

MAURÍCIO JARBAS MORAES GODOI

**MÉTODO VOLTAMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE
SULFENTRAZONE E TEBUTHIURON EM ÁGUA**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, para obtenção do
Título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2016**

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

G588m
2016
Godoi, Maurício Jarbas Moraes, 1988-
Método voltamétrico para determinação simultânea de
sulfentrazone e tebuthiuron em água : . / Maurício Jarbas
Moraes Godoi. – Viçosa, MG, 2016.
xviii, 101f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexo.

Orientador: Leonardo Luiz Okumura.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.78-86.

1. Herbicida. 2. Sulfentrazone (Herbicida). 3. Tebutiuron.
4. Voltametria. 5. Agroquímicos. 6. Água. I. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de
Pós-graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22 ed. 632.954

MAURÍCIO JARBAS MORAES GODOI

**MÉTODO VOLTAMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE
SULFENTRAZONA E TEBUTHIURON EM ÁGUA**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, para obtenção do
Título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 31 de agosto de 2016.

Prof^a. Ástrea Filomena de Souza Silva

Prof^a. Edimar Aparecida Filomeno Fontes

Prof. Leonardo Luiz Okumura (Orientador)

“Ronaldo”(Zina)

AGRADECIMENTOS

Ao professor Leonardo Luiz Okumura, pela oportunidade concedida, orientação, paciência e contribuição para a realização desse trabalho.

A professora Astréa Filomena de Souza Silva, pela orientação e apoio em todas as reuniões do nosso grupo de trabalho.

Ao professor Antônio Alberto da Silva pela contribuição em sua disciplina e pela participação na banca de avaliação desse trabalho.

A meus pais, Mauro e Edinauza, por tudo, desde educação de casa a todo estímulo para estudar e me formar e a realizar o mestrado.

Aos meus irmãos, Thaís e Hugo, que sempre estiveram ao meu lado tanto nas horas de risadas como nos momentos ruins.

A todos os meus amigos, de pelada, da academia, dos bares e principalmente do One Ton Ronaldo, que me sempre me ajudaram independente da necessidade.

Aos colegas de GEAP, Meilene, Herbert, Priscila, Juliana, Júnio, Elizangela, Roberta e Flávia, pela amizade e pela ajuda durante a realização desse trabalho.

Ao departamento de Química da U.F.V. pela oportunidade e à Coordenação de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pela bolsa de estudos.

Em especial a Fernanda, que nos últimos três anos fez tudo por mim. Pela amizade, companheirismo, zuera, amor e meu porto seguro. E além de tudo foi a grande incentivadora para cursar o mestrado. Sem você nada disso teria acontecido.

Muito Obrigado!

RESUMO

GODOI, Maurício Jarbas Moraes, M Sc., Universidade Federal de Viçosa, Agosto de 2016, **Método voltamétrico para determinação simultânea de sulfentrazone e tebuthiuron em água**. Orientador: Leonardo Luiz Okumura.

A maioria dos contaminantes químicos presentes em águas subterrâneas e superficiais está relacionada às fontes industriais e agrícolas. A variedade é enorme, com destaque para os agrotóxicos, compostos orgânicos voláteis e metais. Sulfentrazone (SUL) e tebuthiuron (TBR) são agroquímicos registrados para uso de controle de plantas daninhas em cultura de cana-de-açúcar e seu uso pode causar contaminação da planta, solo e da água presente na região onde foi aplicado, sendo ele rios, lagos ou subterrâneas. Dessa forma, neste trabalho, foi desenvolvida e validada uma metodologia eletroanalítica para quantificação simultânea de sulfentrazone e tebuthiuron em amostras de água da lagoa da UFV. Inicialmente, o sistema foi caracterizado qualitativamente por voltametria cíclica (CV), no qual o transporte de massa do analito é regido por difusão e que a oxidação dos analitos ocorrem por meio de transferência irreversível de um elétron com o eletrodo de trabalho, próximo ao potencial +0,936 V para a sulfentrazone e próximo a 1,01 V para o tebuthiuron utilizando como eletrodo de referência Ag|AgCl, KCl_{sat} 3 mol L⁻¹, eletrodo de pasta de carbono(CPE) grafite/óleo mineral (75:25 m/m) como eletrodo de trabalho e KOH 0,1mol L⁻¹ como eletrólito de suporte. A quantificação dos agroquímicos se mostrou mais sensível e seletivo para quantificação, quando aliada a técnica voltametria de pulso diferencial (DPV), com limites de detecção para SUL e TBR de 0,133 mg L⁻¹ e 0,572 mg L⁻¹ e quantificação de 0,443 mg L⁻¹ e 1,91 mg L⁻¹, respectivamente. O método apresentou repetibilidade entre 2,65 e 4,22 %, precisão intermediária entre 5,32 e 10,9 % e recuperação entre 70 e 120%.

