



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS



THIAGO DA SILVA SENA

**PERFORMANCE E CARACTERIZAÇÃO DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO
UTILIZANDO MWCNT/ Fe_3O_4 PARA A DETECÇÃO DO HERBICIDA DIURON**

**DOURADOS-MS
2026**

THIAGO DA SILVA SENA

**PERFORMANCE E CARACTERIZAÇÃO DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO
UTILIZANDO MWCNT/Fe₃O₄ PARA A DETECÇÃO DO HERBICIDA DIURON**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Evaristo de Carvalho.

Área de concentração: Eletroanalítica.

**DOURADOS-MS
2026**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

S474p Sena, Thiago Da Silva

PERFORMANCE E CARACTERIZAÇÃO DE UM SENSOR
ELETROQUÍMICO UTILIZANDO MWCNT/Fe₃O₄ PARA A
DETECÇÃO DO HERBICIDA DIURON [recurso
eletrônico] / Thiago Da Silva Sena. -- 2026.

Arquivo em formato pdf.

Orientadora: Adriana Evaristo de Carvalho.

TCC (Graduação em Química)-Universidade Federal da
Grande Dourados, 2026. Disponível no Repositório
Institucional da UFGD em:

<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

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.

THIAGO DA SILVA SENA

**PERFORMANCE E CARACTERIZAÇÃO DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO
UTILIZANDO MWCNT/FE₃O₄ PARA A DETECÇÃO DO HERBICIDA DIURON**

Trabalho de Conclusão de Curso
(TCC) apresentado como parte
dos requisitos para obtenção do
título de Bacharel(a) em Química
junto à Universidade Federal da
Grande Dourados.

Aprovado em 01/07/2026.



Documento assinado digitalmente
ADRIANA EVARISTO DE CARVALHO
Data: 02/07/2026 17:05:50-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Adriana Evaristo de Carvalho – Orientadora/Presidente



Documento assinado digitalmente
FABIO GOZZI
Data: 02/07/2026 13:06:07-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Fábio Gozzi - Membro



Documento assinado digitalmente
IGOR GABRIEL SILVA OLIVEIRA
Data: 02/07/2026 12:55:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Igor Gabriel Silva Oliveira - Membro

**Dourados
2026**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de expressar minha profunda gratidão a todas as pessoas e instituições que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

Agradeço em especial aos meus avós que sempre me apoiaram nos estudos, em especial minha avó Aparecida que me incentivou e me apoiou de diversas maneiras durante toda a graduação. Agradeço a minha namorada e companheira de laboratório Amanda, que me acompanhou em todos os processos da realização do TCC e sempre me ajudou e incentivou incondicionalmente, sua presença foi fundamental. Agradeço também aos meus amigos (não irei citar todos pois são vários e não quero esquecer nenhum) pelo companheirismo em todos os momentos, tanto dentro quanto fora da universidade.

A minha orientadora, Profa. Dra. Adriana Evaristo de Carvalho, deixo meus mais sinceros agradecimentos por ter me acolhido nesta universidade com tamanha generosidade. Sua paciência, disponibilidade e dedicação foram fundamentais para a construção deste trabalho e para minha trajetória acadêmica.

Agradeço também ao Prof. Dr. Fabio Gozzi e ao Dr. Igor G. S. Oliveira, pela ajuda para a realização do trabalho e que gentilmente aceitaram compor a banca avaliadora desta monografia.

À Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD) e à FACET, pelo incentivo, estrutura e oportunidades oferecidas ao longo de minha formação.

Muito obrigado!

RESUMO

O presente trabalho descreve o desenvolvimento e a caracterização de um sensor eletroquímico de pasta de carbono modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com nanopartículas de óxido de ferro (*MWCNT/Fe₃O₄*) para a detecção voltamétrica do herbicida diuron (DRN) em amostras de água. A funcionalização do material foi confirmada por análise termogravimétrica (TGA/DSC) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A caracterização eletroquímica por voltametria cíclica em solução de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ demonstrou que o processo redox em ambos os eletrodos é controlado por difusão, em acordo com a equação de Randles-Ševčík. O eletrodo *MWCNT/Fe₃O₄* apresentou razão I_{pa}/I_{pc} de 0,99 e $R^2 = 0,993$, indicando comportamento quase-reversível e maior regularidade na transferência de elétrons em relação ao *MWCNT-OX* ($R^2 = 0,844$; $I_{pa}/I_{pc} = 0,78$). Os espectros de impedância eletroquímica (EIE) revelaram menor resistência de transferência de carga para o eletrodo *MWCNT/Fe₃O₄* ($R_{ct} = 231 \, \Omega$) em comparação ao *MWCNT-OX* ($R_{ct} = 343 \, \Omega$), confirmando a superioridade cinética do composto magnético. O estudo de otimização do pH, conduzido por DPV em tampão Britton-Robinson $0,05 \, \text{mol L}^{-1}$, indicou pH 3 como condição ótima para a detecção do DRN. A curva analítica apresentou duas faixas lineares distintas: de $0,05$ a $1,0 \, \mu\text{mol L}^{-1}$, com LD de $0,52 \, \mu\text{mol L}^{-1}$ e LQ de $1,74 \, \mu\text{mol L}^{-1}$; e de $1,0$ a $50 \, \mu\text{mol L}^{-1}$, com LD de $5,85 \, \mu\text{mol L}^{-1}$ e LQ de $19,50 \, \mu\text{mol L}^{-1}$. O estudo de seletividade demonstrou que a maioria dos interferentes avaliados não comprometeu significativamente a resposta analítica do sensor, com exceção da tidiazurona (TDZ), que apresentou interferência expressiva. A aplicação em amostra real de água de torneira evidenciou a presença de efeito de matriz, com supressão do sinal analítico. Os resultados obtidos demonstram que o sensor *MWCNT/Fe₃O₄* constitui uma plataforma eletroanalítica promissora para o monitoramento do DRN em matrizes ambientais aquosas.

Palavras-chave: Sensor eletroquímico; nanotubos de carbono; Fe_3O_4 ; diuron; voltametria de pulso diferencial; eletrodo de pasta de carbono.

ABSTRACT

This work describes the development and characterization of a carbon paste electrochemical sensor modified with multi-walled carbon nanotubes functionalized with iron oxide nanoparticles (MWCNT/Fe₃O₄) for the voltammetric detection of the herbicide diuron (DRN) in water samples. Material functionalization was confirmed by thermogravimetric analysis (TGA/DSC) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). Electrochemical characterization by cyclic voltammetry in a [Fe(CN)₆]^{3-/4-} solution demonstrated that the redox process at both electrodes is diffusion-controlled, in agreement with the Randles-Ševčík equation. The MWCNT/Fe₃O₄ electrode presented an I_{pa}/I_{pc} ratio of 0.99 and R² = 0.993, indicating a quasi-reversible behavior and higher regularity in electron transfer compared to MWCNT-OX (R² = 0.844; I_{pa}/I_{pc} = 0.78). Electrochemical impedance spectra (EIS) revealed a lower charge transfer resistance for the MWCNT/Fe₃O₄ electrode (R_{ct} = 231 Ω) compared to MWCNT-OX (R_{ct} = 343 Ω), confirming the kinetic superiority of the magnetic composite. The pH optimization study, conducted by DPV in 0.05 mol L⁻¹ Britton-Robinson buffer, indicated pH 3 as the optimum condition for DRN detection. The analytical curve showed two distinct linear ranges: from 0.05 to 1.0 μmol L⁻¹, with a LOD of 0.52 μmol L⁻¹ and LOQ of 1.74 μmol L⁻¹; and from 1.0 to 50 μmol L⁻¹, with a LOD of 5.85 μmol L⁻¹ and LOQ of 19.50 μmol L⁻¹. The selectivity study demonstrated that most evaluated interferents did not significantly compromise the analytical response of the sensor, except for thidiazuron (TDZ), which showed significant interference. Application in a real tap water sample evidenced a matrix effect with analytical signal suppression. The results obtained demonstrate that the MWCNT/Fe₃O₄ sensor constitutes a promising electroanalytical platform for diuron monitoring in aqueous environmental matrices.

Keywords: Electrochemical sensor; carbon nanotubes; Fe₃O₄; diuron; differential pulse voltammetry; carbon paste electrode.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do diuron (DRN)

Figura 2 - Esquema da síntese e funcionalização.

Figura 3 - A) Curva Termogravimétrica da decomposição do MWCNT-O em atmosfera oxidante. B) Curva DSC do material.

Figura 4 - A) Curva Termogravimétrica da decomposição dos nanotubos de carbono com material magnético precipitado em atmosfera oxidante. B) Curva DSC do material em estudo.

Figura 5 - FTIR das modificações feitas.

Figura 6 - Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1,0 mmol L^{-1} em KCl 0,5 mol/L. A - eletrodo a base de MWCNT/ Fe_3O_4 e C – eletrodo a base de MWCNT-OX. B e D - Corrente de pico anódico (I_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($V^{1/2}$).

Figura 7 - **A)** Diagrama de Nyquist em 1 mmol L^{-1} $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, **B)** circuito equivalente MWCNT/ Fe_3O_4 , **C)** circuito equivalente MWCNT-OX.

Figura 8 - **A)** DPV em diferentes pH (2 a 8). **B)** Efeito do pH sobre a corrente de pico anódica e o potencial de pico do diuron.

Figura 9 - **A)** Detecção de variações de concentrações diferentes do DRN. **B)** Curva analítica em função da concentração do DRN.

Figura 10 - Resposta do sensor eletroquímico baseado em MWCNT- Fe_3O_4 na presença de possíveis interferentes. Eletrólito suporte: tampão Britton-Robinson 0,05 mol L^{-1} , pH 3.

Figura 11 - DPV obtida da adição de 10, 20 e 30 μM DRN em pH 3 e BR 0,05 mol L^{-1} .

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS: Ácido acetilsalicílico

BR: Britton-Robinson (referente ao tampão químico utilizado como eletrólito)

DSC: Calorimetria Exploratória de Varredura (do inglês, *Differential Scanning Calorimetry*, componente da análise térmica TGA/DSC)

DPV: Voltametria de Pulso Diferencial (do inglês, *Differential Pulse Voltammetry*)

DRN: Diuron (herbicida objeto de estudo)

EIS: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (do inglês, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*)

EPA: Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês, *Environmental Protection Agency*)

EQMs: Eletrodos Quimicamente Modificados

FTIR: Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês, *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*)

I_{pa} / I_a: Corrente de pico anódico / Corrente anódica

I_{pc} / I_c: Corrente de pico catódico / Corrente catódica

IV: Infravermelho

LD / LOD: Limite de Detecção (do inglês, *Limit of Detection*)

LQ / LOQ: Limite de Quantificação (do inglês, *Limit of Quantification*)

LME: Laboratório de Materiais Aplicados em Eletroquímica

MM: Massa Molar

MS: Mato Grosso do Sul

MTB: Metribuzim

MWCNT: Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (do inglês, *Multi-Walled Carbon Nanotubes*)

MWCNT/Fe₃O₄: Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas funcionalizado com magnetita.

MWCNT-OX: Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas Oxidados

R²: Coeficiente de determinação (parâmetro estatístico de regressão linear)

R_{ct} / R_{ct}: Resistência de Transferência de Carga

R_s / R_s: Resistência Ôhmica (da solução)

SEMAGRO: Secretaria de Estado de Meio Ambiente, Desenvolvimento Econômico, Produção e Agricultura Familiar (órgão do Estado do MS citado no texto)

TDZ: Tiodiazurona (herbicida interferente)

TFL: Trifluralina

TGA / TG: Análise Termogravimétrica

UFGD: Universidade Federal da Grande Dourados

VC: Voltametria Cíclica

ΔE : Diferença de potencial de pico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
1.1 – Sensores eletroquímicos	10
1.2 – Eletrodos modificados	10
1.3 – Pesticidas – Diuron (DRN).....	12
1.4 - Técnicas eletroquímicas.....	12
2. OBJETIVOS	15
2.1 – Objetivo geral.....	15
2.2 - Objetivos específicos	15
3. MATERIAIS E MÉTODOS	16
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4.1 Caracterização do MWCNT-OX e MWCNT-COOH/Fe₃O₄	20
4.1.1 Análise termogravimétrica (TG/DSC)	20
4.1.2 FTIR.....	21
4.2 Caracterização eletroquímica	23
4.3 Estudo de pH.....	26
4.4 Curva analítica.....	28
4.5 Interferentes	29
4.6 Aplicação em amostra real	30
5. CONCLUSÃO	32
REFERÊNCIAS	33

1. INTRODUÇÃO

Os herbicidas são uma classe de agrotóxicos, utilizados com a finalidade de combater as plantas daninhas de lavouras. Os herbicidas podem matar ervas daninhas através de diferentes ações. Os mais importantes são a regulação do crescimento, a inibição da síntese de aminoácidos, a inibição da síntese lipídica, a inibição da fotossíntese, a ruptura da membrana celular e a inibição de pigmentos^[1-2].

A região do Mato Grosso do Sul destaca-se como um polo significativo na atividade agrícola, com uma considerável aplicação de herbicidas, sejam eles de origem natural ou artificial. De acordo com o Ministério da Agricultura e Pecuária, o estado de MS - SEMAGRO, é o sétimo maior consumidor de agrotóxico do país. No período entre 2007 à 2012 o consumo aumentou de 4,44 kg/ha para 10,69 kg/ha, enquanto a área plantada se manteve inalterada^[3]. Apesar de contribuírem para o controle de ervas daninhas, esses herbicidas podem resultar na contaminação do solo e/ou corpos d'água fluviais e podem ser tóxicos quando ingeridos por humanos e animais.

1.1 – Sensores Eletroquímicos

Os sensores eletroquímicos figuram entre os dispositivos analíticos de maior expansão nas últimas décadas, encontrando aplicação em diversas áreas, como a agricultura, a indústria alimentícia, a farmácia e o monitoramento ambiental. De maneira geral, esses dispositivos operam convertendo uma informação de natureza química, seja a concentração de uma substância específica ou a composição global de uma amostra em um sinal elétrico que pode ser processado e interpretado.

Em termos construtivos, os sensores eletroquímicos são constituídos por dois elementos centrais: o receptor e o transdutor. O receptor corresponde à porção quimicamente ativa do dispositivo, atuando na interface com o analito e gerando uma resposta elétrica proporcional à grandeza química de interesse. O transdutor, por sua vez, processa esse sinal elétrico e o converte em uma grandeza mensurável, denominado sinal analítico.

Com base no mecanismo de transdução empregado, esses sensores podem ser agrupados em três categorias principais. Os potenciométricos avaliam a diferença de potencial elétrico estabelecida em um eletrodo na ausência de corrente, sendo o pHmetro o exemplo mais difundido dessa classe. Os amperométricos, por outro lado,

quantificam a corrente elétrica produzida por reações de oxirredução que ocorrem na superfície do eletrodo. Já os condutimétricos têm seu funcionamento baseado na variação da condutância elétrica do meio em função da presença do analito^[4].

1.2 Eletrodos Modificados

Os eletrodos quimicamente modificados (EQMs) constituem uma das estratégias mais consolidadas no desenvolvimento de sensores eletroanalíticos modernos. Um eletrodo modificado pode ser definido como um eletrodo no qual espécies químicas selecionadas são deliberadamente imobilizadas em sua superfície, com o intuito de conferir propriedades eletroquímicas específicas e aprimorar a sensibilidade e a seletividade na eletroanálise ^[5].

A motivação central para a modificação de eletrodos reside nas limitações dos eletrodos convencionais. O processo de modificação consiste na inserção de espécies quimicamente ativas na superfície do dispositivo, com o objetivo de obter funcionalidades eletroquímicas inexistentes ou difíceis de alcançar com eletrodos não modificados. Nesse sentido, os modificadores químicos empregados são capazes de melhorar a taxa de transferência eletrônica, conferir atividade eletrocatalítica, reduzir o sobrepotencial de detecção do analito e promover efeitos de membrana seletiva na superfície do sensor ^[6].

Do ponto de vista das vantagens analíticas, os EQMs têm demonstrado superioridade em relação aos eletrodos não modificados, principalmente em termos de sensibilidade, seletividade e estabilidade. Além disso, a modificação possibilita a detecção de pequenas quantidades de analito em matrizes complexas, com valores muito baixos de limite de detecção^[7].

Quanto aos materiais de base mais utilizados, qualquer material condutor convencional pode ser empregado como substrato, sendo os metais ouro, prata e platina os mais frequentemente modificados, por permitirem superfícies de fácil reprodução e limpeza. Os eletrodos de carbono também são amplamente utilizados pelas mesmas razões^[8].

Em relação às técnicas de modificação superficial, os métodos mais comuns incluem drop-casting, eletrodeposição e montagem camada por camada, sendo o drop-casting a técnica mais frequentemente empregada. Cada abordagem confere características distintas ao eletrodo resultante e é escolhida em função das propriedades analíticas desejadas para cada aplicação específica^[9].

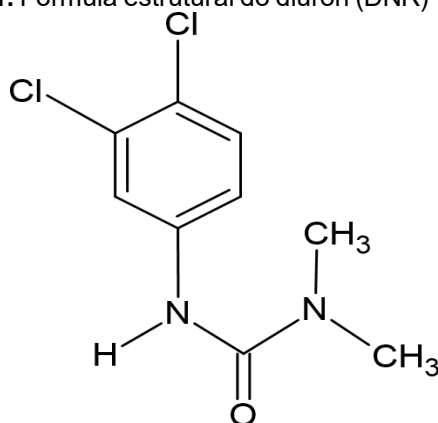
Nos últimos anos, o uso de nanotubos de carbono tem se mostrado um material de suporte superior aos materiais tradicionais, pois combina suas excelentes propriedades químicas e físicas com as propriedades magnéticas fornecidas pelas nanopartículas de Fe_3O_4 , reduzindo significativamente as etapas de extração em fase sólida e o tempo de análise. Os nanotubos de carbono são amplamente utilizados no campo da nanotecnologia devido à sua alta área superficial específica, forte formação de interações π - π , estabilidade térmica e mecânica e fácil modificação e funcionalização da superfície^[10-12]. Além disso, a incorporação de nanopartículas magnéticas dentro da rede polimérica faz com que o material resultante seja magneticamente separável.

1.3 – Diuron

O herbicida diuron (DRN), cujo nome químico é 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia e cuja fórmula estrutural está representada na Figura 1, apresenta comportamento semelhante. Trata-se de um sólido branco, cristalino e inodoro, quimicamente estável em condições de pH neutro e temperatura ambiente^[13].

Segundo Giacomazzi e colaboradores, o DRN apresenta um amplo espectro de efeitos adversos à saúde, incluindo toxicidade aguda e crônica, além de propriedades teratogênicas, mutagênicas, carcinogênicas e genotóxicas. Tais efeitos foram documentados especialmente em mamíferos, mas também em peixes, aves e invertebrados, representando, portanto, uma ameaça significativa à biodiversidade e ao equilíbrio da biota^[14].

Figura 1. Fórmula estrutural do diuron (DNR)



Fonte: Autor.

O DRN apresenta um conjunto de propriedades físico-químicas que influenciam diretamente seu comportamento ambiental e seu desempenho em sistemas de detecção eletroquímica. Trata-se de um sólido cristalino branco e inodoro, com ponto

de fusão entre 158 e 159 °C, ponto de ebulição entre 180 e 190 °C, e solubilidade em água de aproximadamente 42 mg/L a 25 °C. Seu pKa é de 13,18, o que indica que, nas condições normais de pH ambiental, a molécula permanece predominantemente em sua forma protonada.

Essa baixa solubilidade aquosa, aliada à sua estabilidade química, confere ao composto alta mobilidade em solos com baixo teor de matéria orgânica e capacidade de lixiviação para águas subterrâneas e superficiais, tornando-o um contaminante ambiental persistente^[15].

Do ponto de vista toxicológico e regulatório, o DRN é motivo de crescente preocupação. O composto possui meia-vida entre 90 e 180 dias no solo e foi classificado como possível carcinógeno humano pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), com base em estudos que evidenciaram aumento na incidência de tumores na bexiga e nos rins em animais de laboratório. A exposição crônica ao diuron tem sido associada a toxicidade renal e hepática, além de disfunção endócrina. Em função desse perfil toxicológico, o diuron é classificado como poluente de controle prioritário, sendo seu monitoramento ambiental indispensável para a preservação da saúde humana^[16].

