UNIVERSIDADE CATÓLICA DE PERNAMBUCO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
MESTRADO EM DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS AMBIENTAIS - MESTRADO

MARIA EDUARDA ARAUJO DE ANDRADE LEMOS DONATO

Recife, 11 de agosto de 2023

MARIA EDUARDA ARAUJO DE ANDRADE LEMOS DONATO

UTILIZAÇÃO DE UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM FTALOCIANINA DE COLBALTO (II) PARA DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ENDRIN

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento em Processos Ambientais da Universidade Católica de Pernambuco, como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Desenvolvimento de Processos Ambientais.

Área de Concentração: Desenvolvimento em Processos Ambientais

Linha de Pesquisa: Biotecnologia e Meio Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Raphael Fonseca do Nascimento

Co-orientador: Prof. Dr. Sérgio Mendonça de Almeida

Recife, 11 de agosto de 2023

TERMO DE APROVAÇÃO

MARIA EDUARDA ARAUJO DE ANDRADE LEMOS DONATO

UTILIZAÇÃO DE UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM FTALOCIANINA DE COBALTO (II) PARA DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ENDRIN

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais da Universidade Católica de Pernambuco (UNICAP) para obtenção do título de Mestre em Desenvolvimento de Processos Ambientais. A presente dissertação foi defendida e aprovada em 11 de agosto de 2023 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

_____

Orientador e Presidente da Banca: Prof. Dr. Raphael Fonseca do Nascimento

_____

Tirular Interno – Prof. Drª. Galba Maria de Campos Takaki

_____

Titular Externo – Prof. Dr. Pedro Lemosde Almeida Júnior

Recife

2025

UNIVERSIDADE CATÓLICA DE PERNAMBUCO

Este documento foi assinado digitalmente com uso de certificado digital em conformidade com a legislação brasileira e com os padrões estabelecidos pela ICP-Brasil, garantindo sua autenticidade, integridade e não repúdio. Para validar o documento em versão digital, faça a leitura do *QR code* ou clique no *link* abaixo:

https://validador.docxpress.com.br/viewer?versionId=[illegible]&filehash=[illegible]

PROTOCOLO ASSINATURA DIGITAL

Assinado digitalmente por: Raphael Ferreira de Monteiro : [illegible]
Data: [illegible]
11:11:[illegible]

Assinado digitalmente por: Pedro Lucas de Almeida Júnior : [illegible]
Data: [illegible]
11:[illegible]

Assinado digitalmente por: Gabriel Maria de Campos Tabaki : [illegible]
Data: [illegible]
11:[illegible]

Ficha Catalográfica

D677u Donato, Maria Eduarda Araujo de Andrade Lemos.

Utilização de um eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de colbalto (II) para detecção e quantificação eletroquímica de Endrin / Maria Eduarda Araujo de Andrade Lemos Donato, 2023.

55 f. : il.

Orientador: Raphael Fonseca do Nascimento.

Coorientador: Sergio Mendonça de Almeida.

Mestrado (Dissertação) - Universidade Católica de Pernambuco. Programa de Pós-graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais. Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais, 2023.

1. Biotecnologia. 2. Pesticidas. 3. Química analítica. 4. Voltametria. 5. Detectores. I. Título.

CDU 574.6

Luciana Vidal - CRB-4/1338

UTILIZAÇÃO DE UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM FTALOCIANINA DE COLBALTO (II) PARA DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ENDRIN

MARIA EDUARDA ARAUJO DE ANDRADE LEMOS DONATO

Examinadores:

_____

Prof. Dr. Raphael Fonseca do Nascimento
(Orientador)
Universidade Católica de Pernambuco – UNICAP

_____

Profª. Drª. Galba Maria de Campos Takaki
(Membro Interno)
Universidade Católica de Pernambuco – UNICAP

_____

Prof. Dr. Pedro Lemos de Almeida Junior
(Membro Externo)
Instituto Federal do Sertão de Pernambuco – IFPE-Sertão

Defendida em: 11/08/2023

Coordenador: Prof. Dr. Sergio Mendonça de Almeida

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, por ser essencial em minha vida, autor do meu destino e meu guia. Dedico também, aos meus filhos e a todos os meus familiares, amigos e professores, que me ajudaram a chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pelo dom da vida e por me mostrar o quanto sou forte diante das dificuldades da vida.

Aos meus filhos Guilherme e Maria Júlia, luz dos meus dias, maiores amores e a minha força para seguir em frente.

A minha mãe Karla e ao meu Pai Charles, pela minha existência, por se preocuparem com meu futuro, por acompanharem essa minha jornada e contribuírem muito.

A minha avó Isabel, por todo amor e carinho dado a mim, por ter investido nos meus estudos mesmo com toda dificuldade, por ter acreditado em mim e por nunca ter deixado eu desistir diante de tantos incentivos.

Ao meu esposo Hugo, que desde a graduação vem contribuindo com minha caminhada, sempre me ajudando a seguir adiante e tornando os momentos de dificuldades mais leves.

A minha avó Nadja (In Memoriam), que foi morar com o Pai durante o meu Mestrado e que tenho certeza que está muito feliz em ver minha conquista.

As minhas tias Isabela Karina, Ana Carolina, Morgana, Maria de Fátima, Maria Eliete e as minhas primas Juliana e Sheyla, por toda preocupação, apoio e amor.

Ao Reitor da Universidade Católica de Pernambuco, Prof. Dr. Pe. Pedro Rubem de Ferreira, pelo acesso aos laboratórios do Núcleo de Pesquisa em Ciências Ambientais e Biotecnologia (NPCIAMB).

Aos órgãos de fomento à pesquisa FACEPE, CNPq e CAPES pelo suporte financeiro e apoio com bolsas para formação acadêmica e científica.

Ao meu professor e orientador, Dr. Raphael Fonseca do Nascimento e ao meu co-orientador e coordenador do curso, Dr. Sérgio Mendonça de Almeida, pela oportunidade desse projeto, por todo suporte e orientação.

A professora Dra. Galba Maria de Campos Takaki, por todo apoio, contribuição e suporte, durante todo o curso.

A todas as amizades que construí, as quais tornaram essa caminhada muito mais leve e prazerosa.

A todos os professores que passaram em minha vida, por me proporcionarem o conhecimento, contribuindo para minha formação profissional e pessoal.

Aos que não mencionei, mas que estiveram presentes e fizeram parte do meu percurso, eu deixo a minha gratidão, pois tiveram um papel determinante nesta etapa da minha vida.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA ..... **vii**

AGRADECIMENTOS ..... **viii**

LISTA DE FIGURAS ..... **xi**

LISTA DE ABREVIATURAS ..... **xii**

LISTA DE TABELAS ..... **xiii**

RESUMO ..... **xiv**

ABSTRACT ..... **xv**

CAPÍTULO I **16**

1 INTRODUÇÃO **17**

2 OBJETIVOS **19**

3 REVISÃO DA LITERATURA **20**

3.1 Introdução aos pesticiadas: definição, classificação e importância na agricultura **20**

3.2 Pesticidas organoclorados: características gerais, propriedades químicas e impactos ambientais **21**

3.3 Endrin: origem, estrutura química e propriedades moleculares **22**

3.3.1 Métodos de quantificação e determinação do Endrin 23

3.4 Eletrodos utilizados em dispositivos eletroquímicos para detecção de pesticidas **26**

3.5 Impactos ambientais: efeitos na fauna, flora e ecossistemas aquáticos **26**

3.6 Riscos à saúde humana associados ao contato com o Endrin **27**

3.7 Regulamentações e restrições do uso do Endrin **28**

REFERÊNCIAS **29**

CAPÍTULO 2 ..... **35**

Abstract **37**

1. Introduction 38

2. Experimental 41

2.1. Materials and reagents 41

2.2. Voltammetric parameters and electrochemical cell 41

2.3 Preparation of carbon paste electrodes 41

2.4 Chromatographic parameters 42

2.5 Recovery studies 42

3. Results and Discussion 43

3.1. Voltammetric behaviour of Endrin 43

3.2. Interferents 44

3.3. Analytical application of the CoPC-CPE to real sample 45

4. Conclusion 46

References 47

TABLES 49

FIGURES 50

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1 - Estrutura molecular do pesticida Endrin 20

CAPÍTULO II

Figura 1 – Estrutura molecular do pesticida Endrin.....49

Figura 2 – Sucessivas Voltametrias Cíclicas com 20 µmol.L^{-1} de Endrin.....50

Figura 3 – Gráfico 3D de Voltametria de Pulso Diferencial.....51

Figura 4 – Gráficos de potenciais interferentes.....52

Figura 5 - DPVs (com correção da linha de base) e Curva analítica em tampão acetato, pH = 4,2……53

LISTA DE ABREVIATURAS

CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CoPc – Ftalocianina de Cobalto
CPE – Eletrodo de Pasta de Carbono
CV – Voltametria Cíclica
DME - Eletrodo de Gotejante de Mercúrio
DPV – Voltametria de Pulso Diferencial
FACEPE - Fundação de Amparo a Ciência e Tecnologia de PE
GC-MS - Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas
HMDE - Eletrodo de Gota Suspensa de Mercúrio
HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry
LOD – Limite de Detecção
LOQ – Limite de Quantificação
NPCIAMB - Núcleo de Pesquisa em Ciências Ambientais e Biotecnologia
OCPs – Pesticidas Organoclorados
POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes
SMDE - Eletrodo de gota estática de mercúrio
UNICAP – Universidade Católica de Pernambuco
UPLC-MS/MS - Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO II

Table 1 - Comparison of endrin electrochemical determination methodologies.....47

Table 2 - Endrin concentrations recovery in five commercial citric juices (n=3).....48

RESUMO

O Endrin, um pesticida organoclorado altamente tóxico, apresenta significativos riscos ambientais e à saúde. Estudos foram realizados para o desenvolvimento de um novo sensor baseado em eletrodo de pasta de carbono modificado, com ftalocianina de cobalto (CoPc-CPE), com o objetivo de detectar e quantificar o pesticida Endrin. O CoPc-CPE foi preparado incorporando ftalocianina de cobalto na matriz de pasta de carbono, permitindo a redução eletrocatalítica eficiente do Endrin. A Voltametria cíclica (VC) e voltametria de pulso diferencial (DPV) foram utilizadas como técnicas eletroquímicas para investigar o desempenho do sensor. O CoPc-CPE apresentou um potencial de pico catódico bem definido em -0,12 V (vs. Ag/AgCl), correspondente à redução do Endrin. A faixa linear da curva analítica abrangeu de 1 a 16 µM, demonstrando a ampla faixa dinâmica do sensor para a quantificação do Endrin. O limite de detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ) foram determinados como 0,049 µM e 0,16 µM, respectivamente, indicando uma alta sensibilidade do sensor. Além disso, a seletividade do sensor CoPc-CPE foi avaliada testando-se a interferência de outros pesticidas, incluindo lindano, endossulfano, DDT e DDE. Os resultados revelaram que esses pesticidas não interferiram na detecção do Endrin nessa plataforma de sensor. O sensor CoPc-CPE desenvolvido oferece uma abordagem segura e promissora para a quantificação e detecção rápida e confiável de Endrin em amostras ambientais. O sensor demonstrou seletividade, além de atingir ampla faixa linear e baixo LOD, sendo indicado para aplicações práticas de monitoramento ambiental e controle da contaminação por Endrin.

Palavras-chave: Pesticidas organoclorados. Eletroanalítica, Sensor. Eletrocatalise. Métodos analíticos. Limite de detecção.

ABSTRACT

This study presents the development of a novel sensor based on a cobalt phthalocyanine modified carbon paste electrode (CoPc-CPE) for the quantification and detection of Endrin. Endrin, a highly toxic organochlorine pesticide, poses significant environmental and health risks. The CoPc-CPE was prepared by incorporating cobalt phthalocyanine into the carbon paste matrix, enabling efficient electrocatalytic reduction of Endrin. Cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) were employed as electrochemical techniques to investigate the sensor's performance. The CoPc-CPE exhibited a well-defined cathodic peak potential at -0.12 V (vs. Ag/AgCl), corresponding to the reduction of Endrin. The linear range of the analytical curve spanned from 1 to 16 µM, demonstrating the sensor's wide dynamic range for Endrin quantification. The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) were determined to be 0.049 µM and 0.16 µM, respectively, indicating the high sensitivity of the sensor. Moreover, the selectivity of the CoPc-CPE sensor was evaluated by testing the interference from other pesticides, including lindane, endosulfan, DDT and DDE. The results revealed that these pesticides did not interfere with the detection of Endrin on this sensor platform. The developed CoPc-CPE sensor offers a promising approach for rapid and reliable quantification and detection of Endrin in environmental samples. Its selectivity, wide linear range, and LOD make it suitable for practical applications in environmental monitoring and control of Endrin contamination.