ABSTRACT

GODOI, Maurício Jabra's Morales, M Sc., Federal University of Viçosa, August 2016, **Volumetric method for simultaneous determination of sulfentrazone and tebuthiuron in water**. Advisor: Leonardo Luiz Okumura.

Most chemical contaminants in groundwater and surface water is related to the industrial and agricultural sources. The variety is huge, especially pesticides, volatile organic compounds and metals. Sulfentrazone (SUL) and tebuthiuron (TBR) are herbicides registered for use in weed control flat crop sugarcane and its use can cause contamination of the plant, soil and water in the area where it was applied, being rivers , lakes or groundwater. Thus, this work was developed and validated one electroanalytical methodology for simultaneous quantification of sulfentrazone and tebuthiuron in pond water samples from UFV. Initially, the system was qualitatively characterized by cyclic voltammetry (CV), which concluded that the analyte mass transfer is governed by diffusion and oxidation of the analytes occur via an irreversible transfer of an electron to the working electrode, near the potential +0.936 V for sulfentrazone and close to 1,01 V to tebuthiuron using as reference electrode Ag | AgCl, KCl_{sat} 3 mol L⁻¹, carbon paste electrode (CPE) graphite / mineral oil (75: 25m / m) as working electrode and KOH 0,1 mol L⁻¹ as supporting electrolyte. The amount of herbicide was more sensitive and selective for quantification, when combined with voltammetry technique of differential pulse (DPV) with detection limits for South and TBR 0.133 and 0.572 mg L⁻¹ and quantification of 0.443 and 1.91 mg L⁻¹, respectively. The method presented repeatability between 2.65 and 4.22%, intermediate precision between 5.32 and 10.9% and recovery of 70 to 120%.

SUMÁRIO

RESUMO	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xvi
LISTA DE ABREVIATURAS	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Água	1
1.2 Agroquímicos: Considerações gerais.....	2
1.3 Sulfentrazone(SUL).....	4
1.4 Tebuthiuron (TBR).....	6
1.5 Metodologia eletroquímica para determinação de agroquímicos	9
1.6 Técnicas voltamétricas	11
1.6.1 Eletrodo de Trabalho.....	13
1.6.2 Eletrodo de Carbono Vítreo (CV).....	14
1.6.3 Eletrodo de Pasta de Carbono (CPE)	15
1.6.4 Modificações.....	17
2 Objetivos	20
2.1 Objetivo Geral	20
2.2 Objetivos Específicos	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1 Reagentes e soluções	21
3.1.1 Solução padrão de sulfentrazone (SUL) e tebutiuron (TBR).....	21
3.1.2 Eletrólito de suporte	21
3.1.3 Amostras	22
3.1.4 Instrumentação	22
3.2 Procedimento	23
3.2.1 Escolha do eletrodo de trabalho.....	24
3.2.2 Branco	24
3.2.3 Teste de estabilidade da solução de trabalho	24
3.2.4 Caracterização eletroquímica de SUL e TBR por voltametria cíclica – CV	25
3.3 Estudo das melhores condições experimentais	26

3.3.1	Determinação dos parