

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 19/11/2024.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT)

Henry Seitiro Kavazoi

**ESPECTROELETROQUÍMICA COMBINANDO ESPALHAMENTO RAMAN E
VOLTAMETRIA PARA OTIMIZAR A DETECÇÃO DOS PESTICIDAS
PARAQUATE E DIQUATE**

PRESIDENTE PRUDENTE – SP

2023

Henry Seitiro Kavazoi

Espectroeletroquímica combinando espalhamento Raman e voltametria para otimizar a detecção dos pesticidas paraquate e diquate

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação da Profa. Dra. Priscila Aléssio Constantino e a coorientação da Dra. Cibely da Silva Martin

Presidente Prudente – SP

2023

K21e

Kavazoi, Henry Seitiro

Espectroeletroquímica combinando espalhamento Raman e voltametria para otimizar a detecção dos pesticidas paraquate e diquate / Henry Seitiro Kavazoi. -- Presidente Prudente, 2023
66 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente

Orientadora: Priscila Aléssio Constantino

Coorientadora: Cibely da Silva Martin

1. Modificação de superfície. 2. Pesticida. 3. Sensor eletroquímico.
I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE HENRY SEITIRO KAVAZOI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 19 dias do mês de maio do ano de 2023, às 09:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de HENRY SEITIRO KAVAZOI, intitulada **"ESPECTROELETROQUÍMICA COMBINANDO ESPALHAMENTO RAMAN E VOLTAMETRIA PARA OTIMIZAR A DETECÇÃO DOS PESTICIDAS PARAQUATE E DIQUATE"**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Profa. Dra. PRISCILA ALESSIO CONSTANTINO (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / UNESP/Câmpus de Presidente Prudente, Prof. Dr. HENRIQUE DE SANTANA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA, Prof^a. Dr^a. MARYSTELA FERREIRA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física, Química e Matemática / Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) - Sorocaba. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: **APROVADO** . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Profa. Dra. PRISCILA ALESSIO CONSTANTINO

Agradecimentos

À minha mãe e ao meu pai que não pouparam esforços para que eu pudesse desenvolver o meu mestrado com o mínimo de preocupações.

Aos meus irmãos, Koiti e Keniti, que me tranquilizam por cuidarem dos meus pais enquanto eu estou longe de “casa”.

A toda a minha família, amigas e amigos, companheiros da BSGI e mestre de vida, Dr. Daisaku Ikeda.

À Pri, pela orientação, pela confiança em desenvolver uma nova metodologia, pelas risadas e parcerias no truco... e muito mais, mas principalmente, por acreditar em mim quando eu mesmo não acreditei, e fazer eu enxergar a defesa do mestrado de uma outra perspectiva... VAMOS VIRAR MESTRE.

À Cibs, pela coorientação, por me ensinar muito do que sei sobre o lab e a pesquisa, pelos diálogos, e por estar disponível sempre que precisei desabafar.

Aos amigos que o grupo NOIX me proporcionou. Começando pelo Msinho, que me apresentou o grupo em 2017, e agora está retornando para fazer o doc. Agradeço imensamente à Gília... não há palavras, com ela posso contar! Agradeço ao Marcelo, não só por me ajudar com a parte experimental do lab, mas pela confiança e amizade que desenvolvemos. Agradeço ao Luis, o parceiro de quarto dos congressos. Agradeço ao Diego, o gerente. Agradeço ao Wally e ao Leo, os mais novos profs universitários. Agradeço ao Msão, o braço direito da Pri. Agradeço à Celis, sua ajuda foi fundamental.

Ao prof Casé, por ser uma inspiração e fazer eu refletir sobre o meu propósito.

Aos demais integrantes do grupo NOIX... são muitos em 2023...

À Aressa, por tudo que vivenciamos, dos choros de tristeza aos choros de alegria.

Ao Msinho novamente, por fazer do apto 204 um lar.

A todos com quem dividi o apto 204 e mantenho a amizade... Araújo, Dani, Carol, Kakozi e Yan.

Aos amigos do vôlei de sábado.

À minha psicóloga.

Às secretárias do DFQB e da POSMAT.

Aos cidadãos que contribuem com o pagamento de impostos, pois assim, as agências de fomento, CAPES, FAPESP e CNPq, conseguem pagar os bolsistas (eu) e manter os laboratórios de pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

O presente trabalho foi realizado com financiamento de bolsa de estudos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES-PROEX), processo nº 88887.608581/2021-00.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processos nº 2021/14235-6 e nº 2018/22214-6.

"As opiniões, hipóteses e conclusões ou recomendações expressas neste material são de responsabilidade do autor e não necessariamente refletem a visão da FAPESP".

“O inverno nunca falha em se tornar primavera”

Nichiren Daishonin

KAVAZOI, Henry S. **Espectroeletróquímica combinando espalhamento Raman e voltametria para otimizar a detecção dos pesticidas paraquate e diquate**. 2023. 66f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2023.

RESUMO

Poluentes emergentes, incluindo pesticidas, têm sido um problema crescente para a saúde humana e ambiental. Com base nisso, o desenvolvimento e otimização de sensores é uma abordagem essencial para o controle desses poluentes. Nesta pesquisa, eletrodos impressos de carbono (SPCE) modificados com três ftalocianinas metálicas tetrasulfonadas (FeTsPc, CuTsPc ou NiTsPc) foram avaliados para a detecção voltamétrica de paraquate (PQ) e diquate (DQ). Medidas de absorção no UV-Vis e espectroscopia Raman acoplada ao microscópio óptico foram utilizadas para comprovar que o centro metálico influencia diretamente na agregação das MTsPc nas superfícies dos eletrodos. O FeTsPc/SPCE apresentou a melhor resposta voltamétrica para detecção de PQ tanto em água ultrapura quanto em água de rio, sendo aplicado em medidas de sensoriamento. Na voltametria de pulso diferencial (DPV), obteve-se um intervalo linear de resposta de 6,0 – 60 $\mu\text{mol/L}$, com limite de detecção (LOD) de 0,97 $\mu\text{mol/L}$ na amostra padrão e recuperação de 103,3% na amostra de rio. O FeTsPc/SPCE também apresentou a melhor resposta voltamétrica para a detecção de DQ, com um LOD de 4,11 $\mu\text{mol/L}$ na amostra padrão através de medidas de DPV. Assim, para as análises espectroeletróquímicas optou-se pela modificação dos eletrodos com a FeTsPc. A combinação do espalhamento Raman com a voltametria possibilitou a detecção e a distinção do PQ e do DQ na mistura equimolar destes herbicidas, tanto para o SPCE não modificado quanto para o FeTsPc/SPCE, o que não havia sido possível utilizando apenas a voltametria cíclica.

Palavras-chave: modificação de superfície, pesticida, sensor eletroquímico

ABSTRACT

Emerging pollutants, including pesticides, have been an increasing human and environmental health problem. Based on this, developing and optimizing sensors is an essential approach to monitoring and controlling emerging pollutants. In this research, screen-printed carbon electrodes (SPCE) modified with three tetrasulfonated metallic phthalocyanines (FeTsPc, CuTsPc, or NiTsPc) were evaluated for voltammetric detection of paraquat (PQ) and diquat (DQ). UV-Vis absorption and Raman spectroscopy coupled with optical microscopy measurements were used to prove that the metal center directly influences the aggregation of MTsPc on the electrode surfaces. The FeTsPc/SPCE showed a better voltammetry response for PQ detection in both ultrapure and river water, being applied in sensing measurements. The differential pulse voltammetry (DPV) analysis showed a linear range of 6,0 – 60 $\mu\text{mol/L}$ with a limit of detection (LOD) of 0,97 $\mu\text{mol/L}$ in the standard sample and recovery of 103,3% in the river sample. The FeTsPc/SPCE also exhibited the best voltammetric response for the detection of DQ, with a LOD of 4,11 $\mu\text{mol/L}$ in the standard sample through DPV measurements. Therefore, for spectroelectrochemical analyses, we chose to modify the electrodes with FeTsPc. The combination of Raman scattering with voltammetry allowed the detection and distinction of PQ and DQ in the mixture, for both unmodified SPCE and FeTsPc/SPCE, which had not been possible using only cyclic voltammetry.

