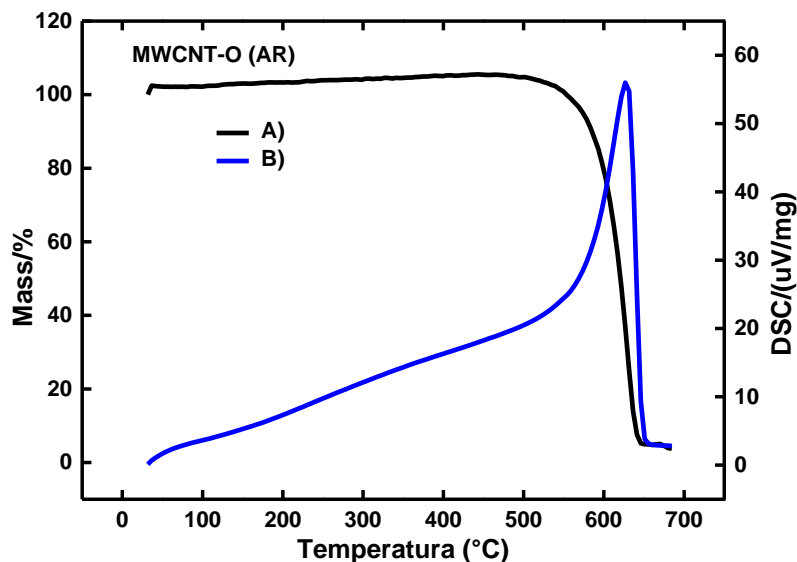
Em atmosfera oxidante observou-se que $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT-O}$ apresenta um único estágio de decomposição, com início em aproximadamente 430°C e término em aproximadamente 660°C , restando apenas o resíduo de óxido de ferro. O efeito catalítico causado pelo óxido de ferro na decomposição dos nanotubos de carbono associado à presença de atmosfera oxidante, diminuem significativamente a estabilidade térmica do material em questão. A curva DSC exhibe apenas um único pico exotérmico no intervalo de 22 a 630°C , indicando ausência de perdas de massa ocorrendo simultaneamente Figura 8.

Figura 8 A) Curva Termogravimétrica da decomposição dos nanotubos de carbono com material magnético precipitado em atmosfera oxidante. B) Curva de calorimetria exploratória diferencial do material em questão.



Através dos cálculos das perdas de massa registradas pela curva de decomposição termogravimétrica em atmosfera oxidante, a porcentagem de Ferro presente em $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT-O}$ foi de aproximadamente 10%, o que indica pequena perda na quantidade de material empregado durante a síntese, uma vez que a síntese do nanocompósito foi proposta a partir de 15% em massa de íons de ferro.

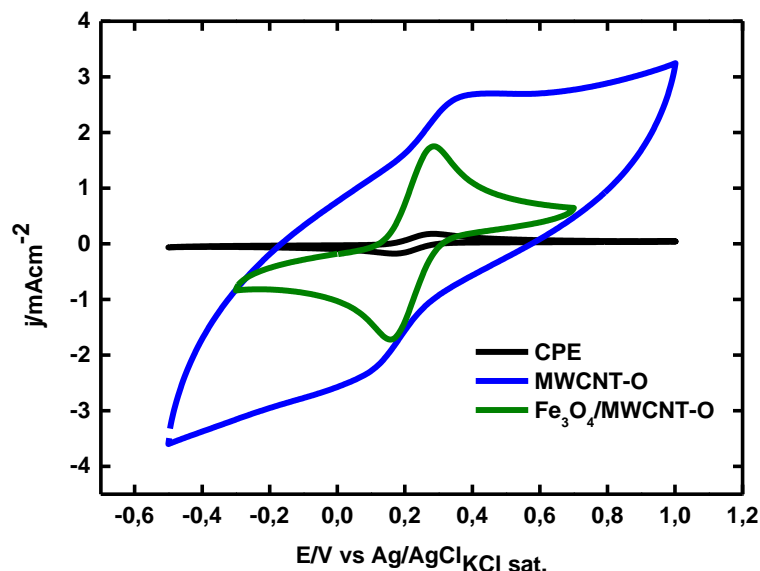
Figura 9 Curva termogravimétrica de decomposição dos nanotubos de carbono oxidados em atmosfera oxidante. B) Curva de calorimetria exploratória diferencial do material em questão.



4.2. Caracterização Eletroquímica

A Figura 10 mostra as respostas de voltametria cíclica (VC) para os eletrodos de pasta de carbono (CPE) e de pasta de carbono modificados com MWCNT-O e com Fe₃O₄/MWCNT-O, obtidos em solução com concentração total 2 mmol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆] / K₄[Fe(CN)₆] (razão molar 1:1) em meio de tampão BR pH 3 saturado em N₂. As densidades de correntes apresentadas foram obtidas dividindo as correntes pelos valores da área geométrica de cada eletrodo.

Figura 10. Voltamogramas cíclicos em solução de 0,1 mol L⁻¹ de KCl saturada de N₂ contendo uma concentração total de 2,0 mmol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆] / K₄[Fe(CN)₆] (proporção molar de 1:1) eletrodos CPE, MWCNT-O e Fe₃O₄/MWCNT-O: velocidade de varredura de 50mV/s.



Na presença de uma concentração total de 2 mmol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆] (razão molar 1:1), no entanto, uma característica observada é o comportamento redox do par Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ nos eletrodos estudados, onde pode se observar variações de potencial de pico entre 0,083 V a 0,136 V e uma relação de razão de correntes (i_{pa}/i_{pc}) próximo de 1 (Tabela 2).

Tabela 2 Valores de área ativa, ΔE_p e i_{pa}/i_{pc} para o par redox Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ nos eletrodos CPE, MWCNT-O e Fe₃O₄/MWCNT-O

Eletrodos	Área (cm ²)	ΔE_p (mV)	i_{pa}/i_{pc}
CPE	0,5434	87,9	1,06
MWCNT-O	0,3670	136,7	1,41
Fe ₃ O ₄ /MWCNT-O	0,5840	83,1	1,09

Quando a intensidade da densidade de corrente é linearmente proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura, pode-se dizer que o transporte de massa do sistema é controlado por difusão, deste modo a partir do valor já conhecido do coeficiente de difusão de $7,35 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹ para o sistema redox foi possível estimar através da equação de Randles Sevcik. (Equação 1) a área eletroquimicamente ativa dos eletrodos estudados (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**)[59].

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_o^{1/2} C_o^* v^{1/2}$$

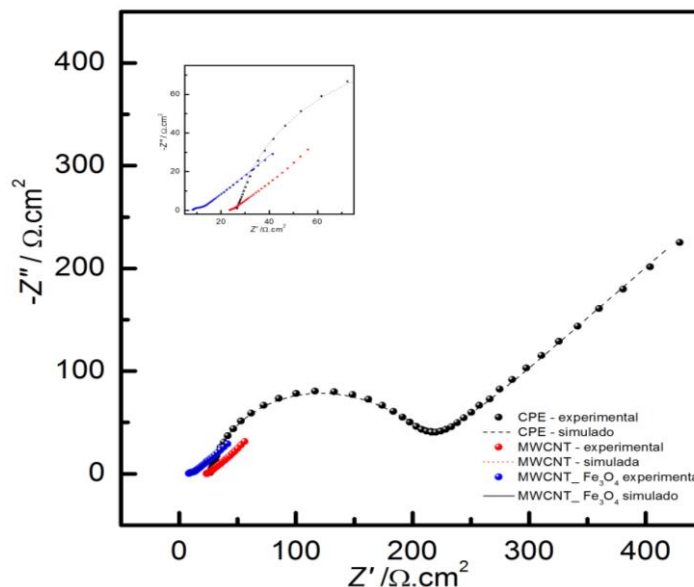
Equação 1 Equação de Randles–Sevcik na qual descreve como a intensidade da corrente de pico i_p/A aumenta linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), número de elétrons envolvidos na reação (n), área superficial do eletrodo (A/cm^2) coeficiente de difusão do sistema (D/cm^2s^{-1}) e concentração da solução ($C_o/molcm^{-3}$)

A partir dos valores estimados de área eletroquimicamente ativa (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), foi possível observar uma diminuição de área do eletrodo que contém somente nanotubos de carbono oxidados em relação ao eletrodo EPC, já a inserção de nano partículas de MWCNT-Fe₃O₄ ao eletrodo fez com que houvesse um aumento nessa área eletroquimicamente ativa. Este aumento se deve muito provavelmente ao aumento da área superficial do material, que foi obtida pelo método de Brunauer-Emmett-Teller e apresentadas na Tabela 1.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

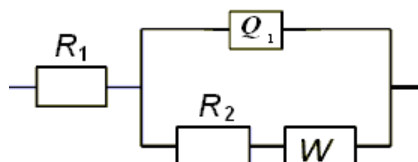
Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas para a elucidação das respostas eletroquímicas apresentadas anteriormente (Figura 10). Os experimentos de EIE foram feitos em potencial de equilíbrio (em média 0,22 V) na presença de uma concentração total de 2,0 mmol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆] (razão molar 1:1) (Figura 11).

Figura 11 Espectro de impedância obtidos na solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl saturada de N_2 contendo uma concentração total de $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (proporção molar de 1:1) eletrodos EPC, MWCNT-O e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT-O}$. Perturbação potencial: 25 mV (rms). Intervalo de frequência: 100 kHz-10 mHz. Potencial constante para aquisição de EIE: potencial de equilíbrio (0,22 V). Linhas representam espectros (ajustados) calculados usando programa de mínimos quadrados não-lineares, conforme o circuito equivalente $R_1[Q_1 (R_2W)]$. Valores médios calculados: Inserção: gráficos de impedância.



O circuito equivalente mais simples de uma célula eletroquímica é um circuito equivalente de Randles composto por resistores e capacitores. Este tipo de circuito equivalente foi usado no presente estudo e ajustado perfeitamente aos resultados EIE obtidos (linhas nas curvas EIE mostradas). O circuito equivalente empregado pode ser representado como $R_1[Q_1 (R_2W)]$:

Figura 12 Ajuste do circuito equivalente para interface eletrodo/solução referentes ao sistema eletroquímico em questão no qual R_1 é equivalente a resistência da solução, R_2 a resistência do eletrodo a transferência de carga, Q_1 elemento de fase que representa a capacitância do sistema e W representa o elemento de difusão semi-infinita Warburg.



Onde, R_1 representa a resistência da solução, Q_1 representa o elemento de fase constante envolvendo um expoente n para representar C_{dl} (capacitância da dupla camada elétrica), R_2 representa a resistência a transferência de carga e W a impedância de Warburg, um elemento de difusional.

Através desses ajustes foi possível estimar os valores de alguns dos parâmetros elétricos do sistema, como por exemplo, a resistência da solução, a resistência de transferência de carga, a capacitância da dupla camada elétrica e o elemento difusional.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra resultados típicos de EIE para impedância de plano complexo, aonde tem se parcelas que combinam regiões de controle por transferência de massa e cinético, em frequências baixas e altas, respectivamente. Quando o sistema eletroquímico é cineticamente lento, grandes valores de R_{tc} (resistência de transferência de carga) são encontrados dentro de uma região semicircular bem definida, exibindo uma faixa de frequência limitada ao qual transferência de massa é um fator significativo. Quando o sistema eletroquímico é cineticamente lento, os valores de R_{tc} (resistência a transferência de carga) encontrados na região do semicírculo são grandes (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), quando a R_{tc} é pequeno, a cinética é favorável.