Keywords: Organochlorine pesticides. Electroanalytical. Sensor. Electrocatalyse. Analytical methods. Detection limit.

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

Durante a segunda metade do século XX, ocorreu um crescimento notável na capacidade de produção de alimentos, conhecido como Revolução Verde (PAUMGARTTEN, 2020). Um dos principais impulsionadores desse aumento foi a introdução de novos tipos de pesticidas, que desempenharam um papel importante na proteção das colheitas, sendo utilizados nas produções agrícolas, como praguicidas, herbicidas, inseticidas e fungicidas. No entanto, é importante destacar que esses pesticidas são altamente tóxicos e apresentam riscos significativos e danos irreversíveis à saúde humana e animal (KARUNARATHNE et al., 2020). Muitos pesticidas são classificados como Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) devido à sua resistência à degradação e capacidade de acumulação prolongada (RÉGO et al., 2019). Os pesticidas organoclorados são um exemplo significativo dessa classe, sendo amplamente utilizados, e sua natureza lipofílica resulta no acúmulo em carnes, leite, peixes e tecidos vivos em geral (BONANSEA, AMÉ, WUNDERLIN, 2013; LOZOWICKA et al., 2014).

O pesticida Endrin é um exemplo de um pesticida organoclorado amplamente utilizado desde o passado. Sua origem remonta à década de 1950, quando foi sintetizado pela primeira vez como um inseticida. Ele é conhecido por sua alta toxicidade e persistência no meio ambiente, o que levou à sua restrição e proibição em muitos países (PUICANO-RAMOS, 2021). Esse composto químico é amplamente utilizado para proteger culturas como arroz, trigo, algodão, cana-de-açúcar, milho, frutas e vegetais. Além de inseticida, foi também amplamente utilizado na agricultura como raticida e inicialmente sendo empregado como pesticida para o controle de pragas agrícolas (FOSTER, 1955; BANN et al., 1958, FLICKINGER et al, 1972, DEPEW, 1975) e logo passou a ser um problema gerado pela contaminação vários alimentos, como: furtos do mar (EISLER, 1969; MCLEESE et al., 1980), carne bovina e leite (OMER, 1970; ABO-EL-MAKAREM et al. 2023), arroz (FLICKINGER, et al., 1972) frutas, verduras, tubérculos e fibras vegetais (KHANDEKAR et al., 1982; KUMAR,2023), cacau (EDO-TAIWO; AISIEN, 2023) e mel (SURMA et al., 2023). Relacionado ao Aldrin, o Dieldrin, mais remotamente ao Diclorodifeniltricloroetano (COBLE et al., 1967), sua estrutura química apresenta um anel central com átomos de carbono ligados a átomos de cloro e hidrogênio, além de um grupo funcional de oxigênio ligado a um dos átomos de carbono, $C_{12}H_8Cl_6O$.

A determinação e quantificação do Endrin em amostras ambientais e biológicas é geralmente realizada utilizando métodos analíticos, como cromatografia gasosa acoplada à detecção por espectrometria de massa (CG-EM). Essa técnica é

amplamente aceita devido à sua alta sensibilidade e especificidade, permitindo a detecção de concentrações muito baixas do pesticida em diferentes matrizes. Os métodos eletroquímicos têm despertado cada vez mais interesse no âmbito das análises e aplicações ambientais devido às vantagens de resposta rápida, baixo custo de instrumentação, econômicos, operação simplificada, economia de tempo, alta sensibilidade e excelente desempenho (ARAGÓ et al, 2016; NAIK; SWAMY, 2018). Além disso, o uso de técnicas eletroanalíticas, como as voltamétricas, geralmente viabiliza a realização de medições sem a necessidade de etapas de preparação da amostra, como purificação prévia ou digestão. Essas técnicas são consideradas simples, porém altamente sensíveis e seletivas, apresentando limites de detecção baixos e permitindo análises rápidas (METTERS, KADARA, BANKS, 2011).

De maneira geral, as medidas voltamétricas envolvem a utilização de uma célula eletroquímica composta por três eletrodos: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra eletrodo (CHAUHAN, 2021). O princípio dessa técnica é baseado nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada de solução eletrolítica adjacente, onde é medida a corrente elétrica em função das variações no potencial aplicado ao eletrodo de trabalho (SCHOLZ, 2015; PACHECO et al., 2013). Nesse contexto, a corrente medida é diretamente proporcional à concentração do analito eletroativo presente na solução, e as curvas resultantes da relação entre corrente e potencial aplicado são chamadas de voltamogramas (SCHOLZ, 2015).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um sensor eletroanalítico para quantificação do pesticida Endrin para monitoramento de amostras de alimentos.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar um estudo sobre os principais métodos espectroanalíticos e eletroanalíticos para a detecção do pesticida Endrin;
- Analisar o comportamento eletroquímico do Endrin frente ao eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de cobalto;
- Desenvolver metodologia analítica para o Endrin, utilizando as técnicas voltamétricas;
- Validar o método analítico proposto.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Introdução aos pesticiadas: definição, classificação e importância na agricultura

Os pesticidas desempenham um papel fundamental na proteção das plantações e na promoção da produtividade agrícola em todo o mundo. Esses compostos químicos são amplamente utilizados para controlar pragas, doenças e ervas daninhas que representam uma ameaça à saúde das plantas cultivadas. Nessa perspectiva, eles têm se mostrado ferramentas essenciais na agricultura moderna (BRAGA, 2022). Estes podem ser definidos como substâncias químicas projetadas especificamente para impedir, destruir, repelir ou mitigar organismos considerados indesejáveis no contexto agrícola. Esses organismos, denominados pragas, podem incluir insetos, ácaros, fungos, bactérias, vírus, nematoides e ervas daninhas (BRAGA, 2022).

Em termos de classificação, podem ser categorizados de acordo com sua composição química, modo de ação ou alvo de controle. Uma das classificações mais adotadas é baseada na composição química, que divide os pesticidas em diferentes grupos, incluindo organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides e neonicotinoides, entre outros (LIGNANI; BRANDÃO, 2022).

Os pesticidas organoclorados, que incluem o Endrin, foram amplamente utilizados nas décadas passadas, devido às suas propriedades inseticidas e eficácia contra uma variedade de pragas. No entanto, devido à sua persistência no meio ambiente e aos efeitos prejudiciais à saúde humana e à vida selvagem, muitos pesticidas organoclorados, incluindo o Endrin, foram restringidos ou proibidos em várias regiões (LIGNANI; BRANDÃO, 2022).

É importante ressaltar que o uso adequado e seguro de pesticidas é essencial para minimizar os riscos associados, tanto para a saúde humana quanto para o meio ambiente. A aplicação dos princípios de manejo integrado de pragas (MIP), que enfatiza a adoção de abordagens sustentáveis e a combinação de diferentes estratégias de controle, pode contribuir para reduzir a dependência exclusiva dos pesticidas e minimizar seus impactos negativos (ARRUBLA VÉLEZ et al., 2020).

A regulamentação de pesticidas é outro aspecto fundamental que deve ser abordado. Em muitos países, a autoridade de regulamentação ambiental ou de segurança alimentar é responsável por avaliar e aprovar o uso de pesticidas, com base em uma análise rigorosa dos riscos e benefícios. Essa regulamentação visa garantir que os pesticidas usados não apresentem um risco inaceitável para a saúde humana ou para o meio ambiente. No entanto, a fiscalização do uso de pesticidas e a aplicação de

restrições podem variar entre diferentes regiões e contextos agrícolas (AKINSANYA et al., 2020).

A inovação em tecnologias de detecção de pesticidas, como os sensores eletroquímicos descartáveis, é uma tendência emergente que pode auxiliar no monitoramento da presença de pesticidas no meio ambiente. A capacidade de detectar rapidamente e com precisão pesticidas como o endrin em amostras de solo, água ou alimentos pode contribuir para a aplicação eficaz das regulamentações e para a redução da exposição humana e ambiental a esses compostos. Além disso, essas tecnologias podem ser uma ferramenta valiosa para pesquisadores e autoridades regulatórias na identificação e rastreamento de fontes de contaminação por pesticidas (DOMINGUES et al., 2022).

Finalmente, é necessário considerar o papel da educação e da formação na gestão segura e eficaz dos pesticidas. Agricultores e outros utilizadores de pesticidas precisam de formação adequada para entender as melhores práticas de uso de pesticidas, incluindo a escolha do pesticida apropriado, a dosagem correta, o equipamento de proteção individual necessário e as medidas de descarte seguras. Além disso, a consciência do público em geral sobre os riscos e benefícios dos pesticidas é fundamental para informar as decisões de consumo e apoiar políticas públicas equilibradas sobre o uso de pesticidas (MOREIRA, 2022).

3.2 Pesticidas organoclorados: características gerais, propriedades químicas e impactos ambientais

Os pesticidas organoclorados representam uma classe de compostos químicos amplamente utilizados no passado devido às suas propriedades inseticidas eficazes. Esses pesticidas são caracterizados como compostos com ao menos um átomo de cloro ligado covalentemente à cadeira carbônica em sua estrutura química. Essa composição conferiu a eles características específicas que os distinguem de outros grupos de pesticidas (CASTELO-BRANCO FLORES, 2019).

Esses compostos são conhecidos por sua estabilidade molecular, tendo uma capacidade significativa de resistir à degradação natural, resultando em uma longa vida útil no solo, água e organismos vivos. Essa persistência pode levar a uma bioacumulação progressiva desses pesticidas nos diferentes compartimentos ambientais, com potencial de impactos duradouros, especialmente em organismos que ocupam posições mais altas na cadeia alimentar (CASTELO-BRANCO FLORES, 2019; LEÓN SALGUERO; LÓPEZ LUDEÑA, 2020).

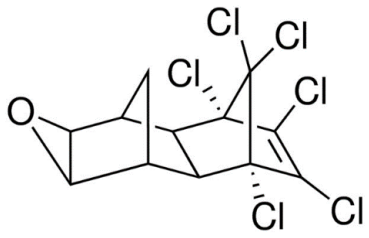
Os impactos ambientais dos pesticidas organoclorados podem ser observados em várias frentes. Eles podem afetar a vida aquática, resultando em danos à fauna e flora dos ecossistemas aquáticos. Além disso, esses pesticidas podem afetar a reprodução e o desenvolvimento de animais, causando desequilíbrios nas populações naturais (LEÓN SALGUERO; LÓPEZ LUDEÑA, 2020).

Esses compostos são conhecidos por serem tóxicos, com possíveis efeitos carcinogênicos, neurotóxicos e disruptores endócrinos. A exposição crônica a esses pesticidas pode estar relacionada a problemas de saúde aos seres vivos, como distúrbios hormonais, danos neurológicos e riscos para o sistema imunológico (CABEZAS, 2022).

3.3 Endrin: origem, estrutura química e propriedades moleculares

Quimicamente, o Endrin pertence à classe dos ciclodienos, caracterizados por anéis cíclicos em sua estrutura, com duplas ligações. Possui uma fórmula molecular $C_{12}H_8Cl_6O$ e uma massa molecular de 380,9 g/mol. Sua estrutura é composta por seis átomos de cloro ligados a um anel de benzeno substituído, formando um composto altamente estável (PUICANO-RAMOS, 2021). As propriedades moleculares são fundamentais para sua atividade como pesticida. Sua estrutura estável e resistente à degradação química e biológica contribui para sua persistência no meio ambiente. Além disso, sua lipossolubilidade permite que ele se acumule em tecidos lipídicos de organismos vivos, resultando em efeitos de bioacumulação e biomagnificação ao longo da cadeia alimentar (PUICANO-RAMOS, 2021).