Keywords: surface modification, pesticide, electrochemical sensor

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estruturas moleculares dos herbicidas (A) paraquate e (B) diquate. Imagens criadas com o programa ChemSketch Freeware.....	14
Figura 2 - Estrutura molecular da ftalocianina tetrasulfonada de ferro. O centro metálico (ferro) pode ser substituído por outros metais de transição. Imagens criadas com o programa ChemSketch Freeware.	15
Figura 3 - Forma de aplicação do potencial para cada tipo de voltametria.....	17
Figura 4 - Diagrama de Jablonski para os espalhamentos Raman e Rayleigh.	18
Figura 5 – Eletrodo impresso de carbono (SPCE, Dropsens 110).....	20
Figura 6 – Esquema para as medidas espectroeletroquímicas.....	22
Figura 7 - Voltamogramas cíclicos do SPCE não modificado e modificado com (A) FeTsPc, (B) NiTsPc e (C) CuTsPc em KCl 0,1 mol/L. (D) Voltamogramas cíclicos de todos os eletrodos modificados na mesma escala de corrente e potencial. $v = 50 \text{ mV/s}$	23
Figura 8 - Voltamogramas cíclicos para o SPCE não modificado e modificado com FeTsPc, NiTsPc e CuTsPc em 10 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a 50 mV/s.	24
Figura 9 – Voltamogramas cíclicos em $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 10 mmol/L a diferentes velocidades de varredura (5 a 300 mV/s), e corrente de pico de oxidação (I_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o SPCE modificado com (A) FeTsPc, (B) NiTsPc e (C) CuTsPc.	26
Figura 10 – (A) Ângulo de fase versus frequência, (B) Diagrama de Nyquist (espectros de impedância eletroquímica plano complexo) para o SPCE não modificado e modificado com FeTsPc, NiTsPc e CuTsPc em $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 0,01 mol/L em OCP; Ampliação do diagrama de Nyquist nas regiões de alta frequência. As linhas indicam o ajuste teórico do circuito equivalente. Circuitos elétricos equivalentes usados para ajustar os espectros de impedância para o (C) SPCE não modificado e (D) SPCE modificado.....	28
Figura 11 - Espectros de absorção no UV-vis para soluções aquosas de CuTsPc (azul), NiTsPc (verde) e FeTsPc (vermelho) a $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$	30
Figura 12 - Imagens ópticas obtidas em microscópio óptico com ampliação de 500x para SPCE, FeTsPc/SPCE, CuTsPc/SPCE e NiTsPc/SPCE.....	30

Figura 13 - (A) Espectros Raman para o SPCE não modificado; CuTsPc, NiTsPc e FeTsPc em pó e filmes cast sobre o SPCE. (B) Mapeamento Raman para o CuTsPc/SPCE, NiTsPc/SPCE e FeTsPc/SPCE. Linha de laser em 633 nm. Todos os espectros estão plotados com a intensidade normalizada.	31
Figura 14 - (A) Espectros Raman e (B) razão entre as áreas das bandas ($A_{\text{respiração da Pc}}/A_{\text{C-H fora do plano}}$) para CuTsPc, NiTsPc e FeTsPc como pós e como filmes cast sobre o SPCE. Linha de laser em 633 nm. Todos os espectros estão plotados com a intensidade normalizada. (C) Representação esquemática para FeTsPc, CuTsPc e NiTsPc (monômero e agregado) em filmes cast.	33
Figura 15 - (A) Voltamogramas cíclicos para o SPCE não modificado em KCl 0,1 mol/L na ausência e na presença de PQ 10^{-4} mol/L. Voltamogramas cíclicos para os SPCE modificados com (B) FeTsPc, (C) NiTsPc e (D) CuTsPc, em KCl 0,1 mol/L na presença de PQ 10^{-4} mol/L. $v = 50$ mV/s.	35
Figura 16 - (A) Voltamogramas cíclicos do FeTsPc/SPCE em PQ $1,6 \times 10^{-4}$ mol/L de 5 a 300 mV/s. (B) Comparação entre os voltamogramas cíclicos do FeTsPc/SPCE em PQ $1,6 \times 10^{-4}$ mol/L obtido diretamente a 50 mV/s e após sucessivos ciclos de potencial em diferentes velocidades de varredura. (C) Dependência da corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura e da (D) velocidade de varredura (de 5 a 25 mV/s).	36
Figura 17 - (A) Voltamogramas cíclicos para o SPCE não modificado e modificado com (B) FeTsPc, (C) NiTsPc e (D) CuTsPc, em KCl 0,1 mol/L + PQ 10^{-4} mol/L preparado em água ultrapura e água de rio. $v = 50$ mV/s.	37
Figura 18 - Voltamogramas cíclicos do FeTsPc/SPCE em solução padrão de PQ de 2 a 160 $\mu\text{mol/L}$ em (A) água ultrapura e (B) água de rio. $v = 50$ mV/s. O gráfico da variação da I_{pa} com a concentração crescente de PQ obtido por voltametria cíclica foi realizado para (C) água ultrapura e (D) água de rio. (Curvas de calibração e adição de padrão, respectivamente).....	38
Figura 19 - DPV do FeTsPc/SPCE em solução padrão de PQ de 2 a 160 $\mu\text{mol/L}$ em (A) água ultrapura e (B) água de rio. $v = 25$ mV/s. O gráfico da variação de I_{pa} com a concentração crescente de PQ obtido por DPV foi realizado para (C) água ultrapura e (D) água de rio. (Curvas de calibração e adição padrão, respectivamente).....	39
Figura 20 - (A) Voltamogramas cíclicos para o SPCE não modificado em KCl 0,1 mol/L na ausência e na presença de DQ 10^{-4} mol/L. Voltamogramas cíclicos para os SPCE modificados	

com (B) FeTsPc, (C) NiTsPc e (D) CuTsPc, em KCl 0,1 mol/L na presença de DQ 10^{-4} mol/L. $v = 50$ mV/s.	41
Figura 21 – (A) DPV do FeTsPc/SPCE em solução padrão de DQ de 2 a 160 μ mol/L em água ultrapura. $v = 25$ mV/s. (B) Gráfico da variação de I_{pa} com a concentração crescente de DQ em água ultrapura.	42
Figura 22 - Voltamogramas cíclicos para (A) SPCE não modificado e modificado com (B) FeTsPc, (C) NiTsPc e (D) CuTsPc, em KCl 0,1 mol/L na ausência e na presença de PQ + DQ (10^{-4} mol/L). $v = 50$ mV/s.....	43
Figura 23 – Espectros Raman para o PQ: em pó; em solução aquosa 10^{-2} mol/L; 10^{-3} mol/L em eletrólito suporte KCl 0,1 mol/L ao aplicar potencial constante de -0,73 V, e sem aplicação de potencial. Linha de laser em 633 nm. Todos os espectros estão plotados com a intensidade normalizada.	44
Figura 24 - Espectros Raman para o PQ 10^{-3} mol/L em eletrólito suporte KCl 0,1 mol/L ao aplicar potencial constante de -0,73 V; -0,52 V; e sem aplicação de potencial. Linha de laser em 633 nm. Todos os espectros estão plotados com a intensidade normalizada.	46
Figura 25 – Espectros Raman para o DQ: em pó; em solução aquosa 10^{-2} mol/L; 10^{-3} mol/L em eletrólito suporte KCl 0,1 mol/L ao aplicar potencial constante de -0,63 V, e sem aplicação de potencial. Linha de laser em 633 nm. Todos os espectros estão plotados com a intensidade normalizada.	47
Figura 26 - Espectros Raman para o DQ ao aplicar potencial constante de -1,03 V; -0,94 V; -0,63 V; -0,56 V; -0,43 V; e sem aplicação de potencial. Linha de laser em 633 nm. Todos os espectros estão plotados com a intensidade normalizada.....	49
Figura 27 - Espectro Raman para o PQ ao aplicar potencial constante de -0,73 V; para o DQ ao aplicar -0,63 V; para a mistura equimolar ao aplicar -0,59 V e sem aplicação de potencial. Linha de laser em 633 nm. Todos os espectros estão plotados com a intensidade normalizada.	50
Figura 28 - Espectro Raman para o PQ ao aplicar potencial constante de -0,73 V; para o DQ ao aplicar -0,63 V; para a mistura equimolar ao aplicar -0,71 V e sem aplicação de potencial. Linha de laser em 633 nm. Todos os espectros estão plotados com a intensidade normalizada.	50