Os resultados obtidos no potencial de equilíbrio (Tabela 3) revelam que o k^0 tem um valor muito menor ($2,69 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$) para CPE na presença de uma concentração total de $2,0 \text{ mmolL}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Razão molar 1: 1) do que para os eletrodos modificados com 5% de MWCNT e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT-O}$. Em resumo, k^0 (a constante de taxa heterogênea padrão) (ou $k^0_{app} = RT / F^2 R_{tc}$ área ativa C (para transferências de um único elétron), onde R é a constante universal de gases, T é a temperatura, F a constante de Faraday, e C é a concentração de espécies na solução) [59].

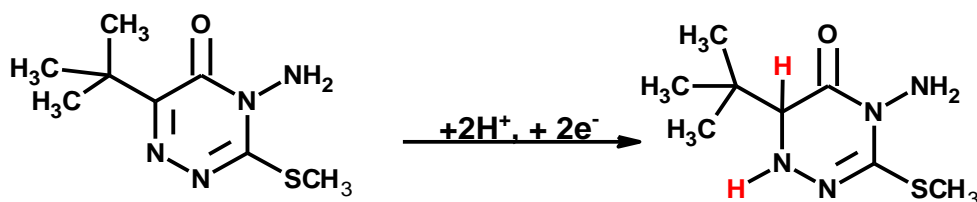
Tabela 3 Valores de aproximados de R_{tc} e k_0 (ou k_{0app}) obtidos a partir de cálculos não-lineares de mínimos quadrados para elementos do circuito equivalente R1 [Q1 ($R_{tc}W$)], ajustado para respostas de EIE (Figura 11) fornecido na solução de tampão BR pH 3 saturado de N_2 contendo uma concentração total de $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (proporção molar de 1: 1) eletrodos CPE, MWCNT-O e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT-O}$.

Eletrodo	R_{tc} / Ω	k^0 (ou $k^0_{app}) / \text{cm s}^{-1}$
CPE	1820	$2,69 \times 10^{-4}$
MWCNT-O	37,4	0,0194
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT-O}$	68,4	$6,66 \times 10^{-3}$

4.2.1. Estudos voltamétricos

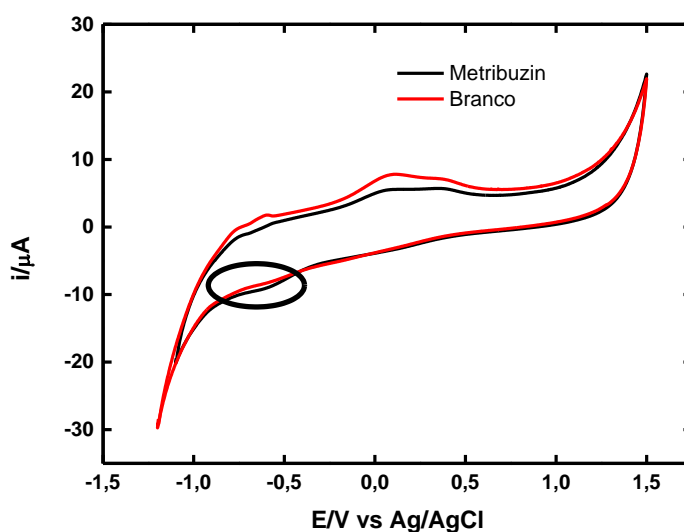
Alguns trabalhos publicados previamente[21, 60] , descrevem a redução eletroquímica de Metribuzin como um processo irreversível, no qual envolve tanto a troca de dois elétrons como dois prótons, nas posições 1 e 2 do anel aromático como mostra a Figura 13.

Figura 13 Possível esquema de redução eletroquímica de Metribuzin [60]



Para entender o comportamento eletroquímico do defensivo agrícola Metribuzin, foram realizados estudos voltamétricos em voltametria cíclica em meio de tampão BR pH 3 no intervalo entre -1,3 V e 1,5 V vs Ag/AgCl, a presença de um sinal de redução foi observado na região próxima a -0,7 V Figura 14 corroborando com dados já reportados previamente[23, 60].

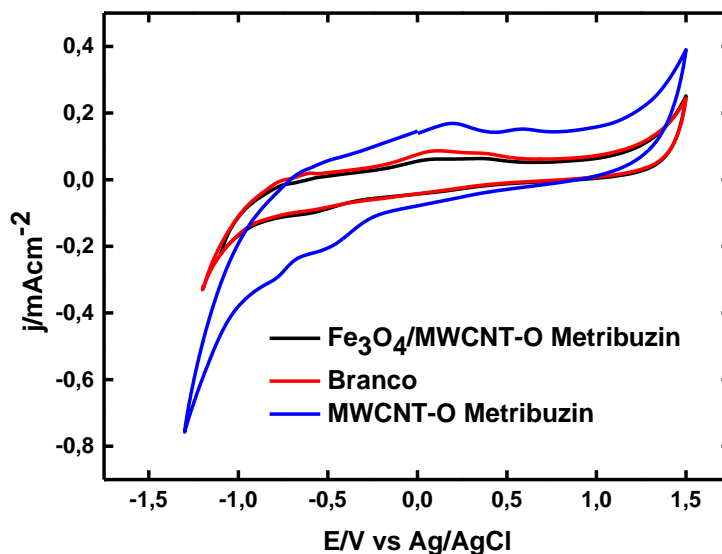
Figura 14 Voltamograma cíclico em meio de tampão BR pH 3, a 50 mVs^{-1} , na janela de potencial ente -1,3 V e 1,5 V versus eletrodo de $\text{Ag/AgCl}_{\text{KCl sat}}$. curva em vermelho o branco do eletrodo, curva em preto a resposta do defensivo agrícola



Foi estudado também a influência da composição da pasta de carbono na construção do eletrodo na resposta eletroquímica de redução do defensivo agrícola Metribuzin. Os

nanotubos de carbono oxidados, diferente dos outros materiais, apresentaram dois sinais de redução. O efeito catalítico da mudança da área ativa deste material pode ter influenciado separando assim em dois sinais a redução com menor intensidade.