1.4 – Técnicas Eletroquímicas

Entre as diversas técnicas voltamétricas disponíveis na eletroanalítica, a voltametria cíclica (VC) e a voltametria de pulso diferencial (DPV) se destacam como as ferramentas mais utilizadas no desenvolvimento e validação de sensores eletroquímicos, cada uma com papéis complementares e bem definidos dentro do fluxo experimental.

A voltametria cíclica é uma das técnicas eletroquímicas mais amplamente empregadas, tanto por eletroquímicos quanto por pesquisadores de outras áreas. Por meio da varredura cíclica do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho, é possível obter informações sobre a taxa de transferência de elétrons, o coeficiente de difusão, o potencial redox e a quantidade de espécies adsorvidas na superfície eletródica. Na prática, a VC é executada ciclando o potencial do eletrodo de trabalho e registrando os valores de corrente resultantes, permitindo a caracterização qualitativa dos processos eletroquímicos envolvidos, incluindo a reversibilidade das reações redox^[17,18].

No contexto da caracterização de eletrodos modificados, a VC é frequentemente utilizada em conjunto com o par redox ferri/ferrocianeto $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ como sonda eletroquímica. Essa sonda é amplamente empregada para avaliar as propriedades de transferência de elétrons na interface eletrodo-solução, sendo os parâmetros extraídos do voltamograma — como a diferença de potencial de pico (ΔE_p) e a razão entre as correntes anódica e catódica (I_a/I_c) — indicativos da cinética de transferência eletrônica, da área ativa da superfície e do mecanismo de difusão predominante. O par ferri/ferrocianeto apresenta vantagens adicionais em relação a outros sistemas redox, pois é completamente solúvel e quimicamente estável em meio aquoso, dispensando o uso de solventes orgânicos e tornando-o compatível com amostras biológicas e ambientais^[19,20].

A DPV representa uma evolução das técnicas voltamétricas clássicas, sendo especialmente indicada para análises quantitativas de compostos eletroativos em baixas concentrações. Trata-se de uma técnica potenciostática na qual a forma de onda aplicada consiste em uma série de pulsos sobrepostos a uma linha de base crescente, sendo a corrente medida imediatamente antes e após cada pulso. Essa estratégia de medição diferencial minimiza a contribuição da corrente capacitiva de fundo, o que resulta em maior sensibilidade analítica em comparação com a voltametria cíclica convencional^[21].

De modo geral, a DPV apresenta melhor sensibilidade do que a VC e é capaz de determinar a concentração de pesticidas em níveis de 10^{-7} a 10^{-8} mol L⁻¹. Por sua vez, a VC é mais comumente empregada em etapas exploratórias, fornecendo informações essenciais sobre a reversibilidade do processo e os tipos de reações redox presentes no sistema. Por isso, não é incomum que ambas as técnicas sejam utilizadas de forma complementar no desenvolvimento de sensores^[22].

No que diz respeito à determinação do diuron, a DPV tem sido amplamente adotada como técnica de análise quantitativa. O efeito do pH sobre a resposta eletroquímica do diuron pode ser investigado variando-se o tampão de suporte e monitorando-se a dependência do potencial de pico de oxidação em função do pH, possibilitando a identificação das condições ótimas de detecção. Essa otimização é fundamental, uma vez que o pH do meio exerce influência direta sobre as características do pico voltamétrico do analito, determinando tanto a intensidade de corrente quanto a posição do potencial de oxidação, e, portanto, o desempenho

analítico do sensor desenvolvido^[23,24].

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver, caracterizar e avaliar o desempenho analítico de um sensor eletroquímico de pasta de carbono modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com nanopartículas de óxido de ferro (MWCNT/Fe₃O₄) para a detecção voltamétrica do herbicida diuron em amostras de água.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar o compósito MWCNT/Fe₃O₄ por meio das técnicas de análise termogravimétrica (TGA/DSC) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), confirmando a funcionalização superficial e a incorporação das nanopartículas magnéticas.
- Caracterizar eletroquimicamente os eletrodos modificados com MWCNT/Fe₃O₄ e MWCNT-OX utilizando voltametria cíclica com o par redox ferri/ferrocianeto e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), determinando a área eletroativa e os parâmetros cinéticos de transferência de elétrons.
- Otimizar as condições experimentais de detecção do diuron — incluindo o pH do eletrólito suporte — utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV) em tampão Britton-Robinson.
- Construir a curva analítica para a determinação do diuron e calcular os parâmetros de mérito analítico, incluindo os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), sensibilidade e faixas lineares de resposta.
- Avaliar a seletividade do sensor frente a possíveis interferentes presentes em matrizes ambientais, incluindo os herbicidas tidiazurona (TDZ), metribuzim (MTB) e trifluralin (TFL), o ácido acetilsalicílico (AAS) e os íons Na⁺ e Mg²⁺.
- Aplicar o sensor desenvolvido na determinação de diuron em amostra real de água de torneira, avaliando o efeito de matriz e a viabilidade de aplicação analítica do dispositivo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Todas as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura e todos os reagentes apresentam alta pureza, $\geq 90\%$. Cloreto de potássio (KCl), grafite em pó, ferrocianeto de potássio ($K_4[Fe(CN)_6]$), ferricianeto de potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$), MWCNTs, ácido sulfúrico (H_2SO_4), DRN, ácido nítrico (HNO_3), ácido acético, ácido bórico (H_3BO_3), hidróxido de amônio (NH_4OH), thidiazuron (TDZ), metribuzin (MTB), ácido acetilsalicílico (AAS). Todas as leituras foram feitas no potenciostato μ Autolab III/FRA2 (Methrom), a análise termogravimétrica foi realizada no Simultaneous Thermal Analyzer – STA 449 F3 Jupiter (Netzsch), as análises de espectroscopia na região do infravermelho (IV) foram realizadas utilizando um Espectrofotômetro Jasco FT/IR 4100.

Oxidação dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT)

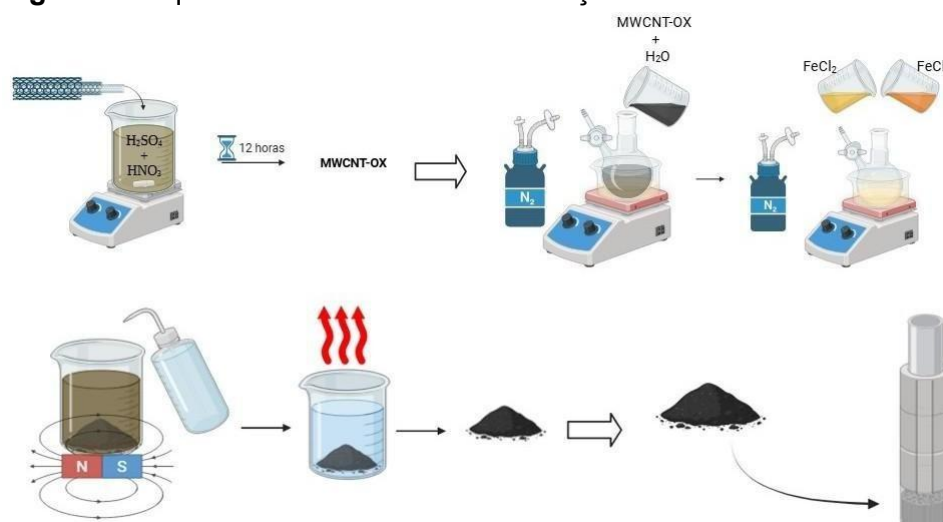
Para a etapa de oxidação, foram adicionados 300 mg de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) em um balão de fundo redondo contendo 200 mL de uma mistura ácida de $HNO_3:H_2SO_4$ (3:1, v/v). A suspensão foi mantida sob refluxo e agitação constante durante 4 h a $65\text{ }^\circ\text{C}$. Após a reação, o material foi lavado diversas vezes com água ultrapura até atingir pH próximo da neutralidade e, em seguida, seco em estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ ^[25].

Magnetização dos nanotubos oxidados (MWCNT-Ox/ Fe_3O_4)

Na etapa de magnetização, 300 mg de MWCNT oxidados foram dispersos em 50 mL de água ultrapura em banho ultrassônico por 30 min. Em paralelo, preparou-se uma solução contendo 180 mg (2,7 mmol) de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ e 50 mg (0,55 mmol) de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ dissolvidos em 16,7 mL de água ultrapura previamente desaerada. Essa solução foi adicionada à suspensão dos MWCNT sob aquecimento em banho de óleo a $70\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, 6,7 mL de solução de NH_4OH ($\sim 8\text{ mol L}^{-1}$) foram gotejados lentamente, mantendo-se a mistura sob atmosfera inerte de N_2 por 4 h.

O material resultante foi separado utilizando-se um campo magnético externo, lavado repetidamente com água destilada e etanol, e finalmente seco em estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h^[26]. Conforme mostrado na figura 2.

Figura 2. Esquema da síntese e funcionalização.



Fonte: Autor.

Preparo dos eletrodos

Quanto ao eletrodo modificado, variações foram implementadas na quantidade de agente modificador presente na pasta de carbono. Inicialmente, 130 mg de pó de grafite, 10 mg do MWCNT/Fe₃O₄ e 60 mg de óleo mineral foram precisamente pesados, conferindo à pasta uma composição com 65% de grafite, 5% de MWCNT/Fe₃O₄ e 30% de óleo mineral. Realizou-se as mesmas proporções para a fabricação de um eletrodo a base de MWCNT-OX, a fim de comparar ambos.

Utilizou-se o sistema redox K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆] (ferri/ferro) em uma concentração de 1 mmol/L, dissolvido em uma solução sonda contendo KCl (cloreto de potássio) a 0,5 mol/L para realizar a caracterização eletroquímica do eletrodo. Esse sistema foi adotado para a realização da análise por meio da técnica de voltametria cíclica com velocidades de varredura variando de 5 a 250 mV s⁻¹ com uma faixa de potencial indo de -0,2 a +0,6 V, em seguida foi realizada a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

Preparo do eletrólito

O eletrólito escolhido como base foi o tampão Britton-Robson (BR), o tampão BR 0,05 mol L⁻¹ foi preparado pela pesagem de 3,097 g de ácido bórico (H₃BO₃, MM = 61,83 g mol⁻¹, pureza 99,8%) e medição de 2,868 mL de ácido acético glacial (pureza 99,7%, densidade 1,049 g mL⁻¹) e 3,421 mL de ácido fosfórico (pureza 85%, densidade 1,685 g mL⁻¹). Os reagentes foram transferidos para um balão volumétrico de 1 L, o volume foi completado com água destilada até a marca de aferição e a

solução foi homogeneizada, resultando em uma concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ para cada ácido componente. O ajuste do pH foi realizado pela adição de volumes apropriados de solução de NaOH 1 mol L^{-1} , com monitoramento por pHâmetro calibrado, até atingir os valores desejados, no caso sendo uma faixa de 2 a 8.