Figura 29 - Espectro Raman para a mistura equimolar ao aplicar potencial constante de -1,04 V; -0,97 V; - 0,71 V; -0,59 V; -0,39 V; -0,20 V; e sem aplicação de potencial. Linha de laser em 633 nm. Todos os espectros estão plotados com a intensidade normalizada.	51
Figura 30 - Espectros Raman para o FeTsPc/SPCE em KCl 0,1 mol/L nos potenciais indicados. Linha de laser em 633 nm. Espectros plotados após correção das linhas de base.	52
Figura 31 - Espectros Raman para o FeTsPc/SPCE na presença de PQ 10^{-3} mol/L em eletrólito suporte KCl 0,1 mol/L nos potenciais indicados. Linha de laser em 633 nm. Espectros plotados após correção das linhas de base.	53
Figura 32 – Ilustração para exemplificar a redução das moléculas de PQ na interface do FeTsPc/SPCE.	54
Figura 33 - Espectros Raman para o FeTsPc/SPCE na presença de DQ 10^{-3} mol/L em eletrólito suporte KCl 0,1 mol/L nos potenciais indicados. Linha de laser em 633 nm. Espectros plotados após correção das linhas de base.	55
Figura 34 - Recorte da Figura 32 de 1400 a 1700 cm^{-1} : Espectros Raman para o FeTsPc/SPCE na presença de DQ 10^{-3} mol/L em eletrólito suporte KCl 0,1 mol/L nos potenciais indicados. Linha de laser em 633 nm. Espectros plotados após correção das linhas de base.	56
Figura 35 - Espectros Raman para o FeTsPc/SPCE na presença da mistura equimolar de PQ e DQ (10^{-3} mol/L cada) em eletrólito suporte KCl 0,1 mol/L nos potenciais indicados. Linha de laser em 633 nm. Espectros plotados após correção das linhas de base.....	57
Figura 36 - Recorte da Figura 34 de 1400 a 1700 cm^{-1} : Espectros Raman para o FeTsPc/SPCE na presença da mistura equimolar de PQ e DQ (10^{-3} mol/L cada) em eletrólito suporte KCl 0,1 mol/L nos potenciais indicados. Linha de laser em 633 nm. Espectros plotados após correção das linhas de base.	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos circuitos equivalentes dos espectros de impedância do SPCE não modificado e modificado com FeTsPc, NiTsPc e CuTsPc.....	29
Tabela 2 - Atribuições das bandas Raman para os pós e para os filmes cast da FeTsPc, CuTsPc e NiTsPc.	31
Tabela 3 - Determinação de PQ em solução padrão e em amostras de água usando técnicas voltamétricas.....	40
Tabela 4 – Resultados do ANOVA one-way aplicando as medidas de DPV em água de rio..	40
Tabela 5 – Atribuições das bandas Raman para o PQ em pó.....	44
Tabela 6 – Atribuições das bandas Raman para o PQ · +.	45
Tabela 7 - Atribuições das bandas Raman para o DQ em pó.....	47

SUMÁRIO

1. Introdução	13
1.1. <i>Motivação</i>	13
1.2. <i>Conceitos teóricos</i>	16
1.2.1. <i>Eletroquímica: voltametria</i>	16
1.2.2. <i>Espectroscopia Raman</i>	17
2. Objetivos gerais e específicos	19
3. Materiais e Métodos	20
3.1. <i>Reagentes</i>	20
3.2. <i>Modificação do SPCE, medidas de voltametria e de impedância eletroquímica</i>	20
3.3. <i>Preparo da amostra padrão e da amostra fortificada, e curva de calibração</i>	21
3.4. <i>Caracterização das soluções</i>	21
3.5. <i>Caracterização dos SPCE modificados (espectroscopia Raman e mapeamento Raman)</i>	21
3.6. <i>Medidas espectroeletroquímicas</i>	21
4. Resultados: SPCE modificados com MTsPc para a detecção voltamétrica de paraquate e diquate	23
4.1. <i>Caracterização eletroquímica e espectroscópica dos SPCE modificados</i>	23
4.2. <i>Comportamento voltamétrico na presença de paraquate</i>	34
4.2.1. <i>Estudo dos SPCE modificados em uma concentração fixa de PQ</i>	34
4.2.2. <i>Efeito da concentração do PQ usando o FeTsPc/SPCE</i>	37
4.3. <i>Comportamento voltamétrico na presença de diquate</i>	40
4.3.1. <i>Estudo dos SPCE modificados em uma concentração fixa de DQ</i>	40
4.3.2. <i>Efeito da concentração do DQ usando o FeTsPc/SPCE</i>	42
4.4. <i>Comportamento voltamétrico na presença da mistura: PQ + DQ</i>	42
4.4.1. <i>Estudo dos SPCE modificados em uma concentração fixa da mistura: PQ + DQ</i>	42
5. Resultados: Detecção e distinção dos pesticidas paraquate e diquate via espectroeletroquímica	44
5.1. <i>SPCE não modificado</i>	44
5.1.1. <i>Paraquate</i>	44
5.1.2. <i>Diquate</i>	46
5.1.3. <i>Mistura: PQ + DQ</i>	49
5.2. <i>FeTsPc/SPCE</i>	52
5.2.1. <i>Estudo do potencial em KCl 0,1 mol/L</i>	52
5.2.2. <i>Paraquate</i>	53

5.2.3. <i>Diquate</i>	54
5.2.4. <i>Mistura: PQ + DQ</i>	57
6. Conclusões	60
Bibliografia	61

1. Introdução

1.1. Motivação

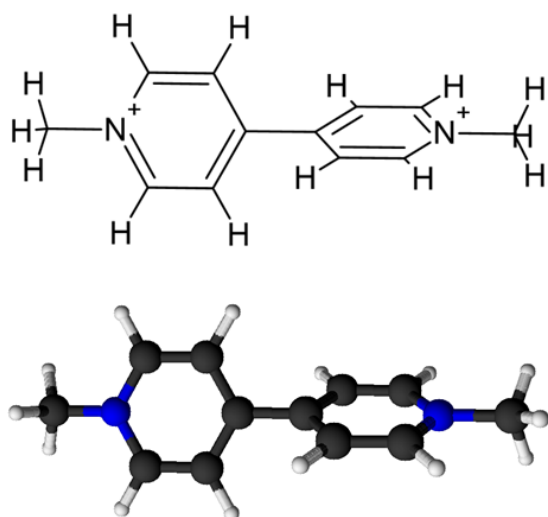
O Brasil é o país com a maior reserva de água doce do mundo - água destinada ao consumo humano [1]. Todavia, cerca de 35 milhões de brasileiros, mais de 16% da população, não são atendidos pela rede de abastecimento de água tratada [2]. Isso se torna preocupante, uma vez que o consumo de água não tratada pode estar relacionado ao desenvolvimento de distúrbios e doenças no ser humano [3].

Nas últimas décadas, foi identificada uma nova classe de compostos que são capazes de prejudicar significativamente a qualidade da água, os quais são classificados como poluentes emergentes. Pertencem a essa classe os surfactantes, produtos de higiene pessoal, produtos farmacêuticos, plastificantes, agrotóxicos e seus produtos de degradação, entre outros [4]. As principais fontes de retenção dos poluentes emergentes são as águas residuais municipais e as estações convencionais de tratamento de água, que não estão preparadas para remover adequadamente esses contaminantes. Dessa forma, esses compostos são diretamente descartados em corpos d'água. Após este descarte, não se sabe ainda o destino, ocorrência, comportamento, riscos e efeitos ecológicos e aos humanos dessas substâncias [4].