Figura 15 voltamograma cíclico do Metribuzin nos eletrodos com os diferentes materiais preparados, em solução tampão Britton Robson pH 3, a 50 mVs^{-1} , versus eletrodo de referência de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{kcl sat.}}$.



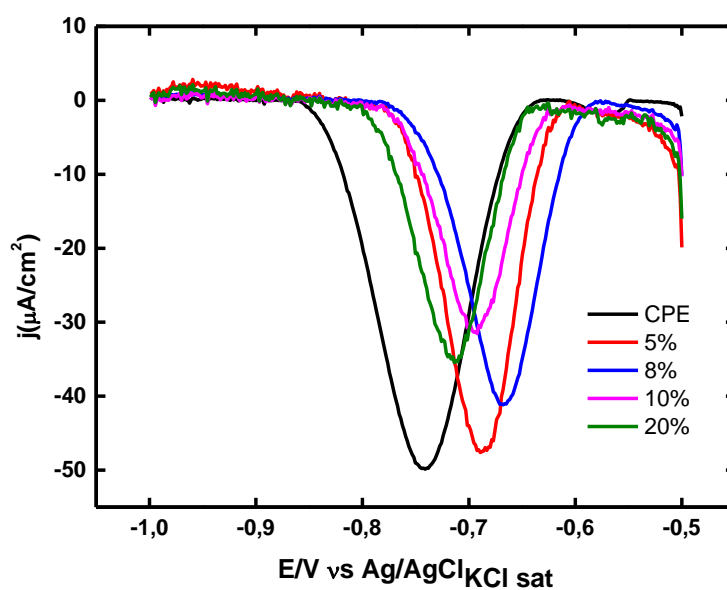
4.2.2. Porcentagem de material na composição da pasta

Antes de prosseguir com as medidas envolvendo os eletrodos de pasta de carbono, foi realizado um estudo da melhor proporção de pasta de carbono material. A quantidade de magnetita no eletrodo pode influenciar a resposta eletroquímica do sistema, além de alterar propriedades físicas do eletrodo. Para proporções de magnetita maiores a pasta de grafite se torna mais quebradiça dificultando o preparo e manuseio do eletrodo, outro ponto em questão é que há um aumento na resistividade do eletrodo com o aumento da proporção de

nanopartícula na composição da pasta. Foram estudados proporções de 5, 8, 10 e 20%, como listado na

Figura 16.

Figura 16 Variação da proporção de magnetita na construção do eletrodo, em voltametria de pulso diferencial utilizando um tempo de limpeza de 30 s a 0,9 V, um tempo de pré-concentração de 30 s a -0,5 V, no eletrodo de pasta de carbono com $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT-O}$, versus eletrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$.

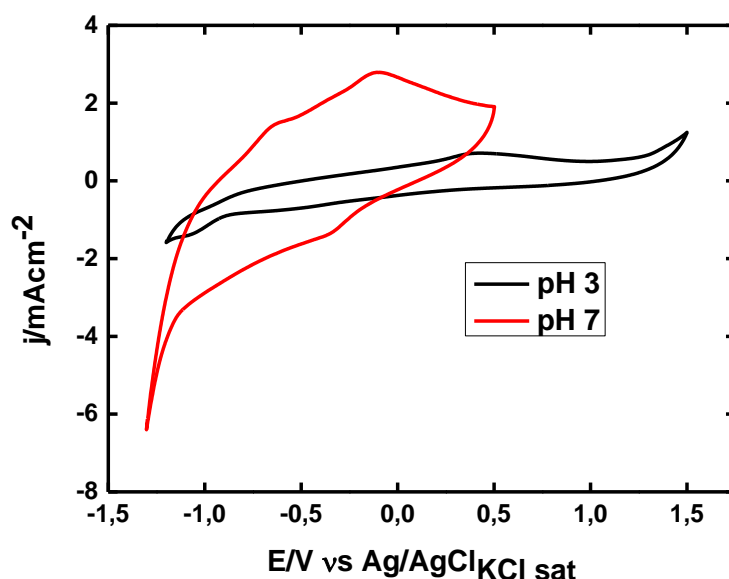


4.2.3. Estudo de pH

O pH no qual a medida é realizada é um parâmetro crucial da metodologia empregada. Diversos autores já ressaltaram a sua importância em meio a análise química[61]. A fim de determinar qual a melhor condição para se realizar as medidas eletroquímicas, o pH do eletrólito de suporte utilizado foi estudado em solução de ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹, TBR pH 1,82, 2, 3, 5, 6, 7 e 9. O efeito do pH na densidade de corrente de pico (j_p) e no potencial de pico (E_p) é mostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada**. Inicialmente, a densidade de corrente (j_p) aumentou com o aumento do pH, atingindo um máximo a pH 1,82 posteriormente, diminuindo com novos aumentos em pH. Os pHs com melhor resposta de densidade de corrente foram respectivamente 1,82, 3,00 e 7,00.