Figura 1. Estrutura molecular do pesticida Endrin.



Fonte: https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sial/32014

Sua atividade inseticida está relacionada à interferência nos canais de sódio das células nervosas, o que leva à hiperexcitação e, eventualmente, paralisia dos insetos. Essa ação neurotóxica também pode afetar outros organismos não alvo e representar riscos para a saúde humana e a vida selvagem (CABEZAS, 2022). Devido à sua

persistência e toxicidade, tem sido associado a diversos impactos ambientais negativos. Sua presença pode contaminar solos, águas superficiais e subterrâneas, representando riscos para a qualidade da água e ecossistemas aquáticos. Além disso, sua capacidade de se bioacumular em peixes e animais pode levar a efeitos adversos na saúde da vida selvagem (PUICANO-RAMOS, 2021). Além disso, o Endrin pode se acumular em tecidos adiposos, representando um risco potencial de exposição prolongada e contínua. No Brasil o uso dos organoclorados como aldrin, BHC, DDT, e endrin foi proibido, contudo a sua contaminação continua presente, sendo encontrado em amostras biológicas humanas (LA SERRA et al 2023), peixes (MASSONE et al., 2023).

3.3.1 Métodos de quantificação e determinação do Endrin

A cromatografia gasosa é um método poderoso e confiável para a quantificação e determinação do Endrin. Esta técnica funciona pela injeção de uma amostra, que é vaporizada e transportada por um gás de arraste (geralmente hélio ou nitrogênio) através de uma coluna cromatográfica. Na coluna, os componentes se separam com base em suas propriedades de volatilidade e interação com o material da coluna (ROHR, 2018).

Quando ele elui da coluna é detectado, geralmente por um detector de captura de elétrons (ECD) devido à sua alta sensibilidade e seletividade para compostos organoclorados. A quantificação é então realizada com base na área sob a curva do pico cromatográfico, que é proporcional à sua concentração na amostra. Os limites de detecção e quantificação dependem do instrumento e das condições cromatográficas, mas geralmente são muito baixos, permitindo a determinação precisa mesmo em níveis de traço (ROHR, 2018).

Além da cromatografia gasosa, a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) também tem sido aplicada na análise do Endrin. Nessa técnica, o pesticida é separado por cromatografia em fase líquida em uma coluna de alta eficiência, podendo ser detectado por diferentes métodos, como UV-vis, fluorescência ou espectrometria de massas. A HPLC oferece vantagens, como alta seletividade e sensibilidade, possibilitando a determinação precisa em diferentes matrizes (AGUILAR VALLEJOS; BARREDA MACHACCA, 2021).

Outro método analítico amplamente utilizado é a espectrofotometria, que envolve a medição da absorção de radiação eletromagnética. Esse método baseia-se nas características espectrais únicas do pesticida e permite sua quantificação direta ou indireta através de reações colorimétricas específicas (PRADO, 2021).

A técnica de imunoensaio, como o ensaio imunoenzimático (ELISA), também tem sido empregada para a detecção do Endrin. Essa abordagem utiliza anticorpos específicos para o pesticida, permitindo a quantificação em amostras complexas. Os ensaios imunoenzimáticos são rápidos, sensíveis e oferecem potencial para a detecção em campo (PRADO, 2021).

Métodos eletroquímicos permitem à amplificação do sinal eletroquímico, resultando em uma maior sensibilidade na detecção do pesticida. Além disso, os métodos eletroquímicos oferecem boas seletividade, permitindo distinguir o Endrin de outros compostos presentes na amostra (DE MENDONÇA NETO et al., 2019). A detecção pode ser realizada em tempo real ou em curtos períodos de análise, o que é particularmente relevante para aplicações em campo ou monitoramento contínuo. Além disso, esses métodos são geralmente simples e de baixo custo, tornando-os atrativos para análises rápidas e em larga escala (BELTRÁN DUQUE, 2020).

A voltametria permite a detecção e quantificação do pesticida através de correntes elétricas geradas durante processos eletroquímicos. Eletrodos modificados, como eletrodos de carbono vítreo modificado ou eletrodos de pasta de carbono, têm sido utilizados para melhorar a sensibilidade e seletividade (ANDRADE et al., 2021).

A principal limitação é a complexidade das matrizes das amostras, que podem conter interferentes e compostos coexistentes. Isso pode afetar a seletividade e a precisão dos métodos eletroquímicos. Portanto, a preparação adequada da amostra e a seleção adequada dos eletrodos são essenciais para superar esses desafios (ROJAS PINEDO; APONTE MARTEL, 2023).

A utilização de materiais avançados, como nanomateriais, tem sido explorada para melhorar a sensibilidade e seletividade dos eletrodos. Além disso, técnicas de pré-concentração e amplificação de sinal têm sido desenvolvidas para melhorar a detecção em baixas concentrações do pesticida (BELTRÁN DUQUE, 2020).

Entre os métodos usados na análise de pesticidas, os métodos eletroanalíticos desenvolvidos desempenham um papel fundamental. Sendo a seleção do método adequado, sua otimização e a escolha do eletrodo de trabalho apropriado, três fatores importantíssimos, estando ligados à possível reação redox do analito e da faixa de trabalho.

Entre os organoclorados é reportado, principalmente o uso de três tipos de eletrodos de mercúrio: eletrodo de gotejante de mercúrio (DME), eletrodo de gota estática de mercúrio (SMDE) e o eletrodo de gota suspensa de mercúrio (HMDE), associados a diversos eletrólitos, sendo o de Brometo de tetrabutilamônio o mais usado (GARRIDO et al., 2004).

O último esforço de revisão de métodos eletroanalíticos para a controle e determinação de pesticidas foi realizado por GARRIDO et al. (2004). Reportando para detecção do Endrin apenas o uso de eletrodo de gotejamento de mercúrio (Dropping Mercury Eletrode – DMA), usando Técnica de Voltametria de Pulso Diferencial (DPV) usando como eletrólito uma solução 0,1N de Brometo de tetrabutilamônio dissolvido em uma solução composta por 40% de etanol, 20% de dimetilformamida e 40% de água deionizada, com potencial de -1,73 V, mas sem reportar o limite de detecção, citando o trabalho de FAYYAD et al. (1989). O estudo eletroquímico de pesticidas da classe dos organoclorados é particularmente difícil por depender da remoção de átomos de cloro e que sua baixa solubilidade em água, geralmente eles são estudados em fluido micelar, com uso de surfactantes para obtenção de uma melhor resposta. Os métodos mais usados são DPV e Voltametria de Stripping Adsorptivo (AdSV) (BAKIRHAN et al., 2018).

TESHOME et al. (2023) é o último trabalho realizado com Endrin. Divergindo das pesquisas realizadas até o momento, fez uso de um eletrodo carbono-vítreo modificado por gotejamento de uma solução de óxido de zinco com adição de cloreto ferroso, usando solução tampão PBS. O método utilizado foi a Varredura Linear de Tensão (LSV), com faixa de detecção de 0,1-70 µM e limite de detecção de 0,019 µM, variando o potencial de -1,2 a 0 V, com maior pico catódico sendo observado no potencial de -0,6V.

A ftalocianina de cobalto (CoPc) é um composto que apresenta uma estrutura planar contendo um íon central de cobalto rodeado por quatro anéis de ftalocianina. Essa estrutura confere à CoPc propriedades eletroquímicas notáveis, tornando-a um excelente eletrocatalisador para diversas reações redox (LOURENÇO et al., 2018). A capacidade redox da ftalocianina de cobalto está relacionada à sua capacidade de alternar entre diferentes estados de oxidação do íon de cobalto. Isso permite que a CoPc participe de reações de transferência de elétrons, tanto como agente oxidante quanto como agente redutor, facilitando reações eletroquímicas em sistemas de eletroanálise (DO NASCIMENTO et al., 2013a). Na eletroanálise, a ftalocianina de cobalto é frequentemente utilizada como um eletrocatalisador para melhorar a sensibilidade eletroquímica e a seletividade de detecção de analitos específicos. Por exemplo, a CoPc pode ser incorporada em eletrodos modificados para detecção eletroquímica de substâncias de interesse, como compostos orgânicos, íons metálicos ou moléculas biológicas (DO NASCIMENTO et al., 2013a; LOURENÇO et al., 2018).

A incorporação da ftalocianina de cobalto em eletrodos modificados permite a criação de interfaces eletroquímicas específicas, proporcionando um ambiente adequado para a reação eletroquímica dos analitos. Além disso, a CoPc pode facilitar a

transferência de elétrons entre a superfície do eletrodo e os analitos, melhorando a eficiência da reação redox (DO NASCIMENTO et al., 2013a; LOURENÇO et al., 2018). A presente pesquisa é a primeira a realizar a caracterização eletroquímica do Endrin através de eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina-cobalto.

3.4 Eletrodos utilizados em dispositivos eletroquímicos para detecção de pesticidas

Existem vários tipos de eletrodos que podem ser utilizados, cada um com suas vantagens e desvantagens. Eletrodos de metal, como os de platina, ouro e prata, são frequentemente usados devido à sua boa condutividade elétrica e resistência à corrosão. No entanto, eles podem ser caros e não são sempre os mais seletivos para pesticidas específicos (LIMA, 2021).

Para superar esses desafios, os eletrodos modificados têm sido desenvolvidos. Estes podem ser feitos a partir de uma variedade de materiais, incluindo nanopartículas de metal, compostos de carbono como grafite ou nanotubos de carbono, ou polímeros condutores. A modificação da superfície do eletrodo pode melhorar a seletividade e a sensibilidade do sensor para certos pesticidas. Por exemplo, o uso de eletrodos de carbono modificados com nanopartículas de prata tem demonstrado bom desempenho na detecção de Endrin (SANTOS, 2019).

Outra estratégia é o uso de enzimas ou outras moléculas bioquímicas para a detecção de pesticidas. Neste caso, o eletrodo é modificado com uma enzima que reage especificamente com o pesticida alvo. A reação enzimática provoca uma mudança no potencial elétrico ou na corrente que pode ser medida pelo eletrodo. Embora esta abordagem possa ser altamente seletiva e sensível, ela pode ser menos estável e mais cara do que outras opções (LIMA, 2021).

3.5 Impactos ambientais: efeitos na fauna, flora e ecossistemas aquáticos

A fauna é particularmente afetada pelo Endrin. A exposição a esse pesticida pode causar efeitos tóxicos agudos e crônicos em animais. A toxicidade é mais pronunciada em aves e mamíferos, pois essas espécies apresentam maior sensibilidade ao composto. A ingestão ou absorção pode resultar em disfunções neurológicas, afetando o sistema nervoso central dos animais. No mais, pode se acumular nos tecidos e órgãos dos animais, levando a efeitos cumulativos ao longo do tempo (PRADO, 2021).

A flora também pode ser prejudicada, já que esse pesticida interfere no processo de fotossíntese e no metabolismo das plantas, resultando em redução do crescimento e da produção de biomassa. A exposição pode causar danos às células vegetais, levando a distúrbios no desenvolvimento e na reprodução das plantas. Este também pode persistir no solo por longos períodos, afetando a qualidade do substrato e a disponibilidade de nutrientes para as plantas (PUICANO-RAMOS, 2021).

Os ecossistemas aquáticos são particularmente vulneráveis aos impactos do Endrin. A contaminação de corpos d'água, como rios, lagos e estuários, pode resultar em efeitos adversos na vida aquática. O Endrin é altamente tóxico para organismos aquáticos, como peixes, crustáceos e microorganismos. A exposição a concentrações elevadas pode levar à morte dos organismos, desequilibrando a cadeia alimentar e comprometendo a biodiversidade desses ecossistemas. Além disso, pode se acumular nos tecidos dos organismos aquáticos, representando um risco de bioacumulação e biomagnificação ao longo da cadeia alimentar (CABEZAS, 2022; CASTELO-BRANCO FLORES, 2019).

3.6 Riscos à saúde humana associados ao contato com o Endrin

A toxicidade aguda do Endrin é preocupante para a saúde humana. A exposição aguda a altas concentrações pode resultar em efeitos tóxicos imediatos, afetando principalmente o sistema nervoso central. Sintomas como tremores, convulsões, náuseas, vômitos e distúrbios respiratórios podem ocorrer em casos de intoxicação aguda. A gravidade dos efeitos depende da via e da dose de exposição (LEÓN SALGUERO; LÓPEZ LUDEÑA, 2020).

