

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**

Campus São Bernardo

Coordenação do Curso de Licenciatura em Ciências Naturais/Química

## **Projeto de Pesquisa**

***“ELABORAÇÃO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS E CATALISADORES  
FOTOELETROQUÍMICOS PARA APLICAÇÕES DE MONITORAMENTO E  
DECOMPOSIÇÃO DE ESPECÍES QUÍMICAS OU SEUS RESÍDUOS ORIUNDAS  
DE AGROTÓXICOS NAS ÁGUAS DA BACIA HIDROGRÁFICA DA REGIÃO  
BAIXO PARNAÍBA MARANHENSE”***

*Projeto de pesquisa apresentado  
ao Curso de Licenciatura em  
Ciências Naturais-Química*

***Proponente:***

*André da Silva Freires*

*[freire190@hotmail.com](mailto:freire190@hotmail.com)*

*041 99 98234-5619*

*<http://lattes.cnpq.br/8259906712460203>*

*São Bernardo - MA*

*Abril/2020*

## RESUMO

A Região do Baixo Parnaíba Maranhense tem grande potencial para o turismo ecológico aliada a uma rica bacia hidrográfica. Outra característica dessa Região são as grandes plantações de soja presente na maioria dos municípios, tais plantações exigem anualmente aplicações de quantidades elevadas de agrotóxicos para controle de pragas. Estes produtos são constituídos de grupos químicos que podem afetar não somente as espécies alvo, mas também atingir outros organismos, como abelhas, plantas, animais aquáticos e pequenos mamíferos, provocando um desequilíbrio no ecossistema em geral. O uso, produção, inspeção e fiscalização destes produtos são regulamentados por Órgãos do governo e agências reguladoras. Entretanto, em relação ao monitoramento ambiental e as consequentes avaliações de riscos referentes aos aditivos das formulações dos agrotóxicos, há um descaso na execução desse tipo de atividade. Neste sentido o presente projeto visa desenvolver sensores eletroquímicos para detectar/quantificar os níveis dos aditivos ou seus resíduos nos recursos hídricos desta Região, assim como elaborar catalisadores fotoeletroquímicos objetivando a decomposições dessas desses produtos no meio hídrico. Para isso será utilizados materiais com propriedades elétricas, fotoelétricas, boa condutividade e atividade catalítica para o desenvolvimento dos sensores/fotocatalisadores. Para avaliar as propriedades eletroquímicas e fotoeletroquímicas destes dispositivos assim como seus desempenhos frente aos analitos, serão utilizados técnicas eletroquímicas como a voltametria cíclica, voltametria de onda quadrada, voltametria de pulso diferencial, cronoamperometria entre outras. Os resultados obtidos servirão para proporcionar uma caracterização da utilização dos agrotóxicos nessa Região, bem como servir para elaboração de trabalhos científicos que poderão ser comparados com outros trabalhos publicados na literatura.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	4
1.1 MECANISMOS DE ATUAÇÃO DOS AGROTÓXICOS .....	5
1.2 MICRORREGIÃO DO BAIXO PARNAÍBA MARANHENSE .....	6
1.3 SENSORES ELETROQUÍMICOS .....	6
1.4 CATALISADORES FOTOELETROQUÍMICOS .....	7
2. JUSTIFICATIVA E PERSPECTIVA CIENTÍFICA.....	7
3. OBJETIVOS.....	8
3.1 OBJETIVO GERAL .....	8
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	9
4. MATERIAL E MÉTODOS .....	9
4.1 PREPARO DOS SENSORES/CATALISADORES .....	9
4.2 EQUIPAMENTO, CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS E AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS.....	9
5. RESULTADOS ESPERADOS .....	10
6. DESCRIÇÃO DAS ETAPAS A SEREM DESENVOLVIDAS.....	11
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	12

## 1. INTRODUÇÃO

A atividade agrícola é vital para a sobrevivência humana, e o aumento populacional exige aumento na produtividade agrícola. Para atingir esse crescimento de produtividade é essencial que haja processos intensivos relacionados à agricultura, o uso de produtos químicos para controlar pragas, ervas daninhas e animais indesejados, tem sido a alternativa mais exercida pela agricultura.