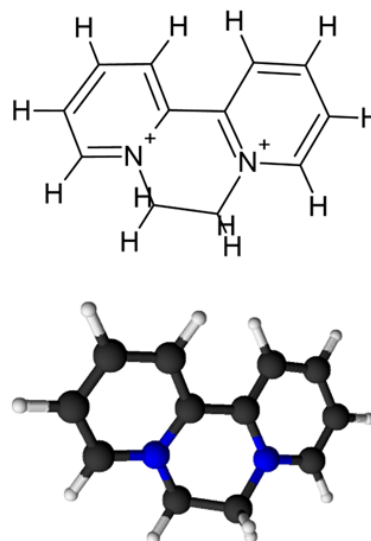
Dentre os diversos tipos de contaminantes destacam-se os agrotóxicos, uma vez que o Brasil é um dos maiores consumidores desses produtos químicos, sendo responsável por cerca de 20% do comércio mundial [5]. Em dez anos, de 2007 a 2017, foram registrados mais de 40 mil casos de intoxicação aguda e quase 1900 mortes no país por conta dessas substâncias [6]. Os agrotóxicos podem ser classificados quanto a sua finalidade, por exemplo, os inseticidas têm ação letal em insetos, os fungicidas sobre fungos, e os herbicidas possuem ação de controle às plantas consideradas daninhas ou invasoras [7]. Dentre os herbicidas mais comuns utilizados no mundo, destacam-se o paraquate (PQ) e o diquate (DQ) (Figura 1) [8], ambos classificados como não-seletivos (possuem amplo espectro de controle), e fazem parte do grupo químico dos bipyridílios (compostos que atuam por meio da formação de radicais livres com o oxigênio) [7,9].

Figura 1 – Estruturas moleculares dos herbicidas (A) paraquate e (B) diquate. Imagens criadas com o programa ChemSketch Freeware.

(A) Paraquate



(B) Diquate



O PQ tem uso proibido em mais de 50 países e em todo território europeu desde 2007, inclusive em seu país de origem, a Suíça. No Brasil, foi um dos agentes químicos mais vendidos. Trata-se de um agrotóxico associado não só a casos de câncer, mas também ao mal de Parkinson, fibrose pulmonar e danos genéticos [10]. Devido aos estudos que apontaram o PQ como possível causador desses danos aos seres humanos, em setembro de 2020 a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) formalizou sua proibição no Brasil [11].

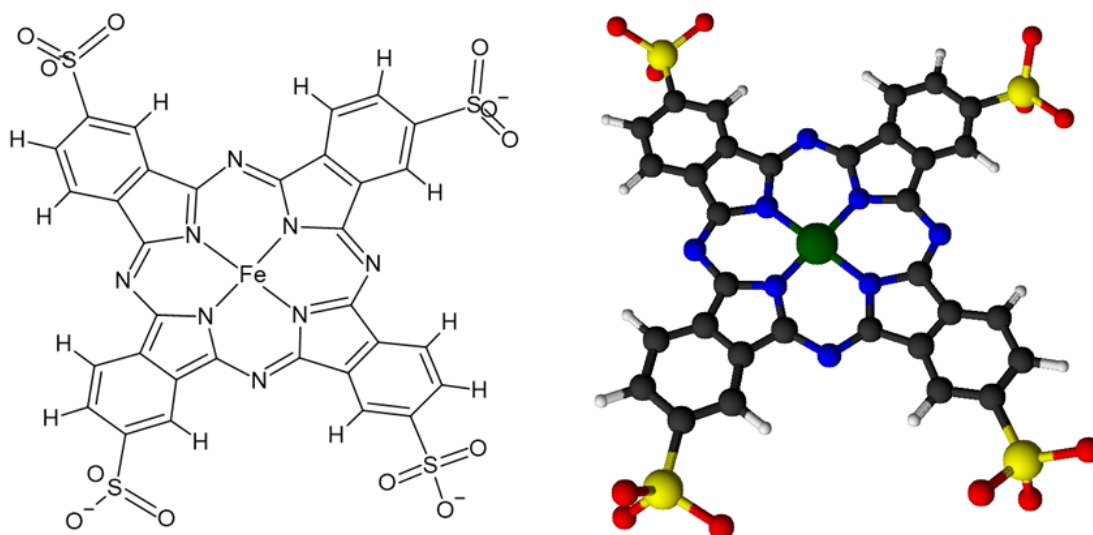
Já o DQ ainda está disponível para uso. No entanto, assim como o PQ, o DQ também possui elevada toxicidade aos seres humanos e é prejudicial ao meio ambiente [7,9]. Para ambos os herbicidas citados acima não há legislação que exija a realização de testes de detecção pelas empresas de abastecimento de água. Dos 27 pesticidas testados obrigatoriamente, 16 são considerados pela Anvisa como extremamente ou altamente tóxicos (classe I). Recentemente, dados do Ministério da Saúde mostraram que em uma a cada quatro cidades no Brasil um coquetel composto por esses agrotóxicos foi detectado. Apesar da maioria dos agrotóxicos identificados estarem abaixo dos limites estabelecidos pela legislação brasileira, essas mesmas quantidades seriam alarmantes se avaliadas na União Europeia [12]. De acordo com a legislação brasileira, a concentração máxima permitida em água para consumo humano de PQ é de cerca de 5×10^{-8} mol/L (13 µg/L) [13], e DQ é de $2,9 \times 10^{-8}$ mol/L (0,01 mg/L) [14].

Além da diferença entre esses limites, há ainda a problemática da exposição crônica a baixas concentrações desses agrotóxicos. Há uma lacuna de conhecimento quando se trata do

consumo ao longo dos anos dessas águas (contaminadas com baixas concentrações) que hoje são consideradas seguras [15]. Portanto, por motivos de saúde ambiental e pública, é muito importante, além da implementação de políticas públicas e legislação específica, o desenvolvimento de técnicas e métodos para a detecção, monitoramento e controle destes compostos no meio ambiente. Tal detecção pode ser realizada com o auxílio dos eletrodos impressos e de técnicas voltamétricas. Os eletrodos impressos oferecem vantagens para o desenvolvimento de sensores devido à baixa complexidade no preparo/modificação. Através da modificação, podem ser fabricados sensores cada vez mais sensíveis e seletivos [16]. Assim, para esta pesquisa propomos a utilização de ftalocianinas metálicas como modificadores.

As ftalocianinas são macromoléculas compostas por macrociclos altamente conjugados, e que formam compostos de coordenação com diversos metais de transição, dando origem às ftalocianinas metálicas (Figura 2) [17]. Essas se destacam pela estabilidade térmica e química que oferecem, além da excelente eletroatividade e fotocondutividade [18]. As aplicações realizadas com as ftalocianinas se aproveitam tanto das características óticas e de fotossensibilização, quanto das qualidades como corante e pigmento [19]. Além disso, as propriedades redox e eletroquímicas permitiram o seu emprego em eletrodos modificados e sensores [20], sendo as áreas emergentes de pesquisa.

Figura 2 - Estrutura molecular da ftalocianina tetrasulfonada de ferro. O centro metálico (ferro) pode ser substituído por outros metais de transição. Imagens criadas com o programa *ChemSketch Freeware*.