Além da toxicidade aguda, também apresenta toxicidade crônica. A exposição contínua a baixas doses ao longo do tempo pode levar a efeitos adversos à saúde. Estudos epidemiológicos e experimentais indicam que a exposição crônica está associada a distúrbios neurológicos, como disfunções cognitivas, alterações comportamentais e aumento do risco de desenvolvimento de doenças neurodegenerativas (SOUZA, 2021).

As principais vias de exposição incluem a ingestão, a inalação e o contato dérmico. A ingestão acidental de alimentos ou água contaminados é uma das vias mais comuns de exposição. A inalação de partículas ou vapores pode ocorrer durante a manipulação ou aplicação do pesticida. O contato dérmico pode ocorrer através do manuseio de materiais contaminados ou pela absorção através da pele (BENCOMO; MARÍN, 2021).

3.7 Regulamentações e restrições do uso do Endrin

A Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes é um importante marco internacional para a regulamentação do Endrin e de outros poluentes. Essa convenção, assinada por diversos países, visa eliminar ou restringir o uso de substâncias altamente tóxicas e persistentes. O Endrin é listado como um poluente orgânico persistente (POP) nessa convenção, o que resultou em proibições e restrições significativas ao seu uso em todo o mundo (PRADO, 2021).

Muitos países, conscientes dos riscos associados, implementara medidas que incluem proibições totais ou restrições no uso agrícola do Endrin, limites de exposição ocupacional, requisitos para o descarte seguro de resíduos e monitoramento ambiental para avaliar a contaminação do meio ambiente (BRAGA, 2022).

Diferentes regiões têm suas próprias regulamentações para lidar com os pesticidas. Essas podem variar em termos de restrições de uso, limites de exposição, monitoramento e aplicação de boas práticas agrícolas (LIGNANI; BRANDÃO, 2022).

As regulamentações e restrições têm como objetivo proteger a saúde humana e o meio ambiente, minimizando a exposição ao Endrin e seus efeitos adversos. Essas medidas visam controlar a produção, o uso, o transporte e o descarte do pesticida, além de promover a conscientização sobre os riscos associados e fornecer diretrizes para um manuseio seguro (ARRUBLA VÉLEZ et al., 2020).

REFERÊNCIAS

ABO-EL-MAKAREM, H. S., ABUSHAALA, M. M. Monitoring of some organochlorine residues in raw bovine milk in the west Delta area, Egypt. **Open Veterinary Journal**, v. 13, n. 6, p. 684–689, 2023.

AGUILAR VALLEJOS, A. L.; BARREDA MACHACCA, L. S. **Persistencia de los plaguicidas organoclorados en el biotopo acuático: uma revisión sistemática**. Universidad César Vallejo, Peru, 2021.

AKINSANYA, B. et al. Bioaccumulation of organochlorine pesticides, Procamallanus sp.(Baylis, 1923) infections, and microbial colonization in African snakehead fish sampled from Lekki Lagoon, Lagos, Nigeria. **Brazilian Journal of Biology**, v. 81, p. 1095-1105, 2020.

ANDRADE, P. H. M., et al. **Synthesis of TiO2@ MOF composites for the photodegradation of organic pollutants**. Universidade Federal de Minas Gerais, 2021.

ARAGÓ, M.; ARIÑO, C.; DAGO, À., et al. Simultaneous determination of hydroquinone, catechol and resorcinol by voltammetry using graphene screen-printed electrodes and partial least squares calibration. **Talanta**, v.160, p.138-143, 2016.

ARAUJO, W. R.; PAIXÃO, T. R. L. C. Fabrication of disposable electrochemical devices using silver ink and office paper. **Analyst,** v. 139, n.1, p. 2742–2747, 2014.

ARRUBLA VÉLEZ, J. P. et al. Resíduos de pesticidas na Cebola Junca (Allium fistulosum) cultivada em Risaralda, Colômbia**. Semina Ciências Agrárias**, v. 41, n. 05, supl. 01, p. 1875-1896, 2020.

BAKIRHAN, N. K., USLU, B., OZKAN, S. A. The Detection of Pesticide in: GRUMEZESCU, A. M.; HOLBAN, A. M. Foods Using Electrochemical Sensors. **Food Safety and Preservation**, p. 91–141, 2018. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814956-0.00005-6

BANN, J. M., LAU, S. C., POTTER, J. C., JOHNSON Jr., H. W, O'DONNELL, A. E., WEISS F. T.: Determination of endrin in agricultural products and animal tissues. **J. Agr. Food Chem**. v. 6, p.196-202,1958.

BELTRÁN DUQUE, M. A. **Estudio de pseudomonas extremaustralis CMPUJ U515, Bacillus Subtilis ATCC 6633 y Bacillus Thuringiensis Kurstaki HD- 1 en relación a estrés: Xenobióticos y Glifosfato**. Universidad Colegio Mayor de Cundinamarca, 2020.

BENCOMO, A. I. D.; MARÍN, V. G. **Contaminantes ambientales en líquido amniótico y efectos neonatales: un estudio transversal em gestantes de la Isla de Tenerife.** PhD thesis, Universidad de La Laguna (Canary Islands, Spain), 2021.

BONANSEA, R. I.; AMÉ, M. V.; WUNDERLIN, D. A. Determination of priority pesticides in water samples combining SPE and SPME coupled to GC–MS. A case study: suquía river basin (argentina). **Chemosphere**, [S.L.], v. 90, n. 6, p. 1860-1869, 2013.

BRAGA, V. S. M. **Gestão de risco no uso de pesticidas**: uma análise jurídica no Brasil e na União Europeia. PhD thesis, 2022.

CABEZAS, German Narro. Efectos de los plaguicidas organofosforados en la salud hepatológica de las personas y el medio ambiente en Paiján. **Revista Ciencia Y Tecnología**, v. 18, n. 3, p. 89-100, 2022.

CASTELO-BRANCO FLORES, C. Disruptors endocrins: impacte a la salut femenina. **Revista de la Reial Acadèmia de Medicina de Catalunya**, v. 34, n. 1, p. 27- 33, 2019.

CHAUHAN, C. Contemporary voltammetric techniques and its application to pesticide analysis: A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 37, p. 3231–3240, 2021.

COBLE, Y., HILDEBRANDT, P., DAVIS, J., RAASCH, F., CURLEY, A. Acute Endrin Poisoning. **JAMA**, v. 202, n. 6, pp, 489-493, 1967.

DE MENDONÇA NETO, A. C., et al. Agrotóxicos: Danos à saúde humana e ambiental. Existem outros caminhos? **Caderno de Graduação-Ciências Biológicas e da Saúde-UNIT-SERGIPE**, v. 5, n. 3, p. 91-91, 2019.

DEPEW , L.J. Field Evaluation of Insecticides to Control Pale Western Cutworm in Winter Wheat. **Journal of Economic Entomology**, v. 68, n. 1, p. 85–86, 1975.

DO NASCIMENTO, R. F. et al. Flow-injection electrochemical determination of citric acid using a cobalt(II)–phthalocyanine modified carbon paste electrode. **Talanta**, v. 105, p. 354–359, fev. 2013a.

DO NASCIMENTO, R. F. et al. Flow-injection electrochemical determination of citric acid using a cobalt(II)-phthalocyanine modified carbon paste electrode. **Talanta**, v. 105, p. 354–359, 15 fev. 2013b.

DOMINGUES, C. E., et al. **Otimização de metodologias analíticas para determinação de nicotina e pesticidas organoclorados em tabaco de cigarro contrabandeado para o Brasil**. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2022.

EDO-TAIWO, O.; AISIEN, M. S. O. Assessment of the Level of Pesticide Contamination in Amphibians from Cocoa Plantations at Ojo Camp-Ugboke, Southern Nigeria. **J. Appl. Sci. Environ. Manage**, v. 27, n.3, p. 509-517, 2023.

EISLER, RONALD. Acute Toxicities of Insecticides to Marine Decapod Crustaceans. **Crustaceana**, v. 16, n. 3, 1969, p. 302–10, 1969.

FAYYAD, M.; ALAWI, M.; ISSA, I. Differential pulse polarographic determination of organochlorine pesticides. **Analytical Letters**, v. 22, n. 8, p. 1939–1959, 1989.

FELIX, F. F., NAVICKIENE, S. DÓREA, H. S. Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) como Indicadores da Qualidade dos Solos. **Revista da Fapese**, v.3, n. 2, p. 39-62, 2007.

FLICKINGER, E. L., KING, K. A. Some Effects of Aldrin-Treated Rice on Gulf Coast Wildlife. **The Journal of Wildlife Management**, v. 36, n. 3, p. 706, 1972.

FOSTER, R. Laboratory Observations on the Effects of Insecticides on the White Coffee Borer Beetle, **The East African Agricultural Journal**, v. 21, n.1, p. 6 - 9, 1955.

GARRIDO, E. M., DELERUE-MATOS, C., LIMA, J. L. F. C., BRETT, A. M. O. Electrochemical Methods in Pesticides Control, **Analytical Letters** v. 37, n. 9, pp. 1755–1791, 2004.

KARUNARATHNE, I.; GUNNELL, D.; KONRADSEN, F.; EDDLESTON, M. How many premature deaths from pesticide suicide have occurred since the agricultural Green Revolution? **Clinical Toxicology**, [S.L.], v. 58, n. 4, p. 227-232, 2019.

KHADEMI, S. M. S.; SALEMI, A.; JOCHMANN, M.; JOKSIMOSKI, S.; TELGHEDER, U. Development and comparison of direct immersion solid phase micro extraction Arrow-GC-MS for the determination of selected pesticides in water. **Microchemical Journal**, [S.L.], v. 164, p. 106006, 2021.

KHANDEKAR, S. S., NORONHA, A. B. C., BANERJI, S. A. ORGANOCHLORINE PESTICIDE RESIDUES IN VEGETABLES FROM BOMBAY MARKETS: A THREEYEAR ASSESSMENT. **Environmental Pollution (Series B)**, v. 4, p.127-134, 1982.

KUMAR D. Tracing of contamination level of organochlorine pesticides in Bottle gourd (Lagenaria siceraria), Sponge gourd (Luffa aegyptiaca), Brinjal (Solanum melongena), Plum (Prunus domestica), Kiwi (Actinidia deliciosa) and Pineapple (Ananas comosus). **Curr Agri Res**, v. 11, n. 1, 2023.

LA SERRA, L., SALATHIEL, A. M., LANARO, R., MARTINIS, B., ROSELINO, M. Measurement of pesticides in hair samples from pemphigus foliaceous and pemphigus vulgaris patients in Southeastern Brazil, **Anais Brasileiros de Dermatologia**, in Press, 2023.

LEÓN SALGUERO, M. J.; LÓPEZ LUDEÑA, A. K. **Evaluación de diferentes tratamientos físicos y químicos para reducir el contenido de humedad en los lodos**

provenientes de la PTAR de la industria envasadora de gas domésticos, Eni Ecuador, en la Planta Pifo. B.S. thesis, 2020.

LIGNANI, L. B.; BRANDÃO, J. L. G. A ditadura dos agrotóxicos: o Programa Nacional de Defensivos Agrícolas e as mudanças na produção e no consumo de pesticidas no Brasil, 1975-1985**. História, Ciências, Saúde - Manguinhos**, v. 29, p. 337-359, 2022.

LIMA, T. S. **Degradação eletroquímica de pesticidas organofosforados utilizando eletrodos de diamante dopado com boro e estudo de materiais à base de grafeno para aplicação na reação de redução de oxigênio**. Tese apresentada a Universidade Federal de São Paulo, Diadema –SP, 2021.

LOURENÇO, A. S. et al. Voltammetric determination of tartaric acid in wines by electrocatalytic oxidation on a cobalt(II)-phthalocyanine-modified electrode associated with multiway calibration. **Analytica Chimica Acta**, v. 1008, p. 29–37, 2018.