Os agrotóxicos são misturas de compostos químicos que visam prevenir, destruir, repelir ou diminuir organismos responsáveis por problemas na agricultura, especialmente microorganismos, insetos, animais e vegetais, coletivamente conhecidos como pragas (Sabarwal, Kumar e Singh, 2018). São disponibilizados no mercado em várias formas como inseticidas, fungicidas, herbicidas, nematicidas, acaricidas, moluscicidas, formicidas, reguladores e inibidores de crescimento. Sendo os herbicidas juntamente com os inseticidas e fungicidas os agrotóxicos mais utilizados, cada um representando 48%, 25% e 22%, respectivamente (PELAEZ, 2010). Estes compostos tornaram-se um importante componente dos sistemas agrícolas mundiais durante o século XX, possibilitando um aumento significativo na produção agrícola e de alimentos (ALEXANDRATOS E BRUINSMA, 2012).

Na década de 1960 esses produtos passam a ser utilizados no Brasil, que tornou-se um dos grandes consumidores. Com a implantação do Programa Nacional de Defensivos Agrícolas (PNDA), na década de 1970 houve um aumento significativo na comercialização e utilização destes compostos mediante a concessão de créditos agrícolas pelo Estado (SIQUEIRA, 2013; SOUZA, 2011). O Brasil expandiu o mercado de agrotóxicos, o que colocou o País em primeiro lugar no ranking mundial de consumo desde 2008 (BRASIL, 2015).

No Maranhão a intensificação da comercialização e utilização desses produtos ganha força com a introdução das grandes plantações de soja na metade dos anos de 1970, na mesorregião Sul Maranhense destacando-se Gerais de Balsas (MA) e as Chapadas das Mangabeiras (MA) (IBGE, 2018).

As grandes áreas destinadas ao cultivo desta oleaginosa, exige aplicação cada vez mais elevada em termos de quantidades dos produtos agroquímicos usados no combate e controle das pragas nessas microrregiões, estes produtos são bastante variados em termos de marcas e ingredientes ativos.

## 1.1 MECANISMOS DE ATUAÇÃO DOS AGROTÓXICOS

Devido os agrotóxicos serem constituídos por vários princípios ativos, os compostos de diferentes grupos químicos possuem mecanismos tóxicos e agem sobre organismos das pragas de maneira diferente. Os organoclorados por exemplo são inseticidas muito eficientes e estão estruturalmente relacionados aos hormônios esteroides e atuam no respectivo receptor hormonal (TEBOURBI, 2011). Já os organofosforados agem como inibidores da transmissão nervosa dos acetilcolinerasse (AchE), promovendo a inibição da transmissão nervosa no nível sináptico. Enquanto que os neonicotinóides atuam como substâncias capazes de se ligarem aos receptores nicotínicos de acetilcolina (nAChRs), são neurotóxicos e agem no sistema nervoso do inseto, resultando em paralisia e morte (TOMIZAWA E CASIDA, 2005).

O mecanismo de ação tóxica dessas substâncias não ocorre de forma seletiva atuando apenas sobre as pragas alvos, atinge também organismos não direcionados provocando danos à biodiversidade e alterando desequilíbrio aos ecossistemas. As folhas das plantas, o solo, a água agem como depósitos ou meios transportadores dos compostos químicos aplicados nas plantações. Processos como lixiviação da água e erosão do solo são eventos naturais que ocasionam a contaminação dos lençóis freáticos por pesticidas. Evento dessa natureza provocam a contaminação do ambiente local e das localidades próximas, visto que estudos mostram a dispersão dos resíduos de pesticidas no ambiente provocando destruição de abelhas, pássaros, anfíbios, peixes e pequenos mamíferos (KOHLER E TRIEBSKORNS, 2013; PAOLI et al, 2015; WHO, 2017 ).

Os produtos químicos aplicados nas lavouras podem sofrer diversas transformações químicas podendo ser transferido para diferentes compartimentos ambientais, atingindo outros ecossistemas fora da área de aplicação e exercendo efeitos tóxicos em espécies não alvos (LI E JIN, 2013). Estudos comprovam que processos atmosféricos são capazes de transportar para longas distâncias compostos voláteis que sofrem evaporação durante a aplicação do produto, atingindo regiões distantes dos locais de aplicação. Compostos organoclorados são ambientalmente persistentes, podendo permanecer por muito tempo nos solos e sedimentos, acumulam-se em organismos não humanos com efeitos tóxicos devastadores a nível populacional. Os resíduos dos organoclorados são bioacumulativos podendo serem transferidos através das cadeias alimentares podendo impactar a saúde humana (KOHLER E TRIEBSKORNS, 2013).