O pH 1,82 apresenta a melhor resposta entre os três melhores valores corroborando com estudos previamente reportados[60], porém quando são realizadas medidas consecutivas principalmente em meio ácido há mudança nos estados de oxidação do oxido de ferro das nanopátículas, esta mudança gera um efeito catalítico na formação de hidrogênio principalmente em meios mais ácidos[62], esse processo eletroquímico sobrepõe ao processo redox do analíto Metibuzin inviabilizando as medidas nesse meio, portanto o pH 7 foi escolhido para medidas futuras, como representado na .

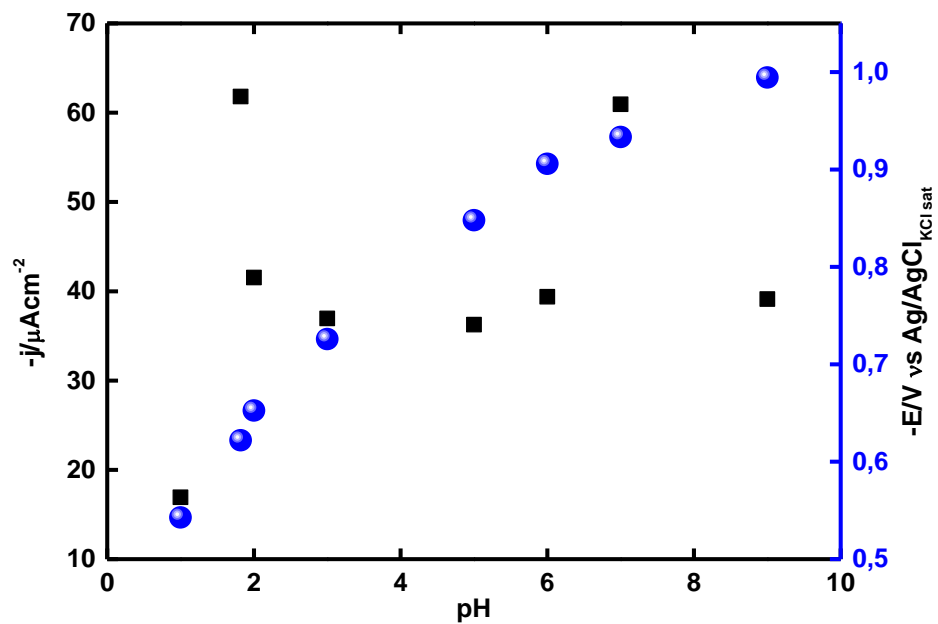
Figura 17 voltametria ciclica em tampão BR nos pHs 3 (curva em preto) e 7 (curva em vermelho), no eletrodo de pasta de carbono modificado com Fe₃O₄/MWCNT-O, na velocidade de 50 mVs⁻¹ versus eletrodo de referência de Ag/AgCl_{KCl sat}.



Quando a variação do potencial de pico é proporcional ao pH do eletrólito, exibindo uma linearidade indica que o processo eletroquímico depende não apenas dos elétrons envolvidos na reação, mas também da quantidade de prótons. Quando o coeficiente angular

é próximo a 60mV corresponde a um sistema que depende da mesma quantidade de prótons e elétrons para que a reação ocorra[60], o resultado experimental forneceu um valor de 56,7 mV.

Figura 18 Variação do potencial de pico e da corrente de pico de 1,0 mmol L⁻¹ Solução Metribuzin com pH eletrólito de suporte, usando VPD, utilizando um tempo de limpeza de 30 s a 0,9 V, um tempo de pré-concentração de 30 s a -0,5 V, no eletrodo de pasta de carbono com Fe₃O₄/MWCNT-O, versus eletrodo de Ag/AgCl_{sat}.



4.2.4. Otimização dos parâmetros

Os parâmetros envolvidos na técnica de voltametria de pulso diferencial, tais como tempo de pré-concentração, tempo de limpeza, tempo de pulso, amplitude de pulso e intervalo de pulso foram otimizados e as medidas foram realizadas nas melhores condições possíveis para a determinação de Metribuzin, e estão listados na Tabela 4.

Tabela 4 Parâmetros selecionados para a análise de Metribuzin através da metodologia eletroanalítica utilizando o eletrodo de Fe₃O₄/MWCNT-O sob a técnica de voltametria de pulso diferencial (VPD).

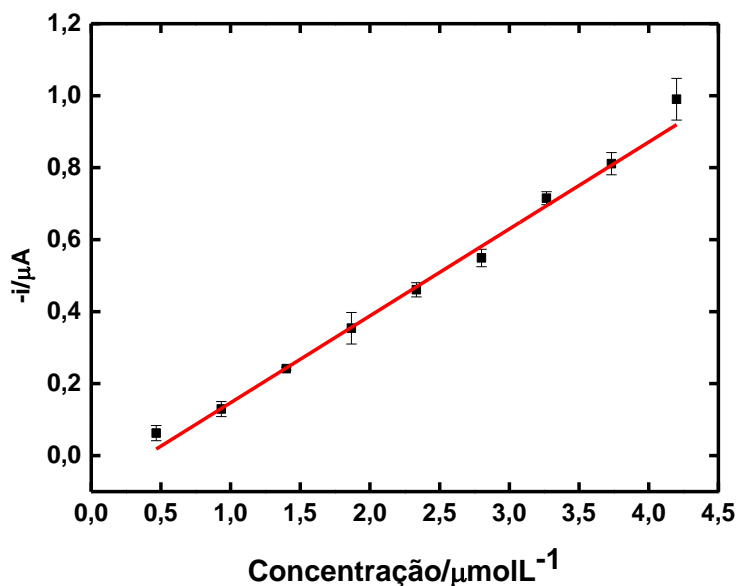
Parâmetros	Parâmetro selecionado
Tempo de limpeza	30 s
Potencial de limpeza	0,9 V
Tempo de pré-concentração	30 s
Potencial de pré-concentração	-0,5 V
Amplitude de pulso	0,9 V
Tempo de pulso	0,07 s
Intervalo de tempo	0,7 s
Velocidade de varredura	2,1 mVs ⁻¹

O tempo de limpeza foi estudado num intervalo entre 10 e 90 segundos, acima de 30 segundos não houve alteração na intensidade da corrente de pico, a amplitude de pulso foi estudada em um intervalo entre 0,3 e 1,2 V, para amplitudes menores o sistema fica muito ruidoso e para amplitudes acima de 0,9 V não há alteração na intensidade da corrente de pico. O tempo de pulso foi averiguado no intervalo entre 0,03 e 0,1 s, de maneira análoga a amplitude de pulso, para tempos menores observou-se um aumento nos ruídos do sistema e para tempos de pulso acima de 0,07 s não houve mudança na intensidade da corrente. O intervalo de tempo de pulso foi estudado entre 0,3 e 1,2 s sendo o melhor intervalo obtido em 0,7 s, acima deste valor não a melhora na resolução do sinal e abaixo há um aumento nos ruídos.

4.2.5. Curva de calibração, limite de detecção e estabilidade

Nas condições selecionadas, foi investigada a relação entre as intensidades das densidades de corrente de pico e a concentração da espécie em solução, utilizando a técnica voltametria de pulso diferencial. Como mostra a *Figura 19*, o intervalo linear obtido foi de 0,5 a 4,2 μmolL^{-1} . O tratamento estatístico do método dos mínimos quadrados forneceu a seguinte equação $i(\mu\text{A}) = 0,24139C - 9,43857 \times 10^{-8}$ ($R = 0,99679$), com limite de detecção de 0,15 μmolL^{-1} e limite de quantificação de 0,46 μmolL^{-1} .

Figura 19 Curva de calibração da Quantificação de Metribuzin em meio de tampão BR pH 7, usando VPD, um tempo de limpeza de 30 s a 0,9 V, um tempo de pré-concentração de 0 s a -0,5 V.



Mesmo após sucessivos ciclos, 15 medidas consecutivas de detecção de Metribuzin, o sensor exibiu pouca variação na densidade de corrente entre as medidas, ao se comparar a primeira com a última a variação na densidade de corrente foi menor que 1%, com desvio padrão de $7,20 \times 10^{-06}$.

Foi testada a resposta de interferência dos agrotóxicos Trifluralina, Diuron, Carbofuran. Na proporção de 1:1 em todos os defensivos agrícolas. Mantendo as taxas de recuperação acima de 89%.

5. Conclusão

Neste trabalho sintetizou-se um nanocompósito baseado em nanopartículas magnéticas suportadas em nanotubos de carbono de parede múltipla, após foi caracterizado e empregado na construção de eletrodos de pasta de carbono modificados. A caracterização

deste nanocomposito mostrou que o processo síntese foi efetivo e os nanotubos de carbono foram decorados com as nanopartículas magnéticas. O sensor proposto construído de maneira simples, fácil e rápida foi empregado na quantificação do defensivo agrícola Metribuzin, com um desempenho satisfatório na quantificação deste agrotóxico. A curva de calibração foi construída num intervalo linear entre 0,5 a 4,2 μmolL^{-1} , com limites de detecção e quantificação de de 0,15 μmolL^{-1} e 0,46 μmolL^{-1} , respectivamente. Estes resultados sugerem este eletrodo pode ser empregado na quantificação de Metribuzin.

Referências

- [1] Heravizadeh, O.R. et al.: Synthesis of molecular imprinted polymer nanoparticles followed by application of response surface methodology for optimization of metribuzin extraction from urine samples. *Chem. Pap.*, 2018.
- [2] Khadem, M. et al.: Modification of Carbon Paste Electrode Based on Molecularly Imprinted Polymer for Electrochemical Determination of Diazinon in Biological and Environmental Samples. *Electroanalysis*, **29** (3), 2017, p. 708–715.
- [3] Vassilakis, I. et al.: Determination of a variety of chemical classes of pesticides in surface and ground waters by off-line solid-phase extraction, gas chromatography with electron-capture and nitrogen–phosphorus detection, and high-performance liquid chromatography with post-column derivatization and fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, **823** (1), 1998, p. 49–58.
- [4] Chen, D. et al.: Determination of Triazine Herbicides in Drinking Water by Dispersive Micro Solid Phase Extraction with Ultrahigh-Performance Liquid Chromatography–High-Resolution Mass Spectrometric Detection. *J. Agric. Food Chem.*, **63** (44), 2015, p. 9855–9862.
- [5] Stojanović, Z. et al.: A simple and rapid electrochemical sensing method for metribuzin determination in tap and river water samples. *Anal. Methods*, **8** (12), 2016, p. 2698–2705.
- [6] Rosenbom, A.E. et al.: Pesticide leaching through sandy and loamy fields – Long-term lessons learnt from the Danish Pesticide Leaching Assessment Programme. *Environmental Pollution*, **201**, 2015, p. 75–90.
- [7] International Program on Chemical Safety et al.: *WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 2009*. Geneva: World Health Organization, 2010.
- [8] U.S. Environmental Protection Agency: *Health Effects Support Document for Metribuzin*. 2003.
- [9] Medjdoub, A. et al.: Effects of Mancozeb and Metribuzin on in vitro proliferative responses and oxidative stress of human and rat spleen lymphocytes stimulated by mitogens. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, **101** (1), 2011, p. 27–33.
- [10] Chiali, F.Z. et al.: Chronic low level metribuzin exposure induces metabolic alterations in rats. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, **106** (1), 2013, p. 38–44.
- [11] Delancey, J.O.L. et al.: Occupational Exposure to Metribuzin and the Incidence of Cancer in the Agricultural Health Study. *Annals of Epidemiology*, **19** (6), 2009, p. 388–395.
- [12] Mostafalou, S., Abdollahi, M.: Pesticides and human chronic diseases: Evidences, mechanisms, and perspectives. *Toxicology and Applied Pharmacology*, **268** (2), 2013, p. 157–177.
- [13] Golge, O., Kabak, B.: Pesticide Residues in Table Grapes and Exposure Assessment. *J. Agric. Food Chem.*, **66** (7), 2018, p. 1701–1713.