Diferentes metodologias têm sido desenvolvidas e aplicadas para determinar a presença dos poluentes emergentes, como, por exemplo, a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) [21], fluorimetria [22], espectrofotometria [23] e eletroquímica [9]. Já existem na

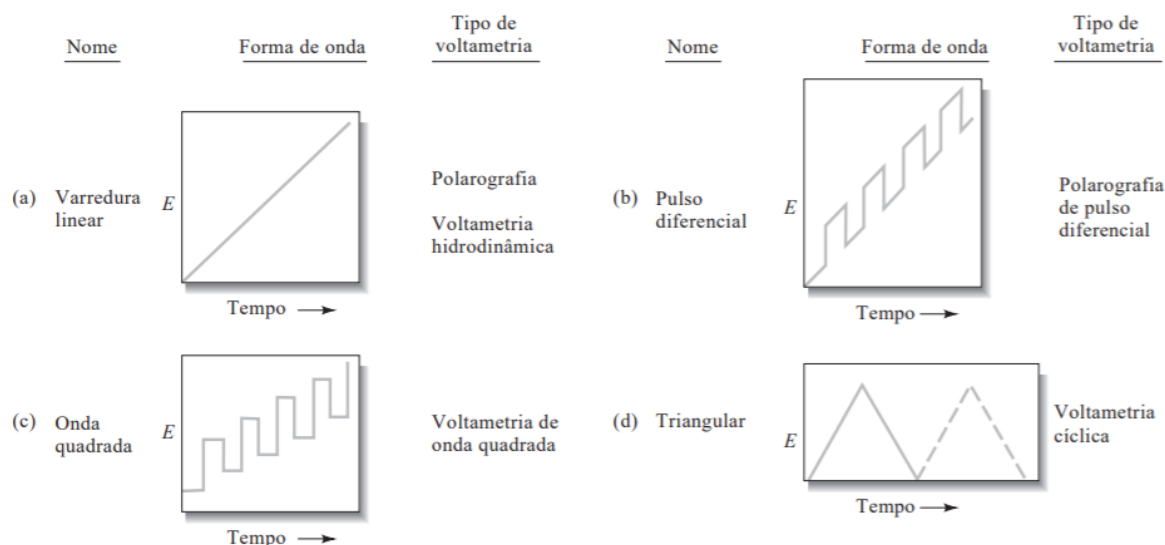
literatura relatos sobre o desenvolvimento de diferentes metodologias para a detecção do PQ e do DQ [9,24]. Entretanto, as técnicas utilizadas e metodologias propostas se limitaram a detectá-los separadamente. Como observado por Figueiredo-Filho et al. [9], os potenciais eletroquímicos para o PQ e o DQ são semelhantes, principalmente os referentes às reduções $PQ^{2+} \rightarrow PQ^+$ e $DQ^{2+} \rightarrow DQ^+$, o que dificulta a distinção desses agrotóxicos em uma mistura por técnicas voltamétricas. A detecção de misturas se destaca pela possibilidade de se encontrar em um mesmo ambiente ambos os agrotóxicos, pois o DQ raramente é usado sem PQ, seja em uma mistura de tanque ou uma mistura pré-formulada [7]. Separadamente, as técnicas espectroscópicas e eletroquímicas podem apresentar baixa seletividade para a detecção de diferentes compostos em uma mistura complexa. Nesses casos, os sinais eletroquímicos e espectroscópicos usualmente mostram resultados que muitas vezes incluem informações sobre mais de um processo ou substância. No entanto, as técnicas combinadas podem contribuir para a detecção das substâncias presentes na mistura, uma vez que dificilmente serão encontrados dois compostos que exibam o mesmo comportamento eletroquímico e propriedades espectroscópicas idênticas [25]. Dessa forma, a espectroeletroquímica pode ser uma técnica híbrida útil para análise de tais misturas em amostras consideradas complexas.

1.2. Conceitos teóricos

1.2.1. Eletroquímica: voltametria

A voltametria é uma técnica eletroanalítica baseada na medição de uma resposta de corrente em função de um potencial aplicado a uma célula voltamétrica. Esta célula é normalmente equipada com três eletrodos: eletrodo de trabalho (*working electrode*, WE), no qual as reações redox de interesse ocorrem (oxidação, redução, efeitos de adsorção, etc); eletrodo de referência (*reference electrode*, RE) e eletrodo auxiliar ou contra eletrodo (*counter electrode*, CE). Ao aplicar um potencial entre os eletrodos de trabalho e referência em forma de varredura, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo, é obtida uma curva de corrente *versus* potencial, conhecida como voltamograma [26]. As técnicas voltamétricas se diferenciam pelo modo no qual o potencial é aplicado, sendo classificadas como: varredura linear, pulso normal e diferencial, onda quadrada, redissolução e cíclica, como ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - Forma de aplicação do potencial para cada tipo de voltametria



Fonte: [27]

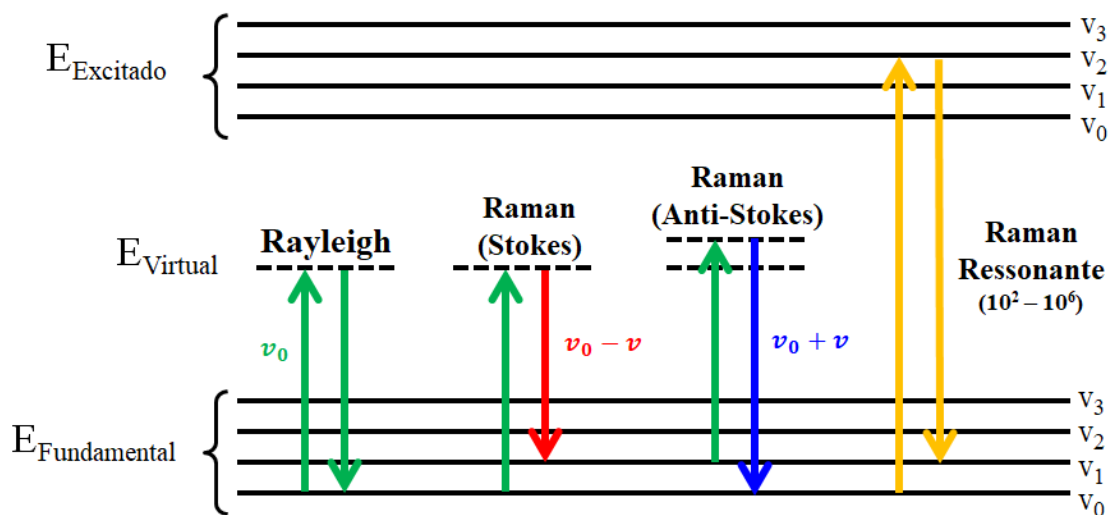
Dentre as técnicas voltamétricas, a voltametria cíclica (CV) pode ser utilizada principalmente de forma qualitativa, na qual os potenciais redox pertencem especificamente ao analito de interesse. Além disso, essa técnica é frequentemente utilizada para a obtenção de informações a respeito da energia das reações redox, da dinâmica e reversibilidade da transferência de elétrons, bem como da cinética das reações químicas [28]. A CV também pode ser utilizada de forma quantitativa, sendo a corrente gerada proporcional ou inversamente proporcional à concentração do analito presente em solução. O potencial aplicado pode ser varrido de um potencial inicial para um potencial mais positivo (sentido anódico, processos de oxidação), e posteriormente é revertida a direção da varredura, ou seja, do potencial mais positivo para o mais negativo (sentido catódico, processos de redução), retornando ao potencial inicial [27].

1.2.2. Espectroscopia Raman

O espalhamento Raman corresponde ao espalhamento inelástico da luz. Ocorre quando uma radiação de frequência ν_0 incide sobre a matéria e essa radiação é espalhada com frequências $\nu_0 \pm \nu$, sendo ν equivalente à frequência fundamental de um modo de vibração da matéria [29]. Quando a radiação espalhada tem frequência menor do que a radiação de excitação é chamada de espalhamento Raman *Stokes*, e quando a radiação espalhada tem frequência

maior, é chamada de espalhamento Raman *anti-Stokes*. Por fim, quando a radiação é espalhada sem alteração na frequência ν_0 ocorre o espalhamento Rayleigh (Figura 4) [29,30].

Figura 4 - Diagrama de Jablonski para os espalhamentos Raman e Rayleigh.



No espalhamento Raman, a radiação incidente excita as moléculas do estado fundamental de energia para um estado virtual de energia. Geralmente, o nível vibracional fundamental (V_0) do estado fundamental de energia é mais densamente ocupado do que os níveis de vibração excitados, dessa forma, o espalhamento Raman *Stokes* é mais intenso do que o espalhamento Raman *anti-Stokes* à temperatura ambiente. Entretanto, ao elevar a temperatura, uma maior fração das moléculas se encontrará no primeiro nível excitado vibracional (V_1), aumentando a razão entre as intensidades *anti-Stokes* e *Stokes* [30]. Além disso, caso haja a excitação de um determinado analito utilizando lasers de comprimentos de onda que coincidam com sua banda de absorção eletrônica, é possível ocorrer o espalhamento Raman ressonante [30] (aumento da seção de choque do espalhamento Raman por um fator em torno de 10^6) (Figura 4).