Termogravimetria (TGA)

A caracterização termogravimétrica (TGA) foi realizada com o objetivo de verificar o êxito da síntese e da funcionalização superficial dos MWCNTs, permitindo avaliar as alterações na estabilidade térmica do material decorrentes das modificações químicas introduzidas.

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para identificar os grupos funcionais presentes na superfície dos MWCNTs antes e após a funcionalização com as nanopartículas de Fe_3O_4 , confirmando as modificações químicas introduzidas no material.

Estudo do eletrodo

O estudo de otimização do pH foi realizado usando a técnica DPV nos parâmetros conforme mostra a tabela 1, para determinar qual seria o melhor pH para a detecção do DRN em uma concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão BR $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ variando o pH de 2 a 8.

Tabela 1. Parâmetros da análise eletroquímica^[27].

Parâmetros	
Faixa de potencial (V)	0,3 a 1,3
Incremento de potencial – ΔE_s (mV)	4
Frequência – f (Hz)	10
Amplitude – a (mV)	75

Após encontrar o pH ideal, foi realizada a curva analítica variando a concentração, indo de $0,05$ a $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em BR $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida o estudo de interferentes foi realizado, sendo os interferentes o thidiazurom (TDZ), metribuzim

(MTB), trifluralina (TFL), ácido acetilsalicílico (AAS) e os íons sódio (Na^+) e magnésio (Mg^{2+}), todos na proporção 1:10 (v/v) com concentração do DRN fixa em $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e os interferentes TDZ, MTB e TFL nas concentrações $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e os interferentes AAS e $\text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$ nas concentrações de $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, ambos diluídos em tampão BR e usando DPV como método.

Por último, foi feito o estudo de recuperação usando DPV tendo água de torneira como amostra real diluída em tampão BR $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em proporção 1:10 (v/v) com concentrações de 10 a 30 umol L^{-1} . A água de torneira usada é do próprio Laboratório de Materiais Aplicados em Eletroquímica (LME) da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), Mato Grosso do Sul.

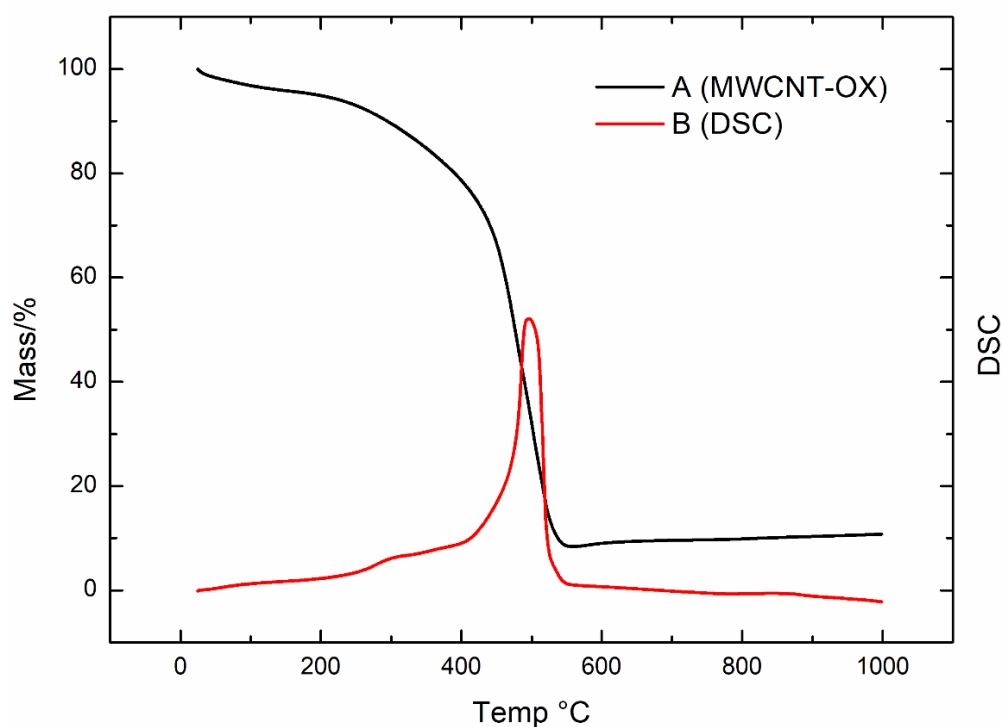
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do MWCNT-OX e MWCNT-COOH/Fe₃O₄

4.1.1 Análise termogravimétrica (TG/DSC)

O intuito de realizar a técnica TGD/DSC é para confirmar a presença dos grupos funcionais introduzidos pela oxidação ácida e avaliar a estabilidade térmica do material modificado, fornecendo evidências complementares às obtidas por FTIR. Realizou-se a caracterização tanto do MWCNT-OX mostrado na figura 3 quanto do MWCNT/Fe₃O₄ mostrado na figura 4.

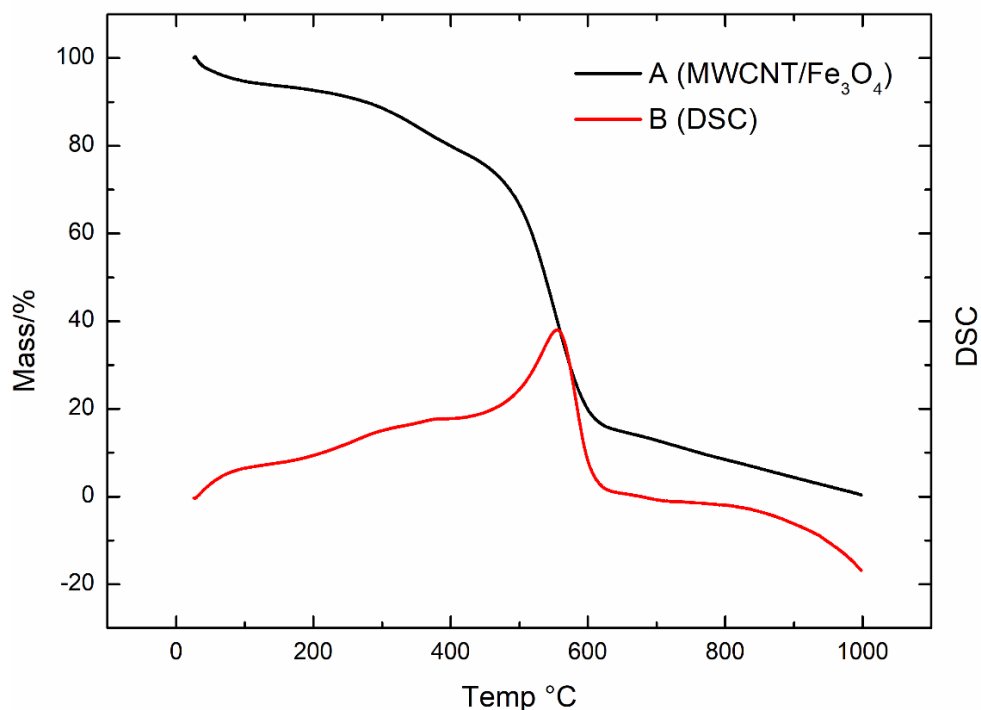
Figura 3. A) Curva Termogravimétrica da decomposição do MWCNT-O em atmosfera oxidante. B) Curva DSC do material.



Fonte: Autor.

O primeiro estágio de decomposição começa em 400°C e término em aproximadamente 550°C onde ocorre a perna de carbono amorfo e materiais menos ordenados. A curva DSC exibe apenas um único pico exotérmico no intervalo de 420°C a 550°C, indicando ausência de perdas de massa ocorrendo simultaneamente.

Figura 4. A) Curva Termogravimétrica da decomposição dos nanotubos de carbono com material magnético precipitado em atmosfera oxidante. B) Curva DSC do material em estudo.



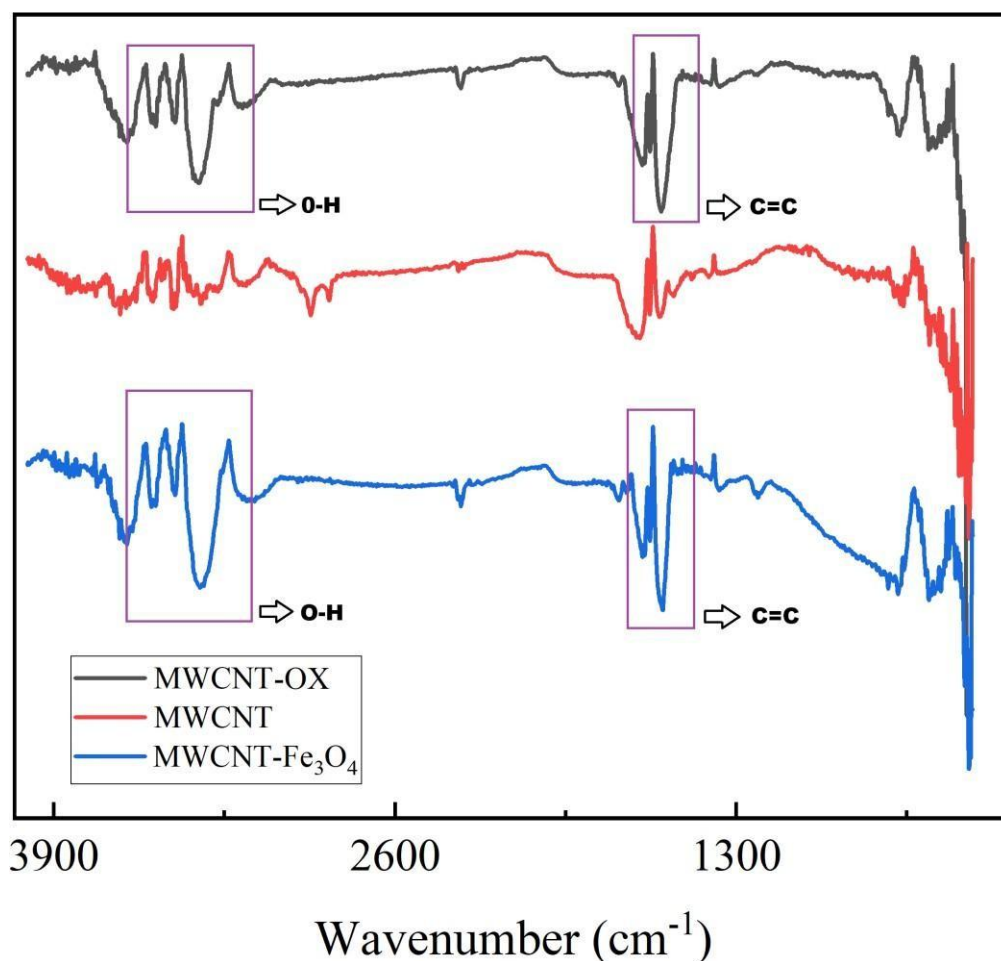
Fonte: Autor.