LOZOWICKA, B.; KACZYNSKI, P.; PARITOVA, A.; KUZEMBEKOVA, G. B.; ABZHALIEVA, A.B.; SARSEMBAYEVA, N.B.; ALIHAN, K.. Pesticide residues in grain from Kazakhstan and potential health risks associated with exposure to detected pesticides. **Food And Chemical Toxicology**, [S.L.], v. 64, p. 238-248, 2014.

MASSONE, C.G.; DOS SANTOS, A.A.; FERREIRA, P.G.; CARREIRA, R.D.S. Persistent Organic Pollutants (POPs) in Sardine (Sardinella brasiliensis): Biomonitoring and Potential Human Health Effects. **Int. J. Environ. Res. Public Health**, v. 20, p. 2036, 2023.

MCLEESE, D. W., METCALFE, C. D., PEZZACK, D. S. Bioaccumulation of chlorobiphenyls and endrin from food by lobsters (Homarus americanus). **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 25, n. 1, p. 161–168, 1980.

METTERS, P. J., KADARA, O. R., BANKS, E. C. New directions in screen printed electroanalytical sensors: an overview of recent developments. **Analyst**, v. 136, p. 1067–1076, 2011.

MOREIRA, A. C. S. **Aplicação de pesticidas como fator/comportamento de risco para a saúde do trabalhador**: uma revisão sistemática. Tese de Doutorado, 2022.

NAIK, T. S. S. K.; SWAMY, B. E. K.. Pre-treated glassy carbono electrode sensor for catechol: A voltammetric study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.826, p.23-281, 2018.

OMER, V.V. Chronic and acute toxicity of the chlorinated hydrocarbon insecticides in mammals and birds. **Can Vet J**. v. 11, n.11, p.215-26, 1970.

PACHECO, W. F., SEMAAN, F. S., ALMEIDA, V. G. K. DE, RITTA, A. G. S. L., AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 516–537, 2013.

PANIS, C.; CANDIOTTO, L. Z. P.; GABOARDI, S. C.; GURZENDA, S.; CRUZ, J.; CASTRO, M.; LEMOS, B. Widespread pesticide contamination of drinking water and impact on cancer risk in Brazil. **Environment International**, [S.L.], v. 165, p. 107321, 2022.

PAUMGARTTEN, Francisco J.R.. Pesticides and public health in Brazil. **Current Opinion In Toxicology**, [S.L.], v. 22, p. 7-11, 2020.

PRADO, David. Poluentes orgânicos persistentes: A dúzia suja da convenção de estocolmo e a realidade brasileira. **Editora Dialética**, 2021.

PUICANO-RAMOS, E. E. M. **Ecotoxicología em macroinvertebrados y peces de ecosistemas acuáticos epicontinentales: Revisión bibliográfica** (compuestos farmacéuticos y fitosanitarios). Dissertação apresentada a Universidad de Jaén, Espanha, 2021.

RÊGO, I. C. V.; DOS SANTOS, G. N. V.; DOS SANTOS, G. N. V.; RIBEIRO, J. S.; LOPES, R. B.; DOS SANTOS, S. B.; DE SOUSA, A.; MENDES, R. A.; TAKETOMI, A. T. F.; VASCONCELOS, A. A. Organochlorine pesticides residues in commercial milk: a systematic review. **Acta Agronómica**, [S.L.], v. 68, n. 2, p. 99-107, 2019.

ROJAS PINEDO, B. L.; APONTE MARTEL, L. F. **Determinación del nivel de concentración de plaguicidas organoclorados en el río Neshuya, distrito de Neshuya, provincia de Padre Abad, Ucayali 2022**. Universidad Nacional de Ucayali, 2023.

ROHR, C. **Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para determinação de pesticidas organoclorados (OPCs) e bifenilas policloradas (PCBs) em leite cru**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade do Rio Grande do Sul, 2018.

SANTOS, L. E. R. **Degradação fotoeletroquímica dos pesticidas glifosato, atrazina, carbendazim e 2, 4-D em água utilizando eletrodos de nanotubos de Ti/TiO2, Ti/TiO2-Ag e Ti/TiO2-Au.** Dissertação apresentada a Universidade Federal de Mato Grosso, 2019.

SCHOLZ, F. Voltammetric techniques of analysis: the essentials. **Chem Texts**, v. 1, p. 17, 2015.

SILVA, R. F.; PAIXÃO, T. R. L. C.; TORRES, M. D. T. et al. Simple and inexpensive electrochemical paper-based analytical device for sensitive detection of Pseudomonas aeruginosa. **Sensors and Actuators B**: Chemical, v. 308, n.1, p. 127- 669, 2020.

SILVA, T. G.; ARAUJO, W. R.; MUÑOZ R. A. A. et al. Simple and sensitive paper-based device coupling electrochemical sample pretreatment and colorimetric detection, **Analytical Chemistry**, v. 88, n.1, p. 5145 - 5151, 2016.

SOUZA, A. T. F. **Rachel Carson e a primavera silenciosa: análise histórico-epistemológica para um saber sobre ciências**. Dissertação apresentada a Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2021.

SURMA, M., SADOWSKA-ROCIEK, A., DRASZANOWSKA, A. Levels of Contamination by Pesticide Residues, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), and 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) in Honeys Retailed in Europe. **Arch Environ Contam Toxicol**, v. 84, p. 165–178, 2023.

TESHOME, T., KITTE, S. A., GONFA, G., GURE, A. Electrochemical Determination of Endrin from Fruit Juice Samples at Glassy Carbon Electrode Modified with Fe Doped ZnO Nanomaterial. **Journal of Applied Electrochemistry**, (PREPRINT), 2023. https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2933553/v1

ZHANG, W., WANG, R., LUO, F., ET AL. Miniaturized electrochemical sensors and their point-of-care applications. **Chinese Chemical Letters** v.31, p. 589–600, 2020.

CAPÍTULO 2

ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF ENDRIN USING A COBALT(II)-PHTHALOCYANINE MODIFIED CARBON PASTE ELECTRODE

Maria Eduarda Araújo de Andrade Lemos[a], Sérgio Mendonça de Almeida[a,b] and Raphael Fonseca do Nascimento[a,c]

[a] *Universidade Católica de Pernambuco, Programa de Pós-graduação em Desenvolvimento de Processo Ambientais, Recife-PE, 50050-900, Brazil*

[b] *Universidade Católica de Pernambuco, Escola de Educação e Humanidades, Curso de Licenciatura em Ciências Biológicas e Museus de Arqueologia e Ciências Naturais Recife-PE, 50050-900, Brazil*

[a] *Universidade Católica de Pernambuco, Escola de Educação e Humanidades, Curso de Licenciatura em Química, Recife-PE, 50050-900, Brazil*

* raphaelufrpe@gmail.com / raphael.nascimento@unicap.br

Raphael Fonseca do Nascimento

Universidade Católica de Pernambuco,

Escola de Educação e Humanidades,

Curso de Licenciatura em Química, Recife-PE,

50050-900, Brazil Tel: +55-81-21194320

Abstract

This study presents the development of a novel sensor based on a cobalt phthalocyanine modified carbon paste electrode (CoPC-CPE) for the quantification and detection of Endrin. Endrin, a highly toxic organochlorine pesticide, carries significant environmental and health. The CoPC-CPE was prepared by incorporating cobalt phthalocyanine into the carbon paste matrix, enabling efficient electrocatalytic reduction of Endrin. Cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) were employed as electrochemical techniques to investigate the sensor's performance. The CoPc-CPE exhibited a well-defined cathodic peak potential at -0.12 V (vs. Ag/AgCl), corresponding to the reduction of Endrin. The linear range of the analytical curve spanned from 1 to 16 µM, demonstrating the sensor's wide dynamic range for Endrin quantification. The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) were determined to be 0.049 µM and 0.16 µM, respectively, indicating the high sensitivity of the sensor. Moreover, the selectivity of the CoPC-CPE sensor was evaluated by testing the interference from other pesticides, including lindane, endosulfan, DDT, DDE, and heptachlor. The results revealed that these pesticides did not interfere with the detection of Endrin on this sensor platform. The developed CoPC-CPE sensor offers a promising approach for rapid and reliable quantification and detection of Endrin in environmental samples. Its superior selectivity, wide linear range, and low LOD make it suitable for practical applications in environmental monitoring and control of Endrin contamination.

Keywords: Endrin, cobalt phthalocyanine, carbon paste electrode, electrocatalysis, sensor, analytical methods

1. Introduction

During the latter half of the 20th century, there was a remarkable increase in food production capacity, known as the Green Revolution (1). A pivotal role was played by the introduction of novel pesticides like Endrin. These compounds significantly contributed to crop protection and were employed in various agricultural capacities such as pesticides, herbicides, insecticides, and fungicides. However, it is important to highlight that these pesticides are highly toxic, and they might result at significant risks and irreversible damage to human and animal health (2). Pesticide contamination is one of the major global health concerns. The use of these substances can lead to contamination of crops, water, and soil (3), which, in turn, can lead to contamination of plants, animals, their derivatives, and even humans. The extent of contamination varies depending on the characteristics of the pesticide and its mode of dispersion (4).

Pesticides play a crucial role in modern agriculture, assisting in agricultural production and meeting the global demand for food. However, their improper use and persistence, retaining toxicity for prolonged periods, can lead to food contamination and consequent health risks. Many pesticides are classified as Persistent Organic Pollutants (POPs) due to their resistance to degradation and ability to accumulate over long periods (5).

Organochlorine pesticides are a significant example of this class, being widely used, and their lipophilic nature results in accumulation in meats, milk, fish, and living tissues in general (6). Organochlorine pesticides (OCPs) are particularly concerning due to their resistance to degradation and their prevalence as residues in various food products. These unnecessary pesticide residues represent significant health risks, including nausea, vomiting, cancer, neurological damage, reproductive system deformities, congenital defects, and compromised immune system. Endrin pesticide is an example of an organochlorine pesticide widely used in the past. Its origin dates to the 1950s when it was first synthesized as an insecticide for agricultural pest control. It is known for its high toxicity and persistence in the environment, which led to its restriction and prohibition in many countries (7).

Endrin is an organochlorine insecticide related to Aldrin, Dieldrin, and more remotely to Dichlorodiphenyltrichloroethane (8). According to the International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC, the name of Endrin is: (IR, 4S, 4aS, 5S, 6S,7R, 8R, 8aR) - 1, 2, 3, 4, 10. 10-hexachloro-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-octahydro-6, 7-epoxy-1, 4: 5, 8-dimethanonaphthalene. Its chemical structure consists of a central ring with carbon atoms bonded to chlorine and hydrogen atoms, as well as an oxygen functional group attached to one of the carbon atoms, $C_{12}H_8Cl_6O$.

Endrin pesticide is a highly toxic chemical compound that was extensively used in agriculture, widely used to protect crops such as rice, wheat, cotton, sugarcane, corn, fruits, and vegetables, as an insecticide and rodenticide. It was initially employed as a pesticide for agricultural pest control (9,10), and soon became a problem due to contamination of various foods, such as seafood (11), rice (12) and honey (13). It was widely used as a broad-spectrum insecticide applied to various agricultural crops, including cotton, corn, citrus fruits, vegetables, among others. Its application aimed to control a variety of pests, such as chewing and sucking insects, termites, and rodents. While demonstrating efficacy as a pesticide, this agrochemical engenders substantial hazards to both human well-being and the environment, classifying it within the realm of Persistent Organic Pollutants – POPs (14). It is highly toxic, carcinogenic, and persistent in the environment. Exposure to Endrin can occur through ingestion, inhalation, or dermal contact. Studies have shown that this compound can affect the central nervous system, leading to neurological disorders such as seizures, tremors, behavioral disorders, and even death in severe cases. Additionally, Endrin can accumulate in adipose tissues, posing a potential risk of prolonged and continuous exposure.

Insert Figure 1

The development of a convenient, fast, and economical method for the determination of Endrin in food samples is crucial. Traditional chromatographic techniques such as UPLC-MS/MS (15), GC-MS/MS (16) and HPLC-UV (17) have

commonly been used to detect OCP residues in food matrices. However, these methods often involve laborious sample pre-treatment steps, extensive extraction and pre-concentration procedures, as well as the use of expensive instruments. Consequently, there is a need to explore easier and faster methods for the quantification of these pesticides. In recent years, electrochemical techniques have emerged as a promising alternative for the analysis of pesticide residues. These methods offer advantages such as rapid processing, portable instrumentation, ease of use, selectivity, and sensitivity (18)

The determination and quantification of Endrin in environmental and biological samples are generally performed using analytical methods such as gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). This technique is widely accepted due to its high sensitivity and specificity, allowing for the detection of very low concentrations of the pesticide in different matrices (16)

The evolution of electrochemical sensors represents an interesting and effective option in the monitoring contaminants in various samples since these analytical devices can be produced at low cost and have portable characteristics that allow for on-site analysis, eliminating the need to transport samples to laboratories (19). In addition, the use of electroanalytical techniques, such as voltammetry, often enables measurements to be performed without the need for sample preparation steps, such as prior purification or digestion. These techniques are considered simple yet highly sensitive and selective, with low detection limits and allowing for rapid analyses (20)

Electrochemical methods have been attracting increasing attention in analytical investigations and environmental applications due to advantages such as fast response, inexpensive instrumentation, low cost, simple operation, timesaving, high sensitivity, and excellent selectivity (21). The aim of this study was developing a new methodological approach for detection and quantification of Endrin.

2. Experimental

2.1. Materials and reagents

Cobalt(II)-phthalocyanine (CoPC) 97% (catalog number 307696), mineral oil, and graphite powder (≤ 20 μm), Endrin, Lindane, DDT, Endosulfan, and DDE were acquired from Sigma-Aldrich. All other chemicals were of analytical grade and used as received. All solutions and subsequent dilutions were prepared in ultra-pure water obtained from a Millipore Milli-Q system (resistivity ≥ 18 MΩ·cm). Unless otherwise specified, an acetic acid/sodium acetate buffer at pH 4.5 (0.1 mol L^{-1}) was used as the supporting electrolyte in the experiments. The supporting electrolytes used in the pH studies were H_2SO_4 at pH 1.2, phthalate/hydrochloric acid at pH 3.0, phthalate/sodium hydroxide at pH 5.9, hydrogen phosphate/dihydrogen phosphate at pH 7.0, and ammonia/ammonium chloride at pH 9.0. All solutions were prepared with deionized water, with conductivity < 0.1 μS cm-1 (Millipore Milli-Q ultrapure water) were prepared using analytical grade reagents obtained from VETEC. The pH was measured using a Metrohm Herisau pH meter (Switzerland, model 827).

2.2. Voltammetric parameters and electrochemical cell

All voltammetric experiments were performed using a PalmSens3® potentiostat/galvanostat with a three-electrode setup. Cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) studies were carried out in a conventional 10 mL cell. The observed results were obtained using an Ag/AgCl reference electrode (KCl, 3 mol L^{-1}) and a platinum wire as the auxiliary electrode.

2.3 Preparation of carbon paste electrodes

The simple and modified carbon pastes were prepared by direct mixing (w/w) for 10 minutes in a mortar, using x% of CoPC (x = 0, 1, 3, 6, and 9), (60-x)% of carbon powder, and 40% of mineral oil, following the procedure of (21).

The electrodes were made by filling the paste into a glass tube with an internal diameter of 3 mm, with a copper wire at the opposite end for electrical contact. The electrode surface was then smoothed with weighing paper, and before being used, each electrode was electrochemically treated by cyclic voltammetry at 100 mV s^{-1} (10 cycles from 0 to -1.0 V) in an acetate buffer at pH 4.5.

2.4 Chromatographic parameters

The determination of OCP utilized an HP 5890 Series II gas chromatograph manufactured by Hewlett-Packard (Palo Alto, CA, USA), coupled with an HP 5971 MS detector. Separation was executed on an Agilent fused silica capillary column, specifically the HP-5 (30 m x 0.25 mm I.D.; 0.25 µm film thickness) (Folsom, CA, USA). The temperature of the GC-MS interface was meticulously set at 300 ^{o}C. Automated sample injection was facilitated by an HP 7673 autosampler, operating in the splitless mode, with the split outlet opened after 1.5 minutes and the injector port temperature maintained at 270 ^{o}C. The helium carrier gas maintained a consistent flow rate of 1 mL min^{-1}. The column temperature protocol encompassed the following steps: initially, 90 ^{o}C was maintained for 1 minute, followed by a gradual increase of 12 ^{o}C per minute up to 150 ^{o}C, which was then held for 1 minute. Subsequently, there was an incremental rise of 2 ^{o}C per minute up to 230 ^{o}C, held for 3 minutes, and eventually, a stepwise increment of 10 ^{o}C per minute up to 275 ^{o}C, maintained for 25 minutes.

2.5 Recovery studies

A volume of 1.0 mL of the spiking standard solutions containing the endrin mixture in was added to juice fruit homogenized to obtain the fortification level of 10 ppb of the pesticides in the matrix. A minimum of one fortification level with three replicates were prepared. All samples were treated and analyzed using GC-MS in the SIM mode and DP-sensor CoPC-CPE, as previous described (21,22).

3. Results and Discussion

3.1. Voltammetric behaviour of Endrin

Although Endrin was not electroactive on an unmodified CPE, three well-defined cathodic waves are observed around potentials of -0.175 V**(a),** -0.4 V**(b)**, and -0.88 V**(c)** (Fig. 2A), which can be clearly observed on a CoPC-CPE. The appearance of these reduction processes was consistent with those previously observed by (KOZUB; COMPTON, 2010) and was associated with the reduction of cobalt III/II and cobalt II/I. It was also observed that the cathodic process attributed to the reduction state from III to II (a) was more sensitive to Endrin after the addition of 20 µmol L^{-1} of the pesticide. The current signal showed a significant increase, demonstrating the existence of an electrocatalytic cycle (the electrochemically reduced Co(III)PC was chemically reduced to Co(II)PC by Endrin molecules) in the reaction mechanism. The electrochemical behavior of CoPC made it a significant electronic mediator for the electrocatalysis of Endrin, opening up possibilities for the development of electroanalytical methods for its determination.

Insert Figure 2

Furthermore, as shown in Fig. 2B, there is a linear dependence (r^2 = 0.9955) between the peak current and the square root of the scan rate. The redox processes exhibited characteristics of an irreversible system, as described by the Randles-Sevcik equation: $Ipa\ (A) = 2.99 \times 10^5\ n(\alpha c + n')^{1/2}\ A[O]_\infty\ D_O^{1/2} v^{1/2}$, demonstrating that the electrochemical process was governed by diffusion-controlled mass transfer. All this electrochemical behavior was in accordance with what has been reported in the literature (23).

Insert Figure 3

A linear dependence (~59 mV pH^{-1}) between the peak potential and the solution pH (pH = 3.0 - 8.0) was observed, as shown in Figure 3A, indicating the presence of an acid-base equilibrium. This suggests that the electrochemical process involved an equal number of protons and electrons in the reduction of CoPC and the oxidation of Endrin. Since the half-width of the Endrin DP peak is $W_{1/2}$ ~ 95 mV, it can be concluded that the reduction reaction occurs with the addition of one electron ((24).

The operating potential and pH were crucial for the analytical performance of the sensor in the proposed voltammetric method. Figure 3B shows the strong influence of pH on the electrochemistry of Endrin and reveals an optimal sensitivity in the pH range of 4-5, in agreement with the literature, highlighting what appears to reflect the acidic pH range (25,26). Additionally, the operating potential was a function of pH. Thus, an acetate buffer (pH = 4.2) was chosen as the electrolyte as it represented an optimal compromise between sensitivity, signal stability, and protection against certain electroactive interferences.

3.2. Interferents

The efficacy of the proposed method's selectivity was assessed across a range of specific pesticides, lindane **(a)**, endosulfan **(b)**, DDT **(c)**, and DDE **(d)**. These compounds hold the potential to disrupt the endrin transmission process (▬) occurring at the electrode's surface (Fig. 3). Even when subjecting a 20 µmol L^{-1} endrin reduction current to an equimolar blend of these pesticides, the interference with endrin was found to be negligible. This analysis demonstrates that the presence of the pesticides induced current fluctuations of less than 4%. This outcome validates the selectivity of the developed sensor tailored for endrin detection. **Table 1** presents a comparative analysis of the performance of the proposed techniques for differential pulse voltammetry (DP) in contrast to several significant methodologies documented in the literature. As a result, the newly suggested approaches emerge as particularly advantageous when juxtaposed with their predecessors, owing to the simplified sensor preparation process.

Insert Figure 4

Insert Table 1

3.3. Analytical application of the CoPC-CPE to real sample

Differential Pulse (DP) can be used to obtain sensitive and selective quantification of endrin. Figure 5A displays the DP voltammetric responses under optimized conditions of frequency, pulse height, and step potential for increasing concentrations of endrin on a carbon paste electrode containing cobalt phthalocyanine (CoPC-CPE). Well-defined DP voltammetric peaks are obtained for the oxidation of Endrin through the reduction of CoPC, with cathodic peak potentials at -0.127 V. The corresponding calibration plot (Figure 5B) shows a linear relationship ($r^2 = 0.9962$) in the concentration range of 1 to 16 µmol L^{-1} ([Ipc = -0.01581[endrin] + 0.0002). Under these conditions, the detection limit was calculated as 0.049 µmol L^{-1} (3σ/S, where σ is the standard deviation of the blank signal and S is the sensitivity), and the quantification limit was calculated as 0.16 µmol L^{-1} (10σ/S).

Insert Figure 5

The usefulness of the CoPC-CPE as an electrochemical sensor for endrin determination was illustrated by applying the proposed DP method to the analysis of five different commercial fruit juices. The concentration values obtained for endrin exhibit a robust concurrence with those acquired through an GC-MS method (22), employed as a gold standard for comparative purposes, as detailed in Table 2. This unequivocally underscores the method's reliability and underscores its precision. Remarkably, a meticulous statistical analysis, conducted at a 95% confidence level, establishes the absence of significant disparities between the two approaches, thereby fortifying the credibility and dependability of the proposed method.

Insert Table 2

4. Conclusion

The indirect oxidation of Endrin on a CoPC-CPE surface is suitable for analytical applications of the modified electrode as a sensor in voltammetric assays. The sensor can be applied for Endrin determination in a low micromolar range with precision and selectivity in batch analysis using differential pulse voltammetry (DP). Therefore, the proposed approaches offer advantages compared to the voltammetric methods described in the literature, with important features such as lower detection limits, wider linear response ranges, sensor robustness for multiple determinations, ease of electrode surface preparation and renewal. Furthermore, the physical stability of the electrode enables its application in flow analysis systems.

It should be emphasized that the sensor requires low maintenance and exhibits high durability, as it can be stored at room temperature and has a lifespan of several months. These characteristics make this sensor highly promising for routine applications.

CONFLICTS OF INTEREST

There are no conflicts to declare.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors express their gratitude to CEMACBIOS - UNICAP for their invaluable structural support, as well as to CAPES for their generous financial backing of the postgraduate scholarship.

References

1. Subramanian K. Revisiting the Green Revolution: Irrigation and Food Production in Twentieth-Century India.
2. Karunarathne A, Gunnell D, Konradsen F, Eddleston M. How many premature deaths from pesticide suicide have occurred since the agricultural Green Revolution? Vol. 58, Clinical Toxicology. Taylor and Francis Ltd; 2020. p. 227–32.
3. Panis C, Candiotto LZP, Gaboardi SC, Gurzenda S, Cruz J, Castro M, et al. Widespread pesticide contamination of drinking water and impact on cancer risk in Brazil. Environ Int. 2022 Jul 1;165.
4. Khademi SMS, Salemi A, Jochmann M, Joksimoski S, Telgheder U. Development and comparison of direct immersion solid phase micro extraction Arrow-GC-MS for the determination of selected pesticides in water. Microchemical Journal. 2021 May 1;164.
5. Alharbi OML, Basheer AA, Khattab RA, Ali I. Health and environmental effects of persistent organic pollutants. Vol. 263, Journal of Molecular Liquids. Elsevier B.V.; 2018. p. 442–53.
6. Shoiful A, Fujita H, Watanabe I, Honda K. Concentrations of organochlorine pesticides (OCPs) residues in foodstuffs collected from traditional markets in Indonesia. Chemosphere. 2013;90(5):1742–50.
7. Hawkins NJ, Bass C, Dixon A, Neve P. The evolutionary origins of pesticide resistance. Biological Reviews. 2019 Feb 1;94(1):135–55.
8. Coble Y, Hildebrandt P, Davis J, Raasch F, Curley A. Acute Endrin Poisoning [Internet]. Available from: http://jama.jamanetwork.com/
9. Foster R. Laboratory Observations on the Effects of Insecticides on the White Coffee Borer Beetle. The East African Agricultural Journal. 1955 Jul;21(1):6–9.
10. J. M. Bann; S. C. Lau; J. C. Potter; H. W. Johnson Jr.; A. E. O'Donnell and F. T. Weiss. Insecticide Residues, Determination of Endrin in Agricultural Products and Animal Tissues [Internet]. 1958 [cited 2023 Aug 9]. Available from: https://doi.org/10.1021/jf60085a002

11. Sundhar SSRJ, SR, ASJN. Impact of thermal cooking processes on organochlorine pesticide residues (OCPs) in the edible green seaweed, Ulva lactuca, and associated human health risk assessment. Journal of Food Composition and Analysis. 2023 Aug;121:105370.
12. Tang L, HK, NT, & IK. Preciseness, rather than simplicity, is required to assess pesticide reduction strategies: Findings from rice production in Japan. Science of The Total Environment. 2023;887:163636.
13. Breda D, FD, GG, SE, ZV, AD, . . . & NF. A deeper understanding of system interactions can explain contradictory field results on pesticide impact on honey bees. Nat Commun. 2022;13(1):5720.
14. Liu Z, RX, DX, SAK, & ZX. Remediation of environmentally persistent organic pollutants (POPs) by persulfates oxidation system (PS): A review. Science of The Total Environment. 2023;863:160818.
15. Ly TK, Ho TD, Behra P, Nhu-Trang TT. Determination of 400 pesticide residues in green tea leaves by UPLC-MS/MS and GC-MS/MS combined with QuEChERS extraction and mixed-mode SPE clean-up method. Food Chem. 2020;326:126928.
16. Rodrigues MVN, Reyes FGR, Magalhães PM, Rath S. GC-MS Determination of Organochlorine Pesticides in Medicinal Plants Harvested in Brazil. Vol. 18, J. Braz. Chem. Soc. 2007.
17. Rushworth ID, Higgitt C, Smith M, Gibson LT. Non-invasive multiresidue screening methods for the determination of pesticides in heritage collections. Herit Sci. 2014 Feb 4;2(1).
18. Teshome T, Kitte SA, Gonfa G, Gure A. Electrochemical Determination of Endrin from Fruit Juice Samples at Glassy Carbon Electrode Modied with Fe Doped ZnO Nanomaterial. 2023; Available from: https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2933553/v1
19. Ataide VN, Mendes LF, Gama LILM, De Araujo WR, Paixaõ TRLC. Electrochemical paper-based analytical devices: Ten years of development. Vol. 12, Analytical Methods. Royal Society of Chemistry; 2020. p. 1030–54.
20. Lourenço AS, Nascimento RF, Silva AC, Ribeiro WF, Araujo MCU, Oliveira SCB, et al. Voltammetric determination of tartaric acid in wines by electrocatalytic oxidation on a cobalt(II)-phthalocyanine-modified electrode associated with

multiway calibration. Anal Chim Acta [Internet]. 2018 May;1008:29–37. Available from: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267018300692

21. Do Nascimento RF, Selva TMG, Ribeiro WF, Belian MF, Angnes L, Do Nascimento VB. Flow-injection electrochemical determination of citric acid using a cobalt(II)-phthalocyanine modified carbon paste electrode. Talanta. 2013 Feb 15;105:354–9.
22. Rodrigues MVN, Reyes FGR, Magalhães PM, Rath S. GC-MS Determination of Organochlorine Pesticides in Medicinal Plants Harvested in Brazil. Vol. 18, J. Braz. Chem. Soc. 2007.
23. Brett, C. M. A. Oliveira-Brett AM. Electrochemistry: Principles, Methods and Aplications. 1993.
24. A. J. Bard, L. R. Faulkner. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. New York: Wiley; 2001.
25. Fayyad M, Alawi M, Issa I. Differential pulse polarographic determination of organochlorine pesticides. Anal Lett. 1989;22(8):1939–59.
26. Teshome T, Kitte SA, Gonfa G, Gure A. Electrochemical Determination of Endrin from Fruit Juice Samples at Glassy Carbon Electrode Modied with Fe Doped ZnO Nanomaterial. 2023; Available from: https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2933553/v1

TABLES

Table 1 - Comparison of endrin electrochemical determination methodologies.

Technique	Electrode	Sample	Detection limit (μmol L^{-1})	Linear range (μmol L^{-1})	Interferences	Ref.
DPV	HMDE	Water	Not reported	71.22 – 611.8	Not reported	(25)
LSV	GCE-Fe-ZnO	Fruit juice	0.019	0.1-70	lindane, endosulfan, DDT, DDE, and Hept-Chlor-Ha	(26)
DPV	CoPC-CPE	Fruit juice	0.049	1-16	lindane, endosulfan, DDT, DDE	This work

Table 2 - Endrin concentrations recovery in five commercial citric juices (n=3).

Sample	Endrin recovery			Relative error (%)
	Spiked (ppb)	GC-MS comparative method–average recovery (%)	DP proposed method – average recovery (%)	
A	5	91.56 ± 0.12	89.78 ± 0.02	-1.94
	10	94.02 ± 0.09	93.42 ± 0.20	-0.63
	20	99.56 ± 0.37	101.22 ± 0.32	1.66
B	5	90.51 ± 0.25	93.34 ± 0.40	3.03
	10	102.03 ± 0.56	100.31 ± 0.47	-1.68
	20	88.74 ± 0.46	92.93 ± 0.02	4.72
C	5	96.50 ± 0.11	98.41 ± 0.52	-0.01
	10	105.20 ± 0.03	102.18 ± 0.29	-2.87
	20	97.34 ± 0.03	95.23 ± 0.11	-2.16
D	5	95.20 ± 0.19	97.65 ± 0.13	2.57
	10	107.05 ± 0.07	104.15 ± 0.10	-2.71
	20	87.09 ± 0.11	90.10 ± 0.08	3.45
E	5	99.76 ± 0.52	102.80 ± 0.55	3.05
	10	107.01 ± 0.08	103.08 ± 0.10	-3.67
	20	98.91 ± 0.19	102.34 ± 0.26	3.46

FIGURES

Fig. 1. Figure 1. Molecular structure of Endrin pesticide.

Fig. 2. Successive CVs of 20 mmol L^{-1} Endrin (—) in **(A)** acetate buffer, pH = 4.2, ν = 50 mV s^{-} and **(B)** acetate buffer, pH = 4.2. (—) First scan, ν = 50 mV s^{-1}. **(B)** CVs of 300 mmol L^{-1} 7-mGuo in phosphate buffer, pH = 7.2 under different scan rates (20, 50, 100, 250 and 500 mV s^{-1}).

Fig. 3. (A) 3D plot of DPVs (with base line correction) of 20 mmol L^{-1} Endrin vs. pH. ν = 5 mV s^{-1}. **(B)** Plots of (□) I_{pa} and (■) E_{pa} vs. pH.

Fig. 4. **(A)** DP voltammograms of Endrin (—) interferents in acetate buffer, pH = 4.2. **(B)** Peak current **(a)** lidane, **(b)** endosulfan, **(c)** DDT and **(d)** DDE.

Fig. 5. (A) DPVs (with base line correction) of 0, 1, 2, 4, 8, 10, 12, 14 and 16 mmol L^{-1} of Endrin and **(B)** Analytical curve in acetate buffer, pH = 4.2, ν = 5 mV s^{-1}.

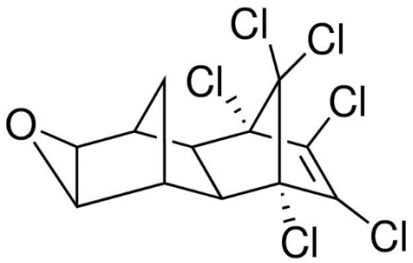


Figure 1. Molecular structure of Endrin pesticide.

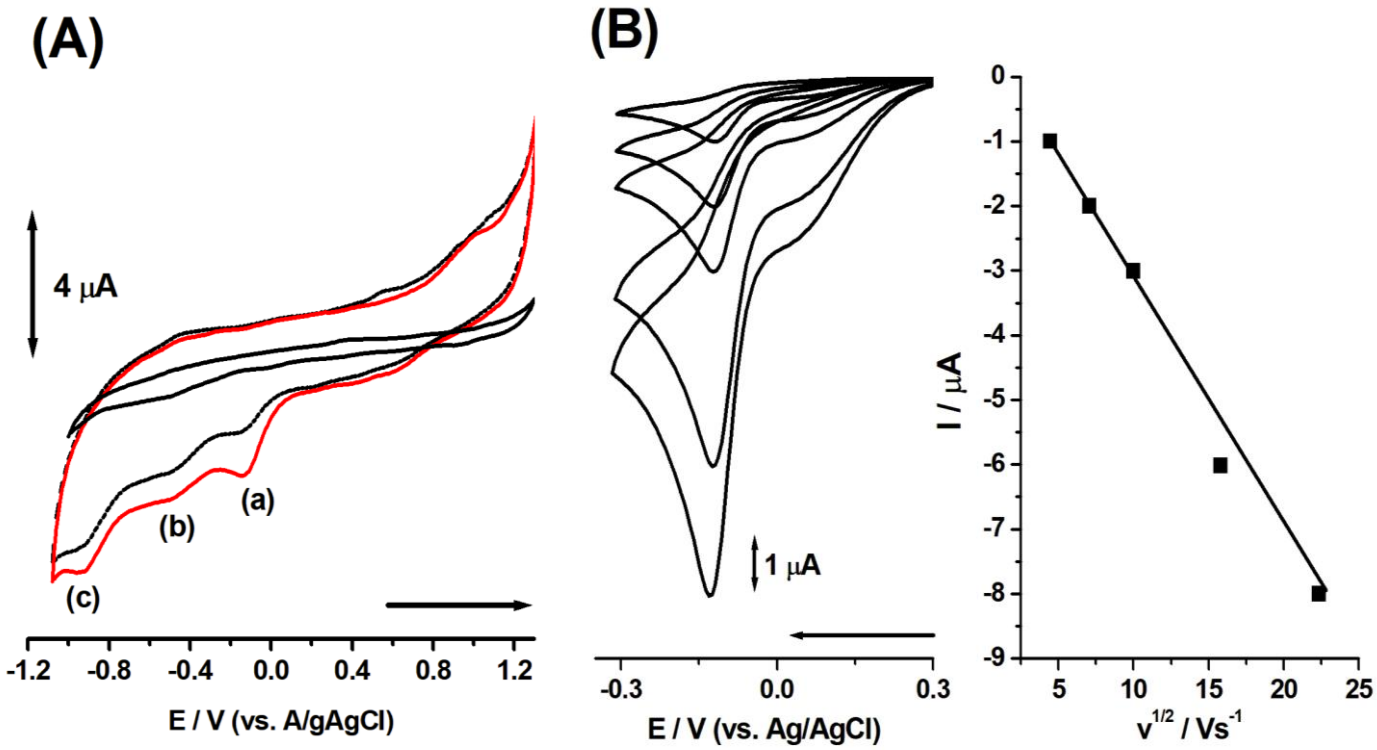


Fig. 2. Successive CVs of 20 mmol L^{-1} Endrin (—) in **(A)** acetate buffer, pH = 4.2, ν = 50 mV s^{-} and **(B)** acetate buffer, pH = 4.2. (—) First scan, ν = 50 mV s^{-1}. **(B)** CVs of 300 mmol L^{-1} 7-mGuo in phosphate buffer, pH = 7.2 under different scan rates (20, 50, 100, 250 and 500 mV s^{-1}).