- [14] Xie, Y.-L. et al.: Simultaneous analysis of herbicide metribuzin and its transformation products in tomato using QuEChERS-based gas chromatography coupled to a triple quadrupole mass analyzer. *Microchemical Journal*, **133**, 2017, p. 468–473.
- [15] Huertas-Pérez et al. - 2006 - Determination of the herbicide metribuzin and its .pdf. no date.
- [16] Amelin, V.G. et al.: Screening and Determination of Pesticides from Various Classes in Natural Water without Sample Preparation by Ultra HPLC–High-Resolution Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, **73** (3), 2018, p. 257–265.
- [17] Papadakis, E.N., Papadopoulou-Mourkidou, E.: Determination of metribuzin and major conversion products in soils by microwave-assisted water extraction followed by liquid chromatographic analysis of extracts. *Journal of Chromatography A*, **962** (1), 2002, p. 9–20.
- [18] Breton, F. et al.: Integration of photosynthetic biosensor with molecularly imprinted polymer-based solid phase extraction cartridge. *Analytica Chimica Acta*, **569** (1), 2006, p. 50–57.
- [19] Ara, B. et al.: Preparation and characterization of uniform molecularly imprinted polymer beads for separation of triazine herbicides. *Journal of Applied Polymer Science*, **126** (1), 2012, p. 315–321.
- [20] Ara, B. et al.: Spectrophotometric determination of metribuzin herbicide with p-dimethylamino-benzaldehyde using factorial designs for optimization of experimental variables. *Journal of Saudi Chemical Society*, **20**, 2016, p. S566–S572.
- [21] Ludvík Jirů et al.: Electrochemical Reduction of Metribuzin. *Electroanalysis*, **10** (13), 1998, p. 869–876.
- [22] Moreno, M. et al.: Cathodic Electrochemical Determination of Herbicides in Acid Media Using a Bismuth Film Electrode. *Electroanalysis*, **21** (3–5), 2009, p. 415–421.
- [23] Lima, A.C. de A. et al.: Electrochemical behavior of metribuzin on a glassy carbon electrode in an aqueous medium including quantitative studies by anodic stripping voltammetry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **20** (9), 2009, p. 1698–1704.
- [24] Janíková, L. et al.: Sensitive voltammetric method for determination of herbicide metribuzin using silver solid amalgam electrode. *Monatsh Chem*, **147** (1), 2016, p. 219–229.
- [25] Edwards, G.A. et al.: 8 - *Chemically Modified Electrodes*. In: Handbook of Electrochemistry (Editor: C. G. Zoski). Amsterdam: Elsevier, 2007, p. 295–327.
- [26] Brett, C.M.A., Brett, A.M.O.: *Electrochemistry: principles, methods, and applications*. Oxford ; New York: Oxford University Press, 1993.
- [27] Bard, A.J., Faulkner, L.R.: *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. New York: Wiley, 2001.
- [28] Švancara, I. et al.: Carbon paste electrodes in the new millennium. *Open Chemistry*, **7** (4), 2009.

- [29] El mastour, J. et al.: Electrochemical chelation and reduction of nitrate ion on EDTA modified carbon paste electrode. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 2018.
- [30] Randelović, M.S. et al.: Electrocatalytic behaviour of serpentinite modified carbon paste electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **801**, 2017, p. 338–344.
- [31] Zhao, T. et al.: Preparation and electrochemical property of Fe₃O₄/MWCNT nanocomposite. *Chemical Physics Letters*, **653**, 2016, p. 202–206.
- [32] Beitollahi, H. et al.: Voltammetric determination of 6-thioguanine and folic acid using a carbon paste electrode modified with ZnO-CuO nanoplates and modifier. *Materials Science and Engineering: C*, **69**, 2016, p. 128–133.
- [33] Martin Santos, A. et al.: Simultaneous determination of paracetamol and ciprofloxacin in biological fluid samples using a glassy carbon electrode modified with graphene oxide and nickel oxide nanoparticles. *Talanta*, **174** (Supplement C), 2017, p. 610–618.
- [34] Chumming, J., Xiangqin, L.: Electrochemical synthesis of Fe₃O₄-PB nanoparticles with core-shell structure and its electrocatalytic reduction toward H₂O₂. *J Solid State Electrochem*, **13** (8), 2009, p. 1273–1278.
- [35] Gaihre, B. et al.: Gelatin-coated magnetic iron oxide nanoparticles as carrier system: Drug loading and in vitro drug release study. *International Journal of Pharmaceutics*, **365** (1), 2009, p. 180–189.
- [36] Majetich*, S.A. et al.: Magnetic nanoparticles. *MRS Bulletin*, **38** (11), 2013, p. 899–903.
- [37] Behrens, S., Appel, I.: Magnetic nanocomposites. *Current Opinion in Biotechnology*, **39** (Supplement C), 2016, p. 89–96.
- [38] Bagheri, H. et al.: Facile stripping voltammetric determination of haloperidol using a high performance magnetite/carbon nanotube paste electrode in pharmaceutical and biological samples. *Materials Science and Engineering: C*, **37**, 2014, p. 264–270.
- [39] Yin, H. et al.: Electrocatalytic oxidation behavior of guanosine at graphene, chitosan and Fe₃O₄ nanoparticles modified glassy carbon electrode and its determination. *Talanta*, **82** (4), 2010, p. 1193–1199.
- [40] Hudari, F.F. et al.: Voltammetric sensor based on magnetic particles modified composite electrode for determination of triamterene in biological sample. *J Solid State Electrochem*, **20** (9), 2016, p. 2491–2501.
- [41] Sun, B. et al.: Electrochemical sensor based on magnetic molecularly imprinted nanoparticles modified magnetic electrode for determination of Hb. *Biosensors and Bioelectronics*, **91**, 2017, p. 354–358.
- [42] Baghayeri, M. et al.: A simple approach for simultaneous detection of cadmium(II) and lead(II) based on glutathione coated magnetic nanoparticles as a highly selective electrochemical probe. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **273**, 2018, p. 1442–1450.
- [43] Chen, F. et al.: Ionothermal synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as efficient heterogeneous Fenton-like catalysts for degradation of organic pollutants with H₂O₂. *Journal of Hazardous Materials*, **322**, 2017, p. 152–162.