## 1.2 MICRORREGIÃO DO BAIXO PARNAÍBA MARANHENSE

O Território do Baixo Parnaíba é constituído pelos municípios de Araiões, Tutóia, Santa do Maranhão, Água Doce do Maranhão, Santa Quitéria do Maranhão, São Bernardo, Magalhães de Almeida, Anapurus, Mata Roma, Chapadinha, São Benedito do Rio Preto, Urbano Santos e Belágua.

Um das grandes riquezas dessa Microrregião é sem dúvida a enorme bacia hidrográfica, que apresenta potencialidade para turismo ecológico e sua utilização seja para atividades doméstica, de lazer ou mesmo para consumo humano. É constituída por rios de relevância dentro do nosso Estado como o Parnaíba, rio Munim e rio Preguiça, encontra-se ainda rios como Magu, Santa Rosa, Preto, Iguará e Bacuri.

As plantações de soja chegaram à microrregião de Chapadinha, na metade dos anos 1990, expandindo suas fronteiras para as microrregiões limítrofes do Baixo Parnaíba Maranhense no início dos anos 2000. Atualmente praticamente a grande maioria das cidades desta Região contém áreas destinadas ao cultivo da soja (CONTE, PRANDO, CASTRO, et al., 2018).

Considerando a possibilidade de que os agrotóxicos utilizados nas culturas de soja, podem gerar resíduos que contaminam as águas superficiais e o meio ambiente em geral, faz-se necessário uma análise sobre a possibilidade de contaminação das águas dos principais rios, riachos e lagoas da Região do Baixo Parnaíba.

## 1.3 SENSORES ELETROQUÍMICOS

Neste contexto, frente às particularidades e relevâncias desse tipo de compostos mencionados, é de extrema relevância estudos de possam apresentar respostas rápidas, confiáveis e sensíveis. Neste sentido, pode-se ressaltar que o desenvolvimento de sensores é um dos campos de maior e mais rápido crescimento dentro da comunidade científica (YIN, GAO, ZHANG, et al., 2020; LI, YE, CUI, et al., 2020; STOIAN, IACOB, DUDAS, et al., 2020; ZANG, PING and YING, 2020).

Os sensores químicos são dispositivos que transformam informações químicas de maneira seletiva e reversível, variando a concentração de um determinado componente da amostra para análise da composição total, em um sinal analiticamente útil. Os sensores eletroquímicos ganham destaque especial por apresentarem propriedades atraente, incluindo resposta rápida, baixo custo, miniaturizável, boa sensibilidade e baixos limites

de detecção, análises sem necessidade de pré-tratamento da amostra. Possuir aplicações em diversas áreas como conservação e monitoramento ambiental, prevenção de desastres e doenças e análise industrial, o que torna estes dispositivos objetos de pesquisa de muitos cientistas com inúmeras publicações todos os anos.

#### 1.4 CATALISADORES FOTOELETROQUÍMICOS

Outra medida tão importante quanto o monitoramento dos resíduos de agrotóxicos nas águas, trata-se da decomposição dos mesmos, que consiste em um mecanismo voltado para remediar parcial ou totalmente os impactos ocasionados por estes produtos. Neste sentido, destaque especial tem sido dado aos catalisadores fotoeletroquímicos, por fazerem uso das propriedades das técnicas eletroquímicas e fotoquímicas, estes dispositivos apresentam-se como alternativas promissoras para minimizar os problemas citados anteriormente.

O mecanismo de sinalização está baseado na detecção da fotocorrente gerada pelos elétrons oriundos da espécie de interesse, estes dependem da concentração e da eficiência de difusão das espécies no meio, ou seja, a estratégia de sinalização está estabelecida na geração de elétrons na interface direta entre o material fotoativo e o eletrólito (Gill et al., 2008; Zhao et al., 2012).