O primeiro estágio de decomposição do nanocompósito 460°C e término em aproximadamente 600°C, restando apenas os resíduos de óxido de ferro. A curva DSC exibe apenas um único pico exotérmico no intervalo de 480 a 600°C, indicando ausência de perdas de massa ocorrendo simultaneamente.

4.1.2 FTIR

A espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para confirmar as modificações químicas superficiais introduzidas nas diferentes etapas de preparação do compósito MWCNT/Fe₃O₄. A comparação entre os espectros dos três materiais — MWCNT puro, MWCNT oxidado (MWCNT-OX) e MWCNT/Fe₃O₄ permitiu acompanhar a evolução dos grupos funcionais ao longo do processo de síntese, conforme observado na figura 5.

Figura 5. FTIR das modificações feitas.



Fonte: Autor.

O espectro do MWCNT puro apresentou bandas de baixa intensidade na região de 3700–3200 cm⁻¹, atribuídas ao estiramento O–H de umidade adsorvida ou defeitos superficiais residuais, e uma banda discreta em ~1580 cm⁻¹, referente ao estiramento C=C do esqueleto grafítico.

Após o tratamento oxidativo com HNO₃:H₂SO₄ (3:1), o espectro do MWCNT-OX exibiu um aumento expressivo na intensidade das bandas na região de 3700–3200 cm⁻¹, atribuídas ao estiramento O–H de grupos hidroxila e carboxila introduzidos na superfície, bem como intensificação da banda de C=C em ~1580 cm⁻¹, o que pode estar associado à maior absorção decorrente das modificações estruturais promovidas pela oxidação ácida.

O espectro do compósito MWCNT/Fe₃O₄ apresentou comportamento semelhante ao do MWCNT-OX nas regiões de O–H e C=C, com manutenção dessas bandas, indicando a preservação dos grupos funcionais oxigenados após a

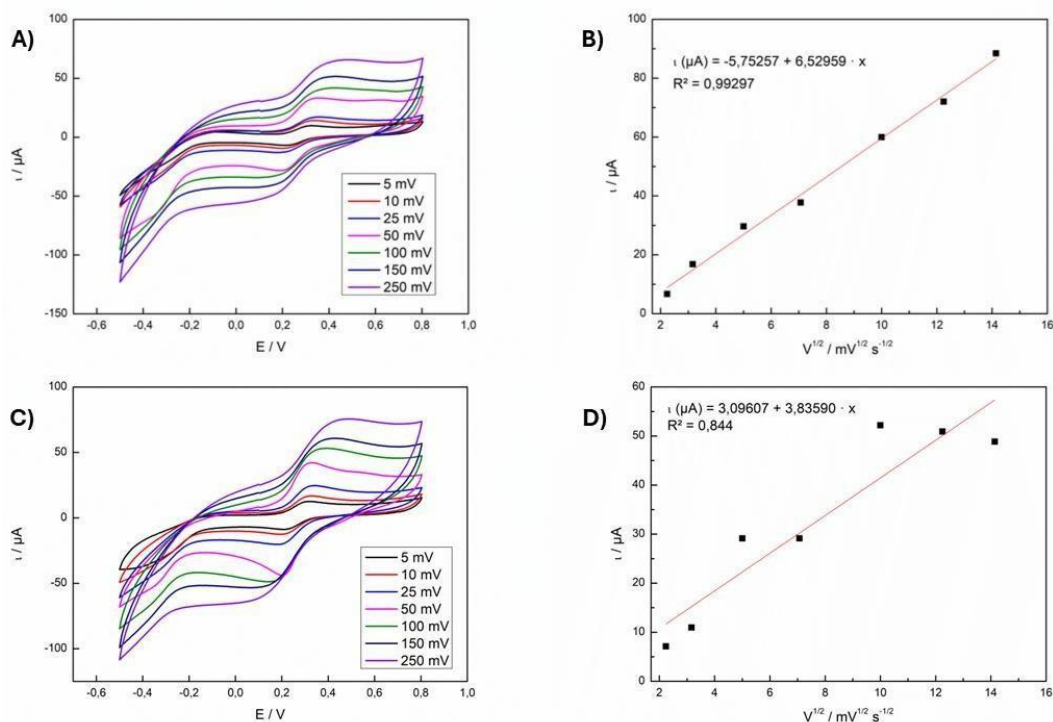
incorporação das nanopartículas. Adicionalmente, a região abaixo de 700 cm^{-1} do espectro do MWCNT/ Fe_3O_4 apresentou bandas características do estiramento Fe–O, atribuídas à presença do Fe_3O_4 , confirmando a formação bem-sucedida do compósito.

4.2 Caracterização eletroquímica

As propriedades eletroquímicas dos eletrodos foram avaliadas por meio das reações de transferência de carga do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, este foi escolhido porque já está estabelecido na literatura que a resposta eletroquímica para este par redox é muito sensível ao estado da superfície do eletrodos de carbonos, sabe-se que a reação de esfera externa do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, um processo de transferência simples de um elétron, apresenta comportamento fortemente influenciado pela natureza superficial do eletrodo, funcionando como uma espécie de sensor do estado desta superfície^[28,29].

O comportamento voltamétrico do sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ foi testado em diferentes velocidades de varredura de potencial. Deste modo, as voltametrias cíclicas foram realizadas com as velocidades de varredura de potencial entre 5 mV s^{-1} a 250 mV s^{-1} . Conforme observado na figura 6.

Figura 6. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $1,0\text{ mmol L}^{-1}$ em KCl $0,5\text{ mol/L}$. A - eletrodo a base de MWCNT/ Fe_3O_4 e C – eletrodo a base de MWCNT-OX. B e D - Corrente de pico anódico (I_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($V^{1/2}$).



Os voltamogramas cíclicos obtidos em solução de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ apresentaram pares de picos redox bem definidos, característicos de processo quasi-reversível de transferência de um elétron. Em ambos os casos, as correntes de pico anódica e catódica aumentaram proporcionalmente com o aumento da velocidade de varredura, comportamento típico de processos controlados por difusão.

A linearidade observada entre a corrente de pico anódica (I_{pa}) e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) confirmou que o processo eletroquímico é predominantemente controlado por difusão em ambos os eletrodos, em acordo com a equação de Randles-Ševčík^[30].

Para o eletrodo MWCNT/ Fe_3O_4 , a linearidade foi excelente ($R^2 = 0,993$), descrita pela equação $i(\mu\text{A}) = -5,75257 + 6,52959 \cdot v^{1/2}$, enquanto para o MWCNT-OX o coeficiente foi inferior ($R^2 = 0,844$), expresso por $i(\mu\text{A}) = 3,09607 + 3,83590 \cdot v^{1/2}$, sugerindo maior desvio do comportamento difusional ideal, possivelmente associado a contribuições de adsorção ou à maior heterogeneidade da superfície oxidada.

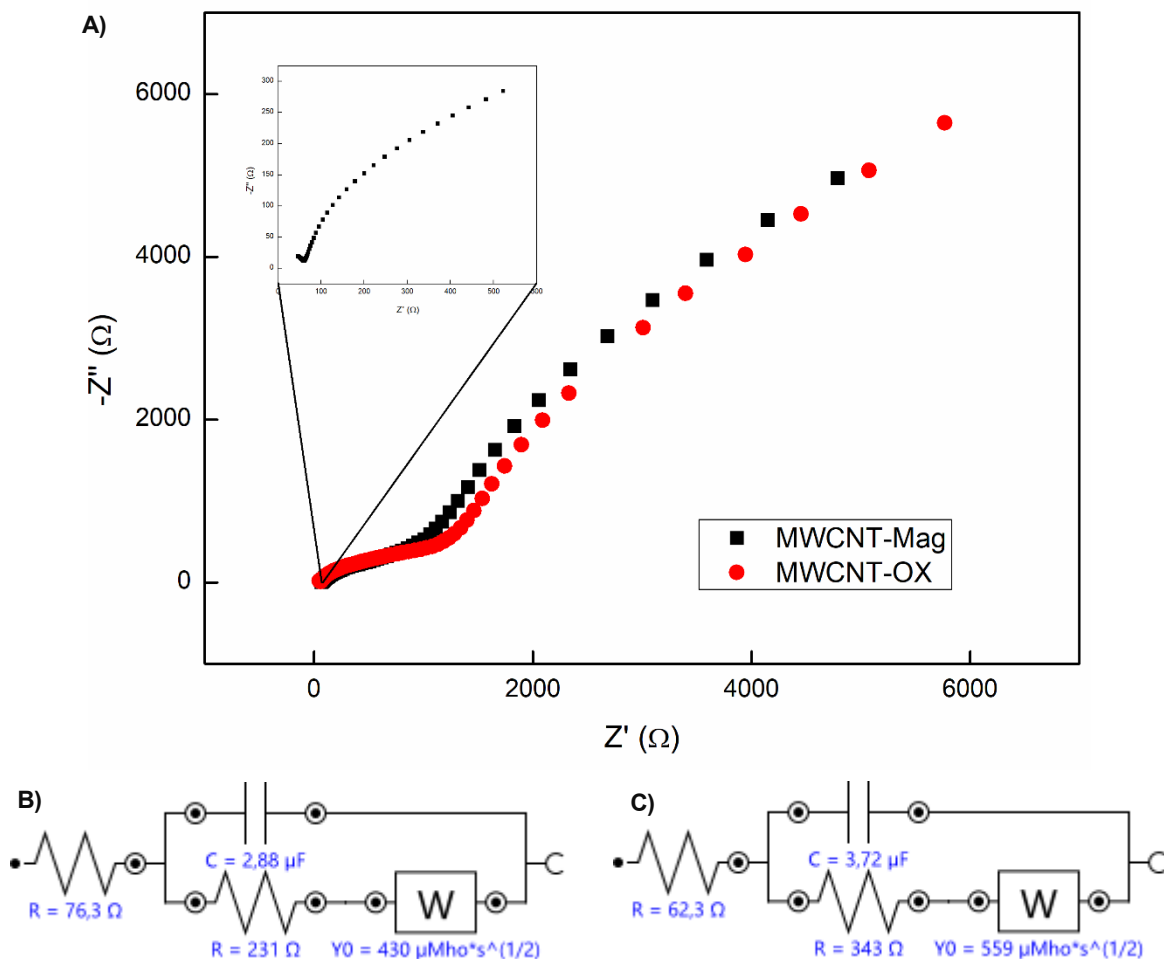
A quase-reversibilidade do processo foi confirmada pela razão entre as correntes de pico anódica e catódica (I_{pa}/I_{pc}) obtida a 50 mV s^{-1} . Para o eletrodo MWCNT/ Fe_3O_4 , a razão I_{pa}/I_{pc} foi de 0,99, valor próximo à unidade esperada para um processo reversível ideal, indicando alta simetria no processo de transferência de elétrons. Para o eletrodo MWCNT-OX, a razão I_{pa}/I_{pc} foi de 0,78, valor mais afastado da unidade, sugerindo maior assimetria no processo redox, possivelmente associada a fenômenos de adsorção ou à heterogeneidade da superfície gerada pelo tratamento oxidativo.