6. Conclusões

O método *drop-cast* foi aplicado com sucesso no desenvolvimento de sensores voltamétricos para o PQ e para o DQ, individualmente. FeTsPc, NiTsPc, CuTsPc foram comprovadas como modificadores e mostraram uma pequena diferença no comportamento voltamétrico cíclico, a qual pode ser atribuída à agregação de MTsPc na superfície do eletrodo. O centro metálico influenciou a agregação intermolecular que ocorre através das interações π - π dos anéis das Pc, sendo que a ordem decrescente de agregação foi: FeTsPc > NiTsPc > CuTsPc.

A melhor unidade sensorial eletrocatalítica foi composta por FeTsPc, para a qual se obteve um LOD para o PQ de 0,97 $\mu\text{mol/L}$ em amostra padrão e recuperação de 103,3% em amostra simulada (água de rio) utilizando DPV, mostrando similaridade com métodos analíticos de outros sensores voltamétricos. E para o DQ, obteve-se um LOD de 4,11 $\mu\text{mol/L}$ em amostra padrão utilizando DPV. Assim, a modificação do SPCE com MTsPc pode contribuir para o desenvolvimento de dispositivos para aplicações de sensoriamento.

Ainda, obteve-se os espectros Raman para o PQ, o DQ, e para a mistura equimolar (10^{-3} mol/L cada um) ao aplicar potenciais fixos no SPCE não modificado e modificado com FeTsPc. Ao comparar com a literatura, confirmou-se que os espectros Raman foram das espécies reduzidas do PQ e do DQ. Dependendo do potencial aplicado na mistura foi possível favorecer a redução ou do PQ ou do DQ, uma vez que as reduções dessas moléculas aconteceram em potenciais diferentes, dessa forma, foi possível distingui-los ao aplicar diferentes potenciais.

Ao comparar os resultados espectroeletróquímicos entre o SPCE não modificado e o FeTsPc/SPCE, constatou-se que os potenciais de redução necessários para distinguir os herbicidas em uma mistura equimolar foram semelhantes nos dois casos. Dessa forma, a modificação com a FeTsPc não apresentou vantagens em relação ao deslocamento dos potenciais de redução para a obtenção dos espectros Raman. Além disso, a banda de maior intensidade da espécie reduzida do DQ (1557 cm^{-1}) não apresentou um valor de intensidade Raman o suficiente para encobrir as bandas da FeTsPc do SPCE modificado. Uma possível solução poderia ser a modificação do SPCE com materiais capazes de amplificar o sinal Raman do DQ, como as nanopartículas metálicas, ao invés da modificação com a FeTsPc. A presença de nanopartículas metálicas poderia ainda possibilitar a detecção e a distinção dos herbicidas em menores concentrações, uma vez que a concentração mais baixa detectada neste trabalho foi de 10^{-3} mol/L.

Bibliografia

- [1] R. Lamanna, Quais são as maiores reservas de água doce do mundo?, (2022). <https://recreio.uol.com.br/noticias/natureza/quais-sao-as-maiores-reservas-de-agua-doce-do-mundo.phtml> (accessed July 27, 2022).
- [2] Brasil, Ministério do Desenvolvimento Regional, Secretaria Nacional de Saneamento – SNS, 25º Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos, Brasília, 2020.
- [3] UNITED NATIONS, Global Issues: Water, (n.d.). <https://www.un.org/en/global-issues/water> (accessed July 28, 2022).
- [4] K. Vargas-Berrones, L. Bernal-Jácome, L. Díaz de León-Martínez, R. Flores-Ramírez, Emerging pollutants (EPs) in Latin América: A critical review of under-studied EPs, case of study -Nonylphenol-, Science of The Total Environment. 726 (2020) 138493. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138493>.
- [5] P. Grigori, Afinal, o Brasil é o maior consumidor de agrotóxico do mundo?, (2019). <https://revistagalileu.globo.com/Ciencia/Meio-Ambiente/noticia/2019/06/afinal-o-brasil-e-o-maior-consumidor-de-agrotoxico-do-mundo.html> (accessed July 28, 2022).
- [6] GLOBO RURAL, Brasil registra 40 mil casos de intoxicação por agrotóxicos em uma década, (2019). <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/globo-rural/noticia/2019/03/31/brasil-tem-40-mil-casos-de-intoxicacao-por-agrotoxicos-em-uma-decada.ghtml> (accessed July 28, 2022).
- [7] Paraná, Governo do estado, Secretaria da Saúde, Intoxicações agudas por agrotóxicos: Atendimento inicial do paciente intoxicado, (2018) 120.
- [8] G.Z. Fortenberry, J. Beckman, A. Schwartz, J.B. Prado, L.S. Graham, S. Higgins, M. Lackovic, P. Mulay, H. Bojes, J. Waltz, Y. Mitchell, K. Leinenkugel, M.S. Oriel, E. Evans, G.M. Calvert, Magnitude and characteristics of acute paraquat- and diquat-related illnesses in the US: 1998–2013, Environ Res. 146 (2016) 191–199. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.01.003>.
- [9] L.C.S. de Figueiredo-Filho, M. Baccarin, B.C. Janegitz, O. Fatibello-Filho, A disposable and inexpensive bismuth film minisensor for a voltammetric determination of diquat and paraquat pesticides in natural water samples, Sens Actuators B Chem. 240 (2017) 749–756. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.157>.
- [10] F.F. Neves, R.B. Sousa, A. Pazin-Filho, P. Cupo, J. Elias Júnior, M.H. Nogueira-Barbosa, Intoxicação grave por paraquat: achados clínicos e radiológicos em um sobrevivente, Jornal Brasileiro de Pneumologia. 36 (2010) 513–516. <https://doi.org/10.1590/S1806-37132010000400019>.
- [11] J. Brito, Agrotóxicos proibidos na Europa são campeões de vendas no Brasil, (2018). <https://reporterbrasil.org.br/2018/12/agrotoxicos-proibidos-europa-sao-campeoes-de-vendas-no-brasil/> (accessed July 28, 2022).
- [12] A. Aranha, L. Rocha, “Coquetel” com 27 agrotóxicos foi achado na água de 1 em cada 4 municípios, (2019). <https://reporterbrasil.org.br/2019/04/coquetel-com-27-agrotoxicos-foi-achado-na-agua-de-1-em-cada-4-municipios/> (accessed July 28, 2022).
- [13] BRASIL, Portaria GM/MS Nº 888, de 4 de maio de 2021, Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro., Brasília, 2021.

- [14] G. de A. Umbuzeiro, Guia de potabilidade para substâncias químicas, Limiar, São Paulo, 2012.
- [15] WORLD HEALTH ORGANIZATION, Pharmaceuticals in drinking-water, 2012.
- [16] P. Chuntib, S. Themsirimongkon, S. Saipanya, J. Jakmunee, Sequential injection differential pulse voltammetric method based on screen printed carbon electrode modified with carbon nanotube/Nafion for sensitive determination of paraquat, *Talanta*. 170 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.03.073>.
- [17] W.F. Scheidt, Caracterização físico-química de filmes finos de ftalocianinas metálicas, Universidade estadual do oeste do Paraná, 2018.
- [18] J.M. Gottfried, Surface chemistry of porphyrins and phthalocyanines, *Surf Sci Rep.* 70 (2015) 259–379. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2015.04.001>.
- [19] D. Gounden, N. Nombona, W.E. van Zyl, Recent advances in phthalocyanines for chemical sensor, non-linear optics (NLO) and energy storage applications, *Coord Chem Rev.* 420 (2020) 213359. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213359>.
- [20] K. Kunpatee, P. Chamsai, E. Mehmeti, D.M. Stankovic, A. Ortner, K. Kalcher, A. Samphao, A highly sensitive fenobucarb electrochemical sensor based on graphene nanoribbons-ionic liquid-cobalt phthalocyanine composites modified on screen-printed carbon electrode coupled with a flow injection analysis, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 855 (2019) 113630. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113630>.
- [21] B. Petrie, J. Youdan, R. Barden, B. Kasprzyk-Hordern, Multi-residue analysis of 90 emerging contaminants in liquid and solid environmental matrices by ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, *J Chromatogr A*. 1431 (2016) 64–78. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.12.036>.
- [22] C.F. Nascimento, F.R.P. Rocha, Spectrofluorimetric determination of bisphenol A in tap waters by exploiting liquid-liquid microextraction in a sequential injection system, *Microchemical Journal*. 137 (2018) 429–434. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.12.006>.
- [23] Y. Li, Q. Luo, R. Hu, Z. Chen, P. Qiu, A sensitive and rapid UV–vis spectrophotometry for organophosphorus pesticides detection based on Ytterbium (Yb³⁺) functionalized gold nanoparticle, *Chinese Chemical Letters*. 29 (2018) 1845–1848. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2018.11.016>.
- [24] M. Luque, A. Ríos, M. Valcárcel, Sensitive determination of paraquat and diquat at the sub-ng ml⁻¹ level by continuous amperometric flow methods, *Analyst*. 123 (1998) 2383–2387. <https://doi.org/10.1039/a803959c>.
- [25] J. Garoz-Ruiz, C. Guillen-Posteguillo, A. Colina, A. Heras, Application of spectroelectroanalysis for the quantitative determination of mixtures of compounds with highly overlapping signals, *Talanta*. 195 (2019) 815–821. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.12.002>.
- [26] R.J. Forster, D. Walsh, K. Adamson, *Voltammetry Overview* ☆, 3rd ed., Elsevier Inc., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14562-7>.
- [27] D.A. Skoog, D. West, J. Holler, Crouch, *Fundamentos de Química Analítica*, in: 8ª, São Paulo, 2006: pp. 627–666.
- [28] V. Climent, J.M. Feliu, *Cyclic Voltammetry*, in: *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, Elsevier, 2018: pp. 48–74. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.10764-4>.