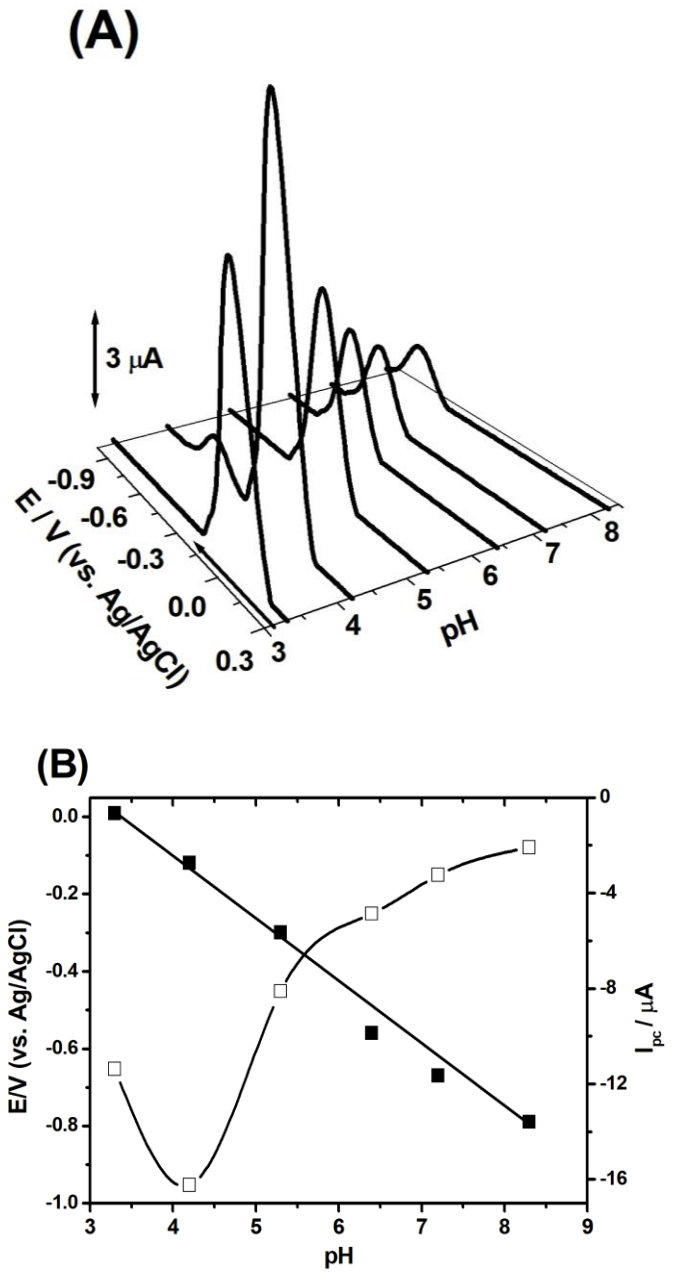


Fig. 3. (A) 3D plot of DPVs (with base line correction) of 20 mmol L^{-1} Endrin vs. pH. ν = 5 mV s^{-1}. **(B)** Plots of (□) I_{pa} and (■) E_{pa} vs. pH.

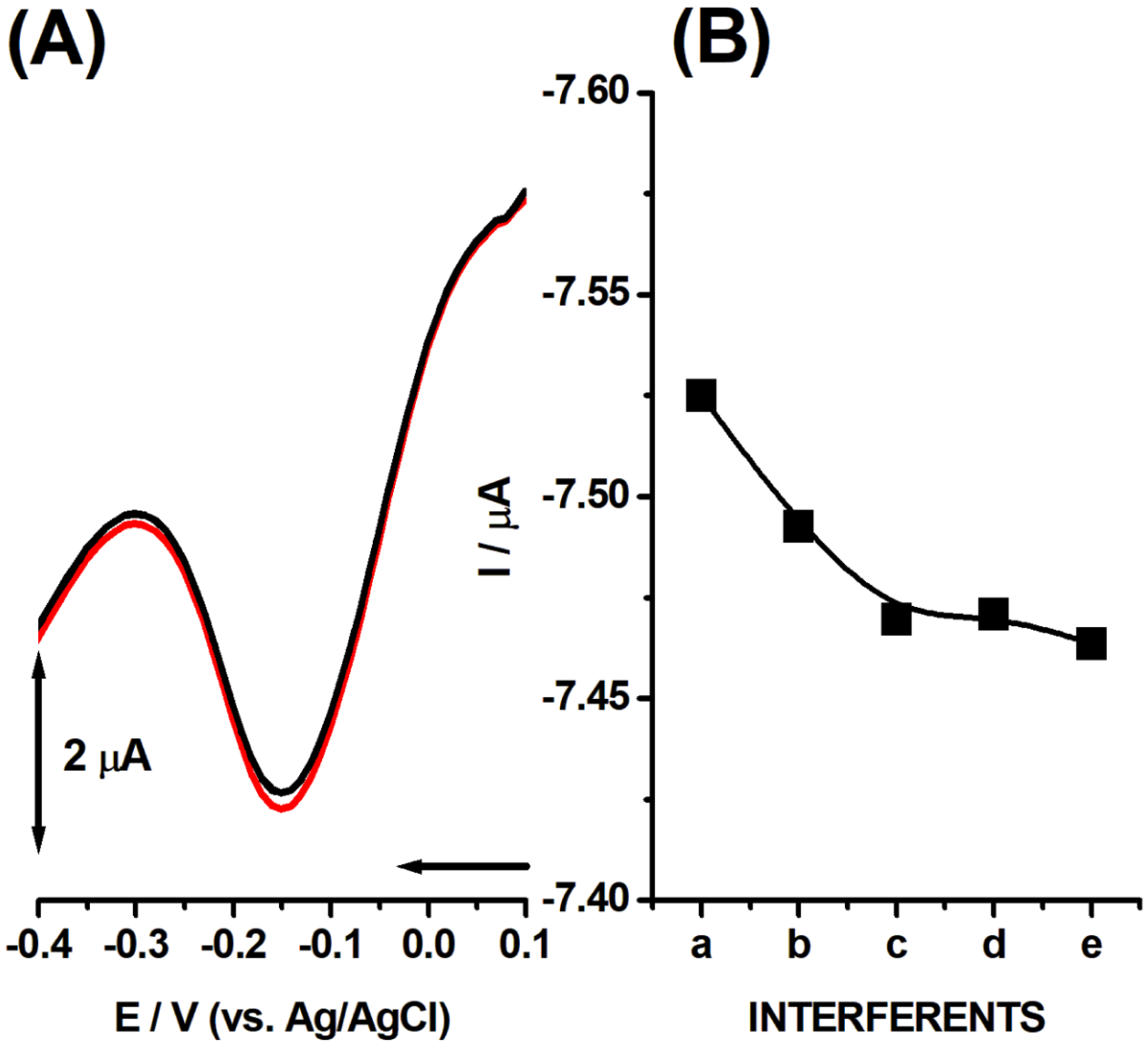


Fig. 4. **(A)** DP voltammograms of Endrin (—) interferents in acetate buffer, pH = 4.2. **(B)** Peak current endrin **(a),** lidane, **(b)** endosulfan, **(c)** DDT and **(d)** DDE.

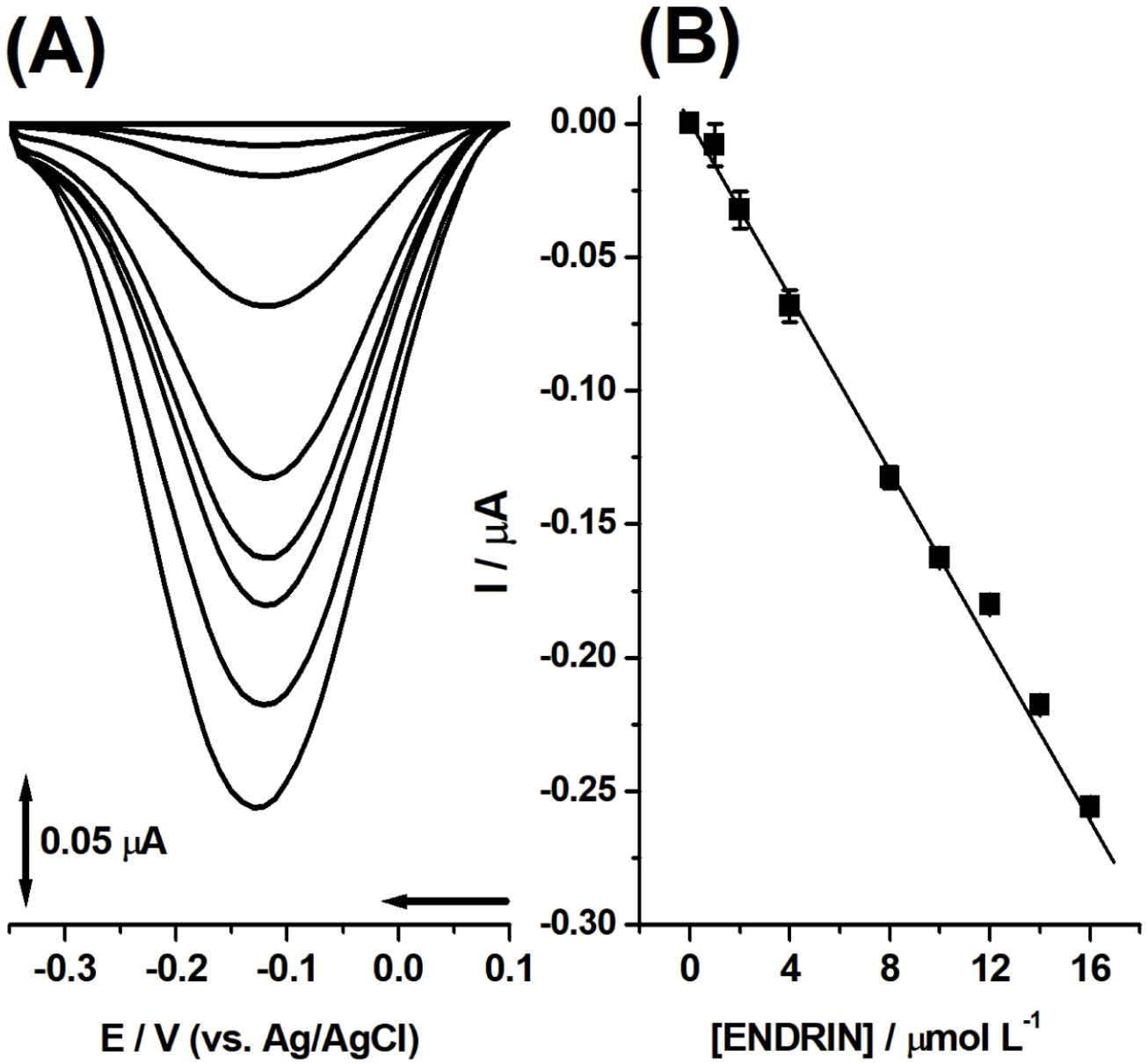


Fig. 5. (A) DPVs (with base line correction) of 0, 1, 2, 4, 8, 10, 12, 14 and 16 mmol L^{-1} of Endrin and **(B)** Analytical curve in acetate buffer, pH = 4.2, ν = 5 mV s^{-1}.

***Checklist**

Submission checklist

- Cover Letter
- Novelty Statement
- Highlights
- Manuscript (including abstract, keywords and with spell checked)
- Tables (including titles, description, footnotes)
- Figures (including relevant captions)
- Checklist
- List of Three Potential Reviewers
- All references mentioned in the Reference List are cited in the text, and vice versa

CONCLUSÃO

A oxidação indireta do Endrin em uma superfície de CoPc-CPE é adequada para aplicações analíticas do eletrodo modificado como sensor em ensaios voltamétricos. O sensor pode ser aplicado na determinação do Endrin em uma faixa de baixo micromolar com precisão e seletividade na análise em batelada usando voltametria de pulso diferencial (DP). Portanto, as abordagens propostas apresentam vantagens em comparação com as descritas na literatura, como as de cromatográficas, com características importantes, como limites de detecção mais baixos, faixas de resposta linear mais amplas, robustez do sensor para muitas determinações, facilidade de preparação e renovação da superfície do eletrodo. Além disso, a estabilidade física do eletrodo permite sua aplicação em sistemas de análise em fluxo.

Deve-se enfatizar que o sensor requer baixa manutenção e apresenta alta durabilidade, uma vez que pode ser armazenado em temperatura ambiente e possui uma vida útil de vários meses. Essas características tornam este sensor muito promissor para aplicações rotineiras.