- [44] Wong, A. et al.: DEVELOPMENT OF AN ELECTROCHEMICAL SENSOR MODIFIED WITH MWCNT-COOH AND MIP FOR DETECTION OF DIURON. *Electrochimica Acta*, **182**, 2015, p. 122–130.
- [45] Li, X. et al.: A novel design of engineered multi-walled carbon nanotubes material and its improved performance in simultaneous detection of Cd(II) and Pb(II) by square wave anodic stripping voltammetry. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **236**, 2016, p. 144–152.
- [46] Diniz, K.M., Tarley, C.R.T.: Speciation analysis of chromium in water samples through sequential combination of dispersive magnetic solid phase extraction using mesoporous amino-functionalized Fe₃O₄/SiO₂ nanoparticles and cloud point extraction. *Microchemical Journal*, **123**, 2015, p. 185–195.
- [47] Yin, L. et al.: Graphene oxide functionalized magnetic nanoparticles as adsorbents for removal of phthalate esters. *Microchim Acta*, **181** (9–10), 2014, p. 957–965.
- [48] Zhang, C. et al.: Synthesis of RuO₂ decorated quasi graphene nanosheets and their application in supercapacitors. *RSC Adv.*, **4** (22), 2014, p. 11197–11205.
- [49] Cunha, C. et al.: Hybrid composites made of multiwalled carbon nanotubes functionalized with Fe₃O₄ nanoparticles for tissue engineering applications. *Nanotechnology*, **23** (46), 2012, p. 465102.
- [50] Fan, X., Li, X.: Preparation and magnetic property of multiwalled carbon nanotubes decorated by Fe₃O₄ nanoparticles. *New Carbon Materials*, **27** (2), 2012, p. 111–116.
- [51] Ramezan zadeh, M.H. et al.: Preparation and study of the electrical, magnetic and thermal properties of Fe₃O₄ coated carbon nanotubes. *Chinese Journal of Physics*, **55** (4), 2017, p. 1319–1328.
- [52] Li, J. et al.: An easy approach to encapsulating Fe₃O₄ nanoparticles in multiwalled carbon nanotubes. *New Carbon Materials*, **25** (3), 2010, p. 192–198.
- [53] Hu, X. et al.: Adsorption and heterogeneous Fenton degradation of 17 α -methyltestosterone on nano Fe₃O₄/MWCNTs in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, **107** (3–4), 2011, p. 274–283.
- [54] Deng, K. et al.: Synthesis of a novel triad hybrid of noncovalent-assembled nickel (II) porphyrin on graphene oxide encapsulated multiwalled carbon nanotubes and its application. *Electrochimica Acta*, **204** (Supplement C), 2016, p. 84–91.
- [55] Fan, X., Li, X.: Preparation and magnetic property of multiwalled carbon nanotubes decorated by Fe₃O₄ nanoparticles. *New Carbon Materials*, **27** (2), 2012, p. 111–116.
- [56] Deng, K. et al.: An electrochemical omeprazole sensor based on shortened multi-walled carbon nanotubes-Fe₃O₄ nanoparticles and poly(2, 6-pyridinedicarboxylic acid). *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017.
- [57] J.D. Lee: *QUÍMICA INORGÂNICA não tão CONCISA*. São Paulo, SP - Brasil: EDITORA BLUCHER, 1999.
- [58] Izadi, M. et al.: Synthesis and characterization of an advanced layer-by-layer assembled Fe₃O₄/polyaniline nanoreservoir filled with Nettle extract as a green

corrosion protective system. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **57** (Supplement C), 2018, p. 263–274.

- [59] Bard, A.J., Faulkner, L.R.: *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. New York: Wiley, 2001.
- [60] Jia, D. et al.: Electrochemical behavior of metribuzin based on l-Norvaline modified electrode and its sensitive determination. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **764**, 2016, p. 56–63.
- [61] Švorc, L. et al.: Green electrochemical sensor for environmental monitoring of pesticides: Determination of atrazine in river waters using a boron-doped diamond electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **181**, 2013, p. 294–300.
- [62] Jovancicevic, V. et al.: The passive film on iron: an ellipsometric-spectroscopic study. *Langmuir*, **3** (3), 1987, p. 388–395.