- [29] C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, *INORGANIC CHEMISTRY*, 4th ed., Pearson Education Limited, Harlow, 2012.
- [30] F.J. Holler, D.A. Skoog, S.R. Crouch, *Princípios de Análise Instrumental*, 6th ed., Bookman, Porto Alegre, 2009.
- [31] K. Shimizu, L. Sepunaru, R.G. Compton, Innovative catalyst design for the oxygen reduction reaction for fuel cells, *Chem Sci.* 7 (2016) 3364–3369. <https://doi.org/10.1039/C6SC00139D>.
- [32] J. Lee, G. Hussain, C. Banks, D. Silvester, Screen-Printed Graphite Electrodes as Low-Cost Devices for Oxygen Gas Detection in Room-Temperature Ionic Liquids, *Sensors.* 17 (2017) 2734. <https://doi.org/10.3390/s17122734>.
- [33] C.S. Martin, C. Gouveia-Caridade, F.N. Crespilho, C.J.L. Constantino, C.M.A. Brett, Iron Phthalocyanine Electrodeposited Films: Characterization and Influence on Dopamine Oxidation, *The Journal of Physical Chemistry C.* 120 (2016) 15698–15706. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09707>.
- [34] J.R. Siqueira, L.H.S. Gasparotto, F.N. Crespilho, A.J.F. Carvalho, V. Zucolotto, O.N. Oliveira, Physicochemical Properties and Sensing Ability of Metallophthalocyanines/Chitosan Nanocomposites, *J Phys Chem B.* 110 (2006) 22690–22694. <https://doi.org/10.1021/jp0649089>.
- [35] A.C. Santos, V. Zucolotto, C.J.L. Constantino, H.N. Cunha, J.R. dos Santos, C. Eiras, Electroactive LbL films of metallic phthalocyanines and poly(0-methoxyaniline) for sensing, *Journal of Solid State Electrochemistry.* 11 (2007) 1505–1510. <https://doi.org/10.1007/s10008-007-0338-9>.
- [36] S. Zecevic, B. Simic-Glavaski, E. Yeager, A.B.P. Lever, P.C. Minor, Spectroscopic and electrochemical studies of transition metal tetrasulfonated phthalocyanines, *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem.* 196 (1985) 339–358. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(85\)80032-2](https://doi.org/10.1016/0022-0728(85)80032-2).
- [37] W.S. Alencar, F.N. Crespilho, M.R.M.C. Santos, V. Zucolotto, O.N. Oliveira, W.C. Silva, Influence of Film Architecture on the Charge-Transfer Reactions of Metallophthalocyanine Layer-by-Layer Films, *The Journal of Physical Chemistry C.* 111 (2007) 12817–12821. <https://doi.org/10.1021/jp070695r>.
- [38] P. Bertonecello, M. Peruffo, An investigation on the self-aggregation properties of sulfonated copper(II) phthalocyanine (CuTsPc) thin films, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 321 (2008) 106–112. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.01.054>.
- [39] C.S. Martin, M.D. Maximino, M.S. Pereira, P. Alessio, Polyphenol Detection in Mate Tea Samples Using Iron Tetrasulfonated Phthalocyanine Modified Screen-Printed Electrode, *IEEE Sens J.* 19 (2019) 10686–10692. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2019.2931423>.
- [40] E. Buber, A. Yuzer, S. Soylemez, M. Kesik, M. Ince, L. Toppare, Construction and amperometric biosensing performance of a novel platform containing carbon nanotubes-zinc phthalocyanine and a conducting polymer, *Int J Biol Macromol.* 96 (2017) 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.12.020>.
- [41] A. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2001. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00056-9>.
- [42] M. Ognjanović, D.M. Stanković, M. Jović, M.P. Krstić, A. Lesch, H.H. Girault, B. Antić, Inkjet-Printed Carbon Nanotube Electrodes Modified with Dimercaptosuccinic Acid-Capped Fe₃O₄ Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide Nanosheets for Single-Drop Determination

- of Trifluoperazine, *ACS Appl Nano Mater.* 3 (2020) 4654–4662.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00661>.
- [43] B.B. Petković, M. Ognjanović, M. Krstić, V. Stanković, L. Babincev, M. Pergal, D.M. Stanković, Boron-doped diamond electrode as efficient sensing platform for simultaneous quantification of mefenamic acid and indomethacin, *Diam Relat Mater.* 105 (2020) 107785.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107785>.
- [44] Q. Chen, H. Ding, Y. Wu, M. Sui, W. Lu, B. Wang, W. Su, Z. Cui, L. Chen, Passivation of surface states in the ZnO nanowire with thermally evaporated copper phthalocyanine for hybrid photodetectors, *Nanoscale.* 5 (2013) 4162. <https://doi.org/10.1039/c3nr01088k>.
- [45] T. Pesha, Inhibition Effect of Phthalocyaninatocopper(II) and 4-Tetranitro(phthalocyaninato)copper(II) Inhibitors for Protection of Aluminium in Acidic Media, *Int J Electrochem Sci.* (2019) 137–149. <https://doi.org/10.20964/2019.01.17>.
- [46] K. Sheng, Y. Sun, C. Li, W. Yuan, G. Shi, Ultrahigh-rate supercapacitors based on electrochemically reduced graphene oxide for ac line-filtering, *Sci Rep.* 2 (2012) 247.
<https://doi.org/10.1038/srep00247>.
- [47] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press, 1993.
- [48] M.D. Maximino, C.S. Martin, F.V. Paulovich, P. Alessio, Layer-by-Layer Thin Film of Iron Phthalocyanine as a Simple and Fast Sensor for Polyphenol Determination in Tea Samples, *J Food Sci.* 81 (2016) C2344–C2351. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13394>.
- [49] L.N. Furini, C.S. Martin, S.A. Camacho, R.J.G. Rubira, J.D. Fernandes, E.A. Silva, T.C. Gomes, G.M. Stunges, C.J.L. Constantino, P. Alessio, Electrochemical properties of nickel phthalocyanine: The effect of thin film morphology tuned by deposition techniques, *Thin Solid Films.* 699 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137897>.
- [50] D. Volpati, P. Alessio, A.A. Zanfolim, F.C. Storti, A.E. Job, M. Ferreira, A. Riul, O.N. Oliveira, C.J.L. Constantino, Exploiting distinct molecular architectures of ultrathin films made with iron phthalocyanine for sensing, *Journal of Physical Chemistry B.* 112 (2008) 15275–15282. <https://doi.org/10.1021/jp804159h>.
- [51] A. Wang, X. Chen, L. Zhang, G. Zhang, L. Zhou, S. Lu, J. Zhou, S. Wei, Effects of pH on aggregation and photodynamic activities of cationic zinc phthalocyanines substituted with amides, *J Photochem Photobiol A Chem.* 288 (2014) 1–12.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.05.003>.
- [52] V. Mazzaracchio, M.R. Tomei, I. Cacciotti, A. Chiodoni, C. Novara, M. Castellino, G. Scordo, A. Amine, D. Moscone, F. Arduini, Inside the different types of carbon black as nanomodifiers for screen-printed electrodes, *Electrochim Acta.* 317 (2019) 673–683.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.117>.
- [53] P.E. Resmi, J. Raveendran, P.V. Suneesh, T. Ramachandran, B.G. Nair, T.G. Satheesh Babu, Screen-printed carbon electrode for the electrochemical detection of conjugated bilirubin, *Mater Lett.* 304 (2021) 130574. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130574>.
- [54] V. Zucolotto, M. Ferreira, Marcia R. Cordeiro, C.J.L. Constantino, D.T. Balogh, A.R. Zanatta, W.C. Moreira, O.N. Oliveira, Unusual interactions binding iron tetrasulfonated phthalocyanine and poly(allylamine hydrochloride) in layer-by-layer films, *Journal of Physical Chemistry B.* 107 (2003) 3733–3737. <https://doi.org/10.1021/jp027573d>.