Comparando os dois eletrodos, o MWCNT-OX apresentou correntes de pico superiores às do MWCNT/ Fe_3O_4 ($I_{pa} = 26,40 \mu\text{A}$ e $9,79 \mu\text{A}$, respectivamente, a 50 mV s^{-1}), o que pode ser atribuído à maior densidade de grupos funcionais oxigenados na superfície do MWCNT-OX, que favorecem a interação eletrostática com o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$.

Por outro lado, o eletrodo MWCNT/ Fe_3O_4 apresentou maior regularidade no processo de transferência de elétrons, evidenciada pela razão I_{pa}/I_{pc} mais próxima da unidade e pelo melhor coeficiente de determinação da relação I_{pa} vs. $v^{1/2}$, sugerindo que a incorporação das nanopartículas de Fe_3O_4 promoveu uma superfície eletroativa mais homogênea e com cinética de transferência de elétrons mais estável.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi realizada em solução de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$) para caracterizar o comportamento interfacial dos eletrodos modificados, visto na figura 7.

Figura 7. **A)** Diagrama de Nyquist em $1 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, **B)** circuito equivalente MWCNT/ Fe_3O_4 , **C)** circuito equivalente MWCNT-OX.



Os diagramas de Nyquist obtidos para os eletrodos MWCNT/ Fe_3O_4 e MWCNT-OX apresentaram perfil predominantemente linear, característico de processo controlado por difusão (impedância de Warburg), sem a presença de semicírculo bem definido na região de altas frequências, o que indica ausência de resistência de transferência de carga (R_{ct}) significativa em ambos os eletrodos. Esse comportamento é consistente com os resultados obtidos por voltametria cíclica, que também evidenciaram controle difusional do processo redox. A ampliação da região de baixas impedâncias (inset) revela que os dois eletrodos apresentam valores de resistência ôhmica (R_s) similares e reduzidos, confirmando a boa condutividade elétrica dos materiais modificados. O eletrodo MWCNT/ Fe_3O_4 apresentou menores

valores de impedância total em relação ao MWCNT-OX, sugerindo que a incorporação das nanopartículas de Fe_3O_4 contribuiu para uma interface eletrodo/solução com menor resistência ao transporte de carga.

Os parâmetros obtidos pelo ajuste dos diagramas de Nyquist ao circuito equivalente de Randles revelaram comportamentos complementares entre os dois eletrodos, como mostrado na tabela 2. Ambos os eletrodos apresentaram circuito equivalente de Randles clássico, com elemento de Warburg bem definido, confirmando o controle difusional do processo redox em concordância com os resultados de voltametria cíclica. O menor valor de R_{ct} obtido para o MWCNT/ Fe_3O_4 (231 Ω) em relação ao MWCNT-OX (343 Ω) indica que a incorporação das nanopartículas de Fe_3O_4 promoveu uma interface eletrodo/solução com cinética de transferência de elétrons mais favorável. Por outro lado, a maior capacitância de dupla camada e a maior admitância de Warburg observadas para o MWCNT-OX são consistentes com sua maior área eletroativa, determinada a partir da equação de Randles-Ševčík.

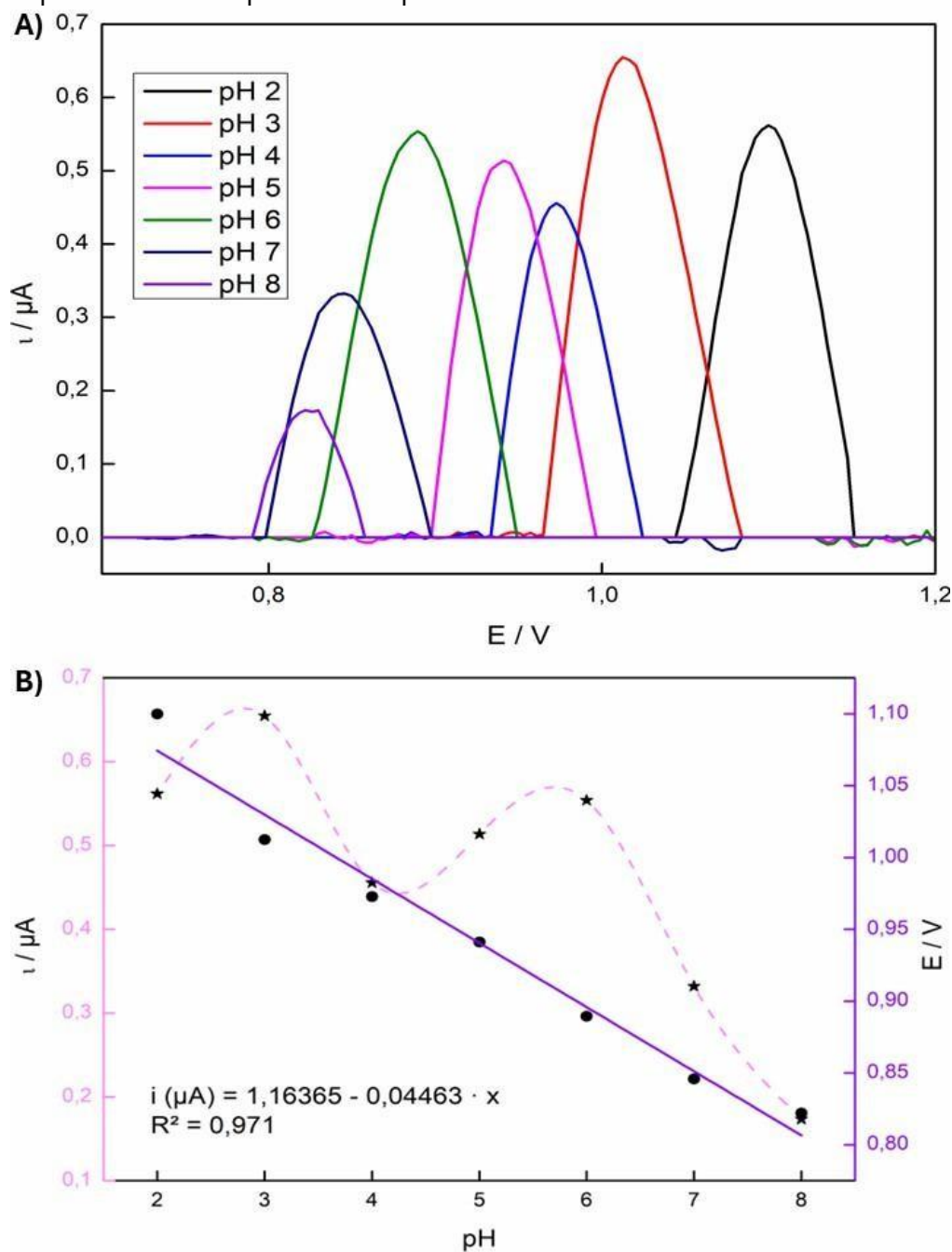
Tabela 2. Valores dos circuitos equivalentes.

Parâmetro	MWCNT/ Fe_3O_4	MWCNT-OX
R_s (Ω)	76,3	62,3
R_{ct} (Ω)	231	343
C (μF)	2,88	3,72
Warburg Y_0 ($\mu\text{Mho}\cdot\text{s}^{1/2}$)	430	559

4.3 Estudo de pH

O estudo foi conduzido somente com o eletrodo de MWCNT/ Fe_3O_4 , pois com ele foi possível observar melhores respostas na caracterização eletroquímica. Para o estudo de pH foi usada a técnica DPV, sendo essa uma das etapas mais importantes, pois é onde é possível determinar a melhor resposta para o analito, foi usada uma concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de DRN e o tampão BR $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. A faixa do estudo variou de 2 a 8, sendo pH 3 o com maior corrente de pico, logo o pH escolhido. Conforme pode ser visto na figura 8A, já na figura 8B é possível ver a variação linear do potencial de pico em função do pH (roxo) e o comportamento não linear dos valores de corrente de pico em função do pH (rosa) foram avaliados simultaneamente.

Figura 8. A) DPV em diferentes pH (2 a 8). **B)** Efeito do pH sobre a corrente de pico anódica e o potencial de pico do diuron.