O processo fotocatalítico tem início ao se irradiar um filme nanoparticulado com fótons de energia superior ou igual ao band gap ( $E_g$ ), nesse momento há promoção de elétrons excitados ( $e^-$ ) para a banda de condução (BC) e formação de lacunas ( $h^+$ ) na banda de valência (BV). É essencial que haja um processo apropriado para suprimir a recombinação do par  $e^-$ -BC/ $h^+$ BV e assim seja gerada fotocorrente no sistema.

## 2. JUSTIFICATIVA E PERSPECTIVA CIENTÍFICA

A expansão dos plantios de soja pelo Território do Baixo Parnaíba implica na utilização de um grande volume de aplicações de agrotóxicos para controle das pragas, como consequência tem-se o impacto ocasionado por esses produtos no solo, nas águas e ecossistemas de forma geral, tanto no local do plantio quanto em localidades distantes destes plantios.

Sendo esta Microrregião rica em recursos hídricos utilizados tanto para o turismo, atividades domésticas, de lazer ou consumo, a aplicação de agrotóxicos nas plantações de

soja na maioria das cidades evidencia um cenário com grandes possibilidades de contaminação por resíduos destes produtos, que em contato com o organismo humano podem ocasionar: intoxicações, mutações genéticas, câncer e morte (Gonçalves 2001).

Apesar de se tratar de uma região com grande potencial turístico, a realidade é que essa é uma região com baixos investimentos voltados para esse tipo de atividade, assim como a manutenção e prevenção contra impactos a esses recursos hídricos. Por conter plantações de soja em muitos dos municípios dessa região é essencial que haja monitoramento contínuo dos recursos hídricos em relação a esses compostos químicos e seus derivados.

O monitoramento da qualidade da água tem que ter controle constante e rigoroso e para isso é preciso que haja métodos ou técnicas que possibilitem executar os níveis dessas substâncias. Neste sente propõe-se a elaboração de sensores eletroquímicos como uma opção viável para detecção/quantificação, visto que apresentam respostas rápidas, baixo limite de detecção, custos baixos e possibilidade de miniaturização.

Outra medida que deve ser executada trata-se da degradação desses compostos presentes no meio aquático, nesta vertente propõe-se o desenvolvimento catalisadores fotoeletroquímicos, dispositivos com potencial de decomposição dos agrotóxicos e que apresentam resposta rápida, precisa, baixo limite de detecção e de baixo custo.

A importância de monitorar e controlar a contaminação dos sistemas aquáticos vão além da necessidade de água com qualidade. Resíduos tóxicos em sistemas aquáticos podem eliminar espécies aquáticas, reduzir a biodiversidade e comprometer o funcionamento dos ecossistemas.

É primordial o conhecimento dos tipos e os princípios ativos que compõem os agrotóxicos comercializados e utilizados, bem como a forma de descartes dos resíduos e recipientes.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GERAL**

Este projeto de pesquisa visa o desenvolvimento e aplicação de sensores eletroquímicos / catalisadores fotoeletroquímicos para determinação e degradação de espécies de interesse ambiental. Tendo em vista promover disseminação de conhecimento, formação de recursos humanos e contribuir para o desenvolvimento científico a nível Local e Regional e Nacional.

### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Escolha dos materiais mais adequados óxidos metálicos, sulfetos metálicos ou materiais à base de carbono para o desenvolvimento dos sensores/catalisadores;
- b) Otimizar os parâmetros experimentais para a determinação/decomposição dos analitos, tais como pH, solução tampão, bem como os parâmetros operacionais a serem empregados pela técnica eletroquímica escolhida;
- c) Estudar o efeito da concentração dos analitos sobre a corrente/fotocorrente;
- d) Avaliar os parâmetros analíticos referentes à determinação das espécies de interesse com o sensor, tais como o limite de detecção, a faixa linear de trabalho e sensibilidade.
- e) Aplicar os sensores/catalisadores em amostras de água que contenham os analitos de interesse.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 PREPARO DOS SENSORES/CATALISADORES

Para a elaboração dos sensores/catalisadores serão preparadas soluções dos materiais à base de óxidos metálicos, pontos quânticos, complexos metálicos ou materiais à base de carbono (os materiais utilizados no preparo dos catalisadores devem apresentar propriedade fotoelétrica), para formação de filmes na superfície do eletrodo, que poderá ser realizada pelo método de deposição da gota, eletrodeposição, entre outros. Após a secagem do filme, o mesmo será colocado na presença do analito de interesse presente na solução eletrolítica para monitoramento da corrente, no caso dos fotocatalisadores a fotocorrente será obtida através da irradiação do sistema com uma lâmpada apropriada.