- [55] R. Aroca, F. Martin, Trace analysis of tetrasulphonated copper phthalocyanine by surface enhanced Raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy*. 17 (1986) 243–247. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250170303>.
- [56] N.C. de Lucena, C.M. Miyazaki, F.M. Shimizu, C.J.L. Constantino, M. Ferreira, Layer-by-layer composite film of nickel phthalocyanine and montmorillonite clay for synergistic effect on electrochemical detection of dopamine, *Appl Surf Sci*. 436 (2018) 957–966. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.117>.
- [57] L.F. de Lima, E.A. Pereira, M. Ferreira, Electrochemical sensor for propylparaben using hybrid Layer-by-Layer films composed of gold nanoparticles, poly(ethylene imine) and nickel(II) phthalocyanine tetrasulfonate, *Sens Actuators B Chem*. 310 (2020) 127893. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127893>.
- [58] M.P. Somashekarappa, S. Sampath, Orientation dependent electrocatalysis using self-assembled molecular films, *Chemical Communications*. (2002) 1262–1263. <https://doi.org/10.1039/b202254k>.
- [59] C.A. Melendres, C.B. Rios, X. Feng, R. McMasters, In situ laser Raman spectra of iron phthalocyanine adsorbed on copper and gold electrodes, *J Phys Chem*. 87 (1983) 3526–3531. <https://doi.org/10.1021/j100241a033>.
- [60] Z. Li, M. Lieberman, W. Hill, XPS and SERS Study of Silicon Phthalocyanine Monolayers: Umbrella vs Octopus Design Strategies for Formation of Oriented SAMs, *Langmuir*. 17 (2001) 4887–4894. <https://doi.org/10.1021/la010203g>.
- [61] D.D. Klyamer, T. v. Basova, P.O. Krasnov, A.S. Sukhikh, Effect of fluorosubstitution and central metals on the molecular structure and vibrational spectra of metal phthalocyanines, *J Mol Struct*. 1189 (2019) 73–80. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.04.032>.
- [62] L.L.C. Garcia, L.C.S. Figueiredo-Filho, G.G. Oliveira, O. Fatibello-Filho, C.E. Banks, Square-wave voltammetric determination of paraquat using a glassy carbon electrode modified with multiwalled carbon nanotubes within a dihexadecylhydrogenphosphate (DHP) film, *Sens Actuators B Chem*. 181 (2013) 306–311. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.01.091>.
- [63] A. Walcarius, S. Rozanska, J. Bessière, J. Wang, Screen-printed zeolite-modified carbon electrodes, *Analyst*. 124 (1999) 1185–1190. <https://doi.org/10.1039/a904025k>.
- [64] S. Lahrich, H. Hammani, W. Boumya, A. Loudiki, A. Farahi, M. Achak, M. Bakasse, M.A. El Mhammedi, Correlation between Electrochemical Impedance and Spectroscopic Measurements in Adsorbing Paraquat on Silver: Application in Underground Water Samples, *Electroanalysis*. 28 (2016) 1012–1022. <https://doi.org/10.1002/elan.201501047>.
- [65] C.S. Martin, P. Alessio, F.N. Crespilho, C.M.A. Brett, C.J.L. Constantino, Influence of the supramolecular arrangement of iron phthalocyanine thin films on catecholamine oxidation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 836 (2019) 7–15. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.01.029>.
- [66] D. Uzun, A. Balaban Gündüzalp, E. Hasdemir, Selective determination of dopamine in the presence of uric acid and ascorbic acid by N,N'-bis(indole-3-carboxaldehyde)-1,2-diaminocyclohexane thin film modified glassy carbon electrode by differential pulse voltammetry, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 747 (2015) 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.03.036>.

- [67] J. Li, W. Lei, Y. Xu, Y. Zhang, M. Xia, F. Wang, Fabrication of polypyrrole-grafted nitrogen-doped graphene and its application for electrochemical detection of paraquat, *Electrochim Acta*. 174 (2015) 464–471. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.028>.
- [68] K. Tyszczyk-Rotko, I. Bęczkowska, A. Nosal-Wiercińska, Simple, selective and sensitive voltammetric method for the determination of herbicide (paraquat) using a bare boron-doped diamond electrode, *Diam Relat Mater*. 50 (2014) 86–90. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.09.011>.
- [69] J.N. Miller, J.C. Miller, *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*, 6th ed., 2010.
- [70] R. Tchoffo, G.B.P. Ngassa, I.K. Tonlé, E. Ngameni, Electroanalysis of diquat using a glassy carbon electrode modified with natural hydroxyapatite and β -cyclodextrin composite, *Talanta*. 222 (2021) 121550. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121550>.
- [71] S. Kreisig, A. Tarazona, E. Koglin, The adsorption of paraquat on silver electrode surfaces: a SERS microprobe study, *Electrochimica Acta*. 42 (1997) 3335–3344. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)00185-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)00185-0).
- [72] R. Botta, P. Eiamchai, M. Horprathum, S. Limwichean, C. Chananonwathorn, V. Patthanasettakul, R. Maezono, A. Jomphoak, N. Nuntawong, 3D structured laser engraves decorated with gold nanoparticle SERS chips for paraquat herbicide detection in environments, *Sens Actuators B Chem*. 304 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127327>.
- [73] N. Wilson, Real-Time Monitoring of Paraquat Photodegradation Using Colloidal Gold Surface Enhanced Raman Spectroscopy, Western Kentucky University, 2022. <https://digitalcommons.wku.edu/theses>.
- [74] M. Forster, R.B. Girling, R.E. Hester, Infrared, Raman and resonance Raman investigations of methylviologen and its radical cation, *Journal of Raman Spectroscopy*. 12 (1982) 36–48. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250120107>.
- [75] M.R. Lopez-Ramirez, L. Guerrini, J. v. Garcia-Ramos, S. Sanchez-Cortes, Vibrational analysis of herbicide diquat: A normal Raman and SERS study on Ag nanoparticles, *Vib Spectrosc*. 48 (2008) 58–64. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2007.12.003>.
- [76] N. Xu, K. Lai, Y. Fan, B.A. Rasco, Y. Huang, Rapid analysis of herbicide diquat in apple juice with surface enhanced Raman spectroscopy: Effects of particle size and the ratio of gold to silver with gold and gold-silver core-shell bimetallic nanoparticles as substrates, *LWT*. 116 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108547>.
- [77] P. Corio, *A Contribuição do Mecanismo de Transferência de Carga para o Efeito SERS em Interfaces Eletroquímicas*, USP, 1998.
- [78] N. Li, M. Zhang, X. Geng, R. Liu, X. Meng, W. Zou, W. Chen, H. Shao, C. Wang, Rapid and highly sensitive determination of unexpected diquat and paraquat in biological fluids by electro-enhanced SPME-SERS, *Sens Actuators B Chem*. 382 (2023) 133504. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133504>.