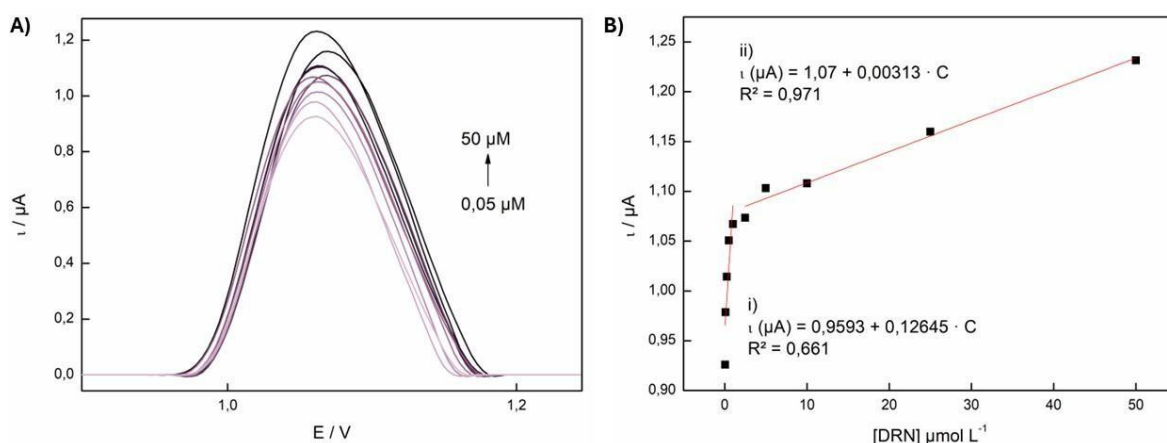


O diuron apresenta $pK_a = 13,18$, permanecendo em sua forma neutra em toda a faixa de pH investigada (2–8). Assim, o decréscimo da corrente de pico com o aumento do pH não está associado à ionização da molécula, mas sim à participação de prótons no mecanismo de oxidação eletroquímica do analito, o qual envolve a transferência de um elétron e um próton, com formação de espécies radicais diméricas.

4.4 Curva analítica

A curva analítica obtida para a detecção do DRN em tampão Britton-Robinson (0,05 mol L⁻¹, pH 3) apresentou dois intervalos lineares distintos, conforme observado na figura 9. O primeiro intervalo linear (i), na faixa de concentração de 0,05 a 1 µmol L⁻¹, foi descrito pela equação $i(\mu A) = 0,9593 + 0,12645 \cdot C$ ($R^2 = 0,661$), enquanto o segundo intervalo linear (ii), compreendendo concentrações de 1 a 50 µmol L⁻¹, apresentou melhor linearidade, descrito pela equação $i(\mu A) = 1,077 + 0,003313 \cdot C$ ($R^2 = 0,971$). A presença de dois intervalos lineares sugere a ocorrência de diferentes mecanismos de adsorção e transferência de carga na superfície do eletrodo em função da concentração do analito, comportamento frequentemente observado em eletrodos modificados com nanomateriais de carbono. Os voltamogramas de pulso diferencial (A) exibiram picos de oxidação bem definidos em aproximadamente 1,0 V, com aumento proporcional da corrente de pico em função da concentração de diuron na faixa de 0,05 a 50 µmol L⁻¹.

Figura 9. A) Detecção de variações de concentrações diferentes do DRN. **B)** Curva analítica em função da concentração do DRN.



O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram calculados com base nos parâmetros estatísticos da regressão linear, utilizando as expressões $LD = 3s/a$ e $LQ = 10s/a$, onde s corresponde ao desvio padrão do intercepto e a à sensibilidade analítica (coeficiente angular da curva analítica).

O eletrodo modificado apresentou duas faixas de resposta linear frente ao DRN. Na primeira faixa linear (0,05 a 1,0 µmol L⁻¹), descrita pela equação $i(\mu A) = 0,9593 + 0,12645 \cdot C$ ($R^2 = 0,661$), foram obtidos LD e LQ de 0,52 e 1,74 µmol L⁻¹, respectivamente. Na segunda faixa linear (1,0 a 50 µmol L⁻¹), descrita pela equação i

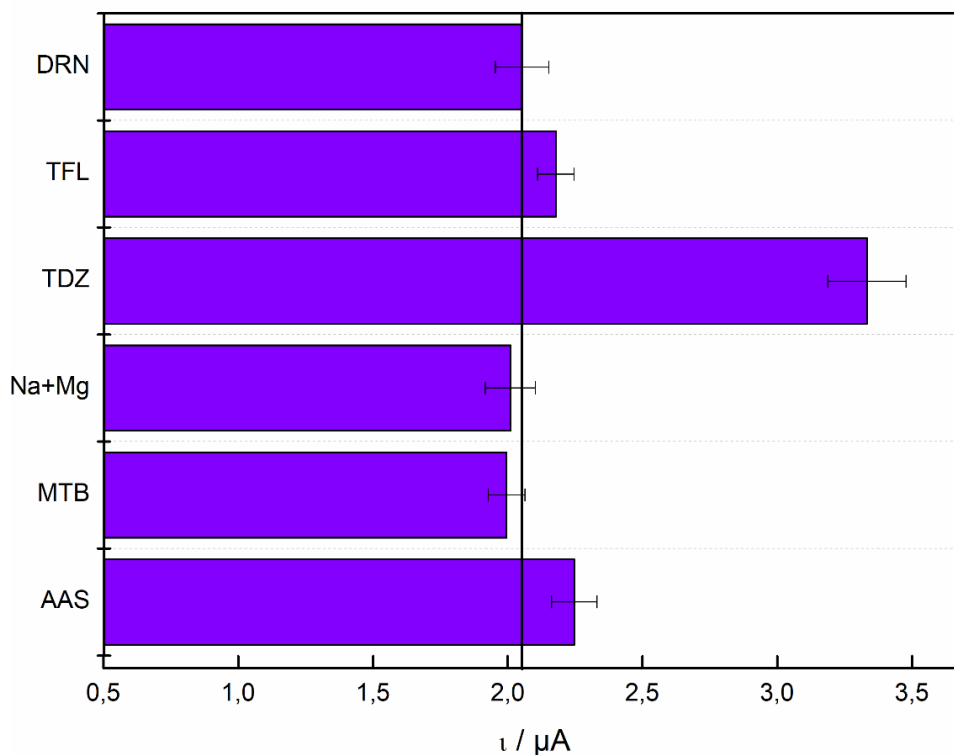
(μA) = $1,077 + 0,00313 \cdot C$ ($R^2 = 0,971$), os valores de LD e LQ foram de 5,85 e 19,50 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente.

4.5 Interferentes

A seletividade do sensor foi avaliada na presença de possíveis interferentes, na proporção 1:10, usando a técnica DPV e em meio de tampão BR pH 3, incluindo trifluralin (TFL), tidiazurona (TDZ), Na^+ e Mg^{2+} , metribuzim (MTB) e ácido acetilsalicílico (AAS). As medidas foram realizadas em triplicata.

A maioria dos interferentes avaliados não provocou variação significativa no sinal analítico do diuron, com correntes médias próximas à do diuron puro (1,80 μA), sendo 2,13 μA para TFL, 2,05 μA para Na^+ e Mg^{2+} , 2,03 μA para MTB e 2,24 μA para AAS. A tidiazurona (TDZ) foi o interferente que apresentou maior influência sobre o sinal analítico, com corrente média de 3,36 μA , valor consideravelmente superior ao obtido para o diuron puro, indicando interferência significativa nas condições avaliadas.

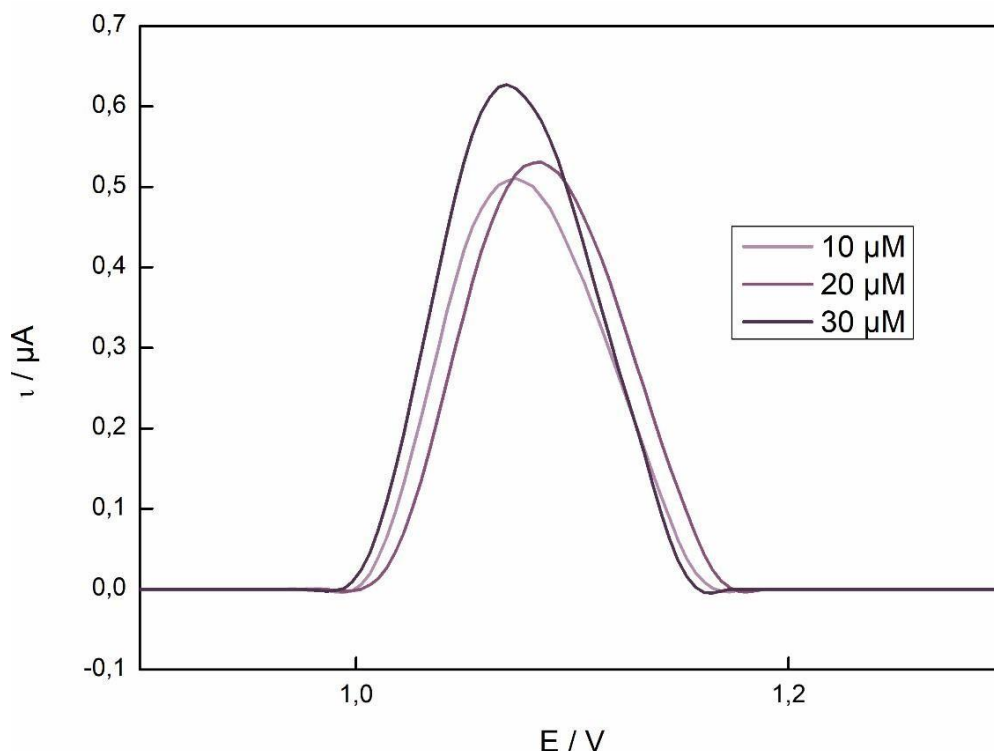
Figura 10. Resposta do sensor eletroquímico baseado em MWCNT- Fe_3O_4 na presença de possíveis interferentes. Eletrólito suporte: tampão Britton-Robinson 0,05 mol L^{-1} , pH 3.



4.6 Aplicação em amostra real

A aplicabilidade do sensor foi avaliada em amostras de água de torneira fortificadas com diuron nas concentrações de 10, 20 e 30 $\mu\text{mol L}^{-1}$, em tampão BR pH 3, usando a técnica DPV. A amostra não fortificada não apresentou sinal detectável de diuron. As correntes de pico obtidas foram de 0,511, 0,531 e 0,627 μA para as concentrações de 10, 20 e 30 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente, como é possível observar na figura 11. Observou-se efeito de matriz, com supressão do sinal analítico em relação à curva analítica obtida em solução padrão, o que limitou o cálculo direto da recuperação.