### 4.2 EQUIPAMENTO, CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS E AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS

O principal equipamento a ser utilizado será um potenciostato/galvanostato (juntamente com um computador) que trabalhe num módulo de baixas correntes. Os parâmetros cinéticos serão obtidos usando a voltametria cíclica. Para a obtenção de

informações sobre parâmetros físicos dos eletrodos confeccionados (resistência à transferência de carga e massa) poderão ser conduzidas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para complementar as medidas voltamétricas.

Os parâmetros analíticos serão avaliados empregando os métodos eletroquímicos e eletroanalíticos tais como voltametria cíclica, voltametria de onda quadrada, voltametria de pulso diferencial e Cronoamperometria.

## **5. RESULTADOS ESPERADOS**

Estimular o incentivo a pesquisa científica, a elaboração de projetos e ações de Educação Ambiental voltadas ao ecoturismo, gestão da qualidade dos recursos hídricos e manejo dos recursos florestais, da Região do Baixo Parnaíba.

Capacitar discentes para que possam desenvolver uma compreensão integrada do meio ambiente e suas múltiplas e complexas relações, envolvendo aspectos econômicos, ecológicos e sociais, possibilitando o aperfeiçoamento de habilidades que estimulem os mesmos a idealizarem e executarem atividades voltadas para o impacto ambiental ocasionado pela intervenção antropológica e suas consequências.

Promover o exercício da cidadania, por meio de alternativas que possam estimular a conscientização, criticidade e a responsabilidade da comunidade sobre a importância da conservação e manutenção dos recursos hídricos.

Elaborar sensores eletroquímicos à base de materiais que apresentem boa resposta eletroanalítica, sensibilidade e seletividade frente às espécies de interesse ambiental, assim como, estabilidade e durabilidade.

Desenvolver catalisadores fotoeletroquímicos que exibam alta atividade catalítica para os compostos químicos contaminantes, a partir de materiais fotoelétricos que absorvam radiação luminosa na região do visível.

## 6. DESCRIÇÃO DAS ETAPAS A SEREM DESENVOLVIDAS

DESCRIÇÃO DAS ETAPAS	SEMESTRE					
	1º	2º	3º	4º	5º	6º
Revisão bibliográfica	X	X	X	X	X	X
Levantamento dos agrotóxicos comercializados e utilizados	X	X				
Preparação do material e avaliação da atividade eletroquímica	X	X	X	X	X	
Caracterização dos materiais como base para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos e catalisadores fotoeletroquímicos	X	X	X	X	X	
Estudo do mecanismo de eletrooxidação ou redução das espécies de interesse ambiental sobre os eletrodos modificados	X	X	X	X	X	X
Otimização dos parâmetros experimentais dos sistemas desenvolvidos, bem como os parâmetros operacionais do método eletroquímico a ser utilizado		X		X		X
Aplicação dos sensores desenvolvidos em amostras de águas naturais		X		X		X
Avaliação da repetibilidade, reprodutibilidade e estabilidade dos sensores/catalisadores desenvolvidos		X	X	X	X	X
Construção das curvas analíticas com ampla faixa linear de resposta para os analitos estudados		X		X		X
Determinação dos limites de detecção e quantificação (LOD e LOQ) e sensibilidade dos sistemas desenvolvidos para aplicação nas amostras de interesse		X		X		X
Redação de trabalhos para apresentação em eventos científicos, artigos para publicação em periódicos científicos		X	X	X	X	X
Redação do relatório		X		X		X

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRATOS, N., and BRUINSMA, J. World agriculture towards 2030/2050: the 2012 revision. ESA Working paper No. 12-03. FAO Agricultural Development Economics Division, 2012.

CONTE, O., PRANDO, A. M., CASTRO, C., et al. Diagnóstico da produção de soja, macrorregião sojícola 5. Embrapa, 2018, p. 23-61.

GILL, R., ZAYATS, M., WILLNER, I. Semiconductor quantum dots for bioanalysis, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, v. 47, p. 7602.

GONÇALVES, P. E. Maus hábitos alimentares. São Paulo: Agora, 2001.

KÖHLER, H. R., and TRIEBSKORN, R., Wildlife ecotoxicology of pesticides: can we track effects to the population level and beyond? *Science*, 2013, v. 341, p. 759–765.

LI, R., and JIN, J. Modeling of temporal patterns and sources of atmospherically transported and deposited pesticides in ecosystems of concern: a case study of toxaphene in the Great Lakes. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 2013, v. 118, p. 11863–11874.

LI, Y., YE, W., CUI, Y., LI, B., YANG, Y., AND QIAN, G. A metal-organic frameworks@ carbon nanotubes based electrochemical sensor for highly sensitive and selective determination of ascorbic acid. *Journal of Molecular Structure*. 2020, v. 1209, p. 1-7.

PAOLI, D., GIANNANDREA, F., GALLO, M., TURCI, R., CATTARUZZA, M. S., LOMBARDO, F., et al. Exposure to polychlorinated biphenyls and hexachlorobenzene, semen quality and testicular cancer risk. *J. Endocrinol. Invest.*, 2015, n. 38, p. 745–752.

PELAEZ, V.; TERRA, F. H. B., da SILVA, L. R. A regulamentação dos agrotóxicos no Brasil: entre o poder de mercado e a defesa da saúde e do meio ambiente. *Revista de Economia*, 2010, v. 36, n. 1, p. 27-48.

SABARWAL, A., KUMAR, K. e SINGH, R. P. Hazardous effects of chemical pesticides on human health-cancer and other associated disorders. *Enviro. Toxicol. Pharmacol.*, 2018, v. 63, p. 103-114.

SEHIT, E. and ALTINTAS, Z. Significance of nanomaterials in electrochemical glucose sensors: An updated review (2016-2020). *Biosensors and Bioelectronics*. 2020, p. 1-54.

SIQUEIRA, D. F., MOURA, R. M., CARNEIRO, G. E., et al. Analise da exposicao de trabalhadores rurais a agrotóxicos. *Rev. Bras. Prom. Saude.* 2013; v. 26, n. 2, p. 182-191.

SOUZA, A., MEDEIROS, A. R., SOUZA, A. C., et al. Avaliação do impacto da exposição a agrotóxicos sobre a saúde de população rural: Vale do Taquari, Rio Grande do Sul, Brasil. *Cienc. Saude Colet.*, 2011, v. 16, n. 8, p. 3519-3528.

STOIAN, I.-A., IACOB, B.-C., DUDAS, C.-L., et al. Biomimetic electrochemical sensor for the highly selective detection of azithromycin in biological samples. *Biosensors and Bioelectronics.* 2020, v. 155, p. 1-8.

TEBOURBI, O., SAKLY, M., and RHOUMA, K. B. Molecular Mechanisms of Pesticide Toxicity. *Pesticides in the modern world – Pests control and pesticides. exposure and toxicity assessment.*, 2011, n. 15, p. 1-38.

TOMIZAWA, M., and CASIDA, J. E. Neonicotinoid insecticide toxicology: mechanisms of selective action. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* 2005, v. 45, p. 247–268.

Who. 2017. Agrochemicals, health and environment: directory of resources. Available at <http://www.who.int/heli/risks/toxics/chemicalsdirectory/en/index1.html> (accessed 10 February 2017).

YIN, J., GAO, W., ZHANG, Z., MAI, Y., LUAN, A., et al. Batch microfabrication of highly integrated silicon-based electrochemical sensor and performance evaluation vai nitrite watre contaminant determination. *Electrochimica Acta*, 2020, v. 335, p. 1-8.

ZANG, C., PING, J., and YING, Y. Evaluation of trans-resveratrol level in grape wine using laser-indecded porous graphene-based electrochemical sensor. *Science of The Total Environment.* 2020, v. 714, p. 1-7.

ZHAO, W.W., YU, P.P., SHAN, Y., WANG, J., XU, J.J., CHEN, H.Y., Exciton-Plasmon Interactions between CdS Quantum Dots and Ag Nanoparticles in Photoelectrochemical System and Its Biosensing Application, *Anal. Chem.*, 2012, v. 84, n. 14, p. 5892.