Figura 11. DPV obtida da adição de 10, 20 e 30 μM DRN em pH 3 e BR 0,05 mol L^{-1} .



Como essas correntes situam-se numericamente abaixo do coeficiente linear estabelecido para a segunda faixa da curva padrão (1,077 μA), a quantificação direta e o consequente cálculo matemático da porcentagem de recuperação restaram inviabilizados pelos métodos analíticos convencionais.

Esse comportamento infere a ocorrência de um severo efeito de matriz com supressão do sinal analítico na superfície do sensor. Sugere-se que constituintes intrínsecos à água de abastecimento público, tais como sais minerais dissolvidos, agentes de cloração residuais ou traços de matéria orgânica atuam bloqueando os

sítios eletroativos do compósito MWCNT/Fe₃O₄ ou competindo diretamente pela interface do eletrodo de pasta de carbono, diminuindo a eficiência da transferência de carga durante o processo de oxidação do diuron.

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho demonstrou, de forma satisfatória, o desenvolvimento e a aplicação de um sensor eletroquímico baseado em eletrodo de pasta de carbono modificado com o nanocompósito MWCNT/Fe₃O₄ para a detecção do herbicida diuron. A caracterização eletroquímica demonstrou que o eletrodo MWCNT/Fe₃O₄ apresenta desempenho superior ao MWCNT-OX em termos de regularidade do processo redox ($I_{pa}/I_{pc} = 0,99$; $R^2 = 0,993$) e menor resistência de transferência de carga ($R_{ct} = 231 \, \Omega$ frente a $343 \, \Omega$ do MWCNT-OX), confirmando que a incorporação das nanopartículas magnéticas promoveu uma interface eletroativa mais homogênea e cineticamente favorável.

As análises por DPV mostraram que pH 3 é a condição ótima para a detecção do DRN, em função da participação de prótons no mecanismo de oxidação eletroquímica do analito. A curva analítica apresentou dois intervalos lineares, com LD de $0,52 \, \mu\text{mol L}^{-1}$ na faixa de menor concentração ($0,05\text{--}1,0 \, \mu\text{mol L}^{-1}$), demonstrando capacidade de detecção em concentrações bastante baixas. O estudo de interferentes indicou que a maioria das espécies avaliadas não interferiu significativamente na resposta do sensor, com exceção da tidiazurona (TDZ), cujo perfil eletroquímico semelhante ao do diuron resultou em sobreposição de sinal, sugerindo a necessidade de etapas de separação prévia em amostras onde esse composto esteja presente.

A aplicação em amostra real de água de torneira confirmou a viabilidade do sensor em matrizes ambientais, embora o efeito de matriz observado indique que estratégias complementares, como o método de adição de padrão ou o uso de curvas de calibração preparadas na própria matriz, devem ser adotadas para garantir maior exatidão nos resultados quantitativos. Em conjunto, os resultados obtidos evidenciam que o sensor MWCNT/Fe₃O₄ constitui uma alternativa analítica sensível, de simples preparo e com potencial para o monitoramento ambiental do diuron em águas, representando uma contribuição relevante no campo dos sensores eletroquímicos aplicados à análise de agrotóxicos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HRAC-BR. Mecanismos de Ação. Disponível em: <https://www.hrac-br.org/mecanismosdeacao>. Acesso em: 3 jul. 2024.
- [2] HRAC-BR. Mecanismo de ação dos herbicidas inibidores da ACCase. Disponível em: <https://www.hrac-br.org/post/mecanismo-de-a%C3%A7%C3%A3o-dos-herbicidas-inibidores-da-accase>. Acesso em: 3 jul. 2024.
- [3] MATO GROSSO DO SUL. Semagro Agência Estadual de Defesa Sanitária Animal e Vegetal (ed.). AGROTÓXICOS. In: Agrotóxicos. [S.l.], 2021. Disponível em: <https://www.iagro.ms.gov.br/agrotoxicos-2/>. Acesso em: 04 de julho de 2024.
- [4] AMARAL, E. M. F. *et al.* Sensores Eletroquímicos e Biossensores: Seus Princípios Básicos de Funcionamento e Algumas Aplicações. **Revista Virtual de Química**, v. 15, n. 3, p. 519–535, 2023. DOI: 10.21577/1984-6835.20220112.
- [5] MOUSAZADEH, M. *et al.* Advanced chemically modified electrodes and platforms in food analysis and monitoring. **Food Chemistry**, 2024. DOI: 10.1016/S0308-8146(24)02198-8. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814624021988>
- [6] ScienceDirect Topics. Modified Electrodes — overview. **Encyclopedia of Analytical Science**, 2nd ed. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/modified-electrodes>
- [7] Chemically Modified Electrodes. **ScienceDirect**, 2008. DOI: 10.1016/B978-044451958-0.50021-5. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780444519580500215>
- [8] Electrode modification in drug analysis. **Bentham Science**. Disponível em: <https://www.eurekaselect.com/article/97035>
- [9] Advanced Electrode Materials Dedicated for Electroanalysis. **NCBI/PMC**, 2024. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC11313508/>
- [10] Herrero-Latorre, C.; Barciela-García, J.; García-Martin, S.; Pena-Creciente, R.M.; Otárola-Jimenez, J.; Anal. Chim. Acta 2015, 892, 10.
- [11] Singh M.; Ph D. S.S.; Ph D. S.P.S.; Patel s.S. Trends Environ. Anal. Chem. 2020, 27, e00092.
- [12] Fayazi M.; Taher M.A.; Afzali D.; Mostafavi A.; Ghanei-Motlagh M. Mater. Sci. Eng. C. 2016, 60, 365.

- [13] SIMON, D., HELLIWELL S., and ROBARDS K.; Analytical chemistry of chlorpyrifos and diuron in aquatic ecosystems, *Analytica Chimica Acta*, v. 360, n. 1–3, p. 1-16, 1998.
- [14] GIACOMAZZI, S. and COCHET N.; Environmental impact of diuron transformation: a review, *Chemosphere*, v. 56, n. 11, p. 1021-1032, 2004.
- [15] CRAPNELL, R. D.; BANKS, C. E. Electroanalytical Overview: the Measurement of Diuron. **ACS Measurement Science Au**, v. 5, n. 5, p. 581–594, 2025. DOI: 10.1021/acsmeasuresciau.5c00109. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC12532066/>
- [16] ScienceDirect Topics. Diuron — overview. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/diuron>
- [17] ELGRISHI, N.; ROUNTREE, K. J.; McCARTHY, B. D.; ROUNTREE, E. S.; EISENHART, T. T.; DEMPSEY, J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, n. 2, p. 197–206, 2018. DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00361. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jchemed.7b00361>
- [18] YAMADA, H. *et al.* Cyclic Voltammetry Part 1: Fundamentals. **Electrochemistry**, v. 90, n. 10, p. 102005, 2022. DOI: 10.5796/electrochemistry.22-66082. Disponível em: https://www.jstage.jst.go.jp/article/electrochemistry/90/10/90_22-66082/
- [19] KOÇ, Y. *et al.* Investigation of electrochemical behavior of potassium ferricyanide/ferrocyanide redox probes on screen printed carbon electrode through cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 45, 2021. DOI: 10.3906/kim-2105-55. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC10734727/>
- [20] Electrochemical Investigation of the Ferri/Ferrocyanide Redox Couple on EDTA-Carbon Paste Electrodes. **Science Journal of Analytical Chemistry**, v. 14, n. 1, 2026. DOI: 10.11648/j.sjac.20261401.11. Disponível em: <https://www.sciencepublishinggroup.com/article/10.11648/j.sjac.20261401.11>
- [21] SCHOLZ, F. Voltammetric techniques of analysis: the essentials. **ChemTexts**, v. 1, n. 4, 2015. DOI: 10.1007/s40828-015-0016-y. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40828-015-0016-y>
- [22] BRETT, C. M. A. Differential Pulse and Square Wave Voltammetry for Bioanalysis. In: **Electrochemical Methods in Life Sciences**. Springer, 2021. DOI: 10.1007/978-3-

030-82381-8_14. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-82381-8_14

[23] LI, X. *et al.* Electrochemical Determination of Hazardous Herbicide Diuron Using MWCNTs-CS@NGQDs Composite-Modified Glassy Carbon Electrodes. **Biosensors**, v. 13, n. 8, p. 808, 2023. DOI: 10.3390/bios13080808. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/37622893/>

[24] SVANCARA, I. *et al.* Voltammetric Determination of the Herbicide Linuron Using a Tricresyl Phosphate-Based Carbon Paste Electrode. **Sensors**, v. 12, 2012. DOI: 10.3390/s120100478. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3279205/>

[25] Zhou, Y. *et al.* *Sulfonitric Treatment of Multiwalled Carbon Nanotubes and Their Dispersibility in Water*. *Nanomaterials*, 2019, 9(1), 60. DOI: 10.3390/nano9010060 — [PMC6317179](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/3279205/)

[26] SWAMI, M. B.; NAGARGOJE, G. R.; MATHAPATI, S. R.; BONDGE, A. S.; JADHAV, A. H.; PANCHGALLE, S. V.; MORE, V. S. A magnetically recoverable and highly effectual Fe₃O₄ encapsulated MWCNTs nano-composite for synthesis of 1,8-dioxo-octahydroxanthene derivatives. *Journal of Applied Organometallic Chemistry*, v. 3, n. 3, p. 184-198, 2023. DOI: 10.22034/jaoc.2023.404091.1085.

[27] WONG, Ademar; FOGUEL, Marcos Vinicius; KHAN, Sabir; OLIVEIRA, Fernanda Midori de; TARLEY, César Ricardo Teixeira; SOTOMAYOR, Maria D.P.T. Development of an electrochemical sensor modified with MWCNT-COOH and MIP for detection of diuron. **Electrochimica Acta**, v. 182, p. 122-130, nov. 2015. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.09.054.

[28] CHEN, Piehong; FRYLING, Mark A.; McCREERY, Richard L. Electron transfer kinetics at modified carbon electrode surfaces: the role of specific surface sites. **Analytical Chemistry**, v. 67, n. 18, p. 3115–3122, 1995. DOI: 10.1021/ac00114a004.

[29] McCREERY, Richard L. Control of electron transfer kinetics at glassy carbon electrodes by specific surface modification. **Analytical Chemistry**, v. 68, n. 22, p. 3958–3965, 1996. DOI: 10.1021/ac960492r.

[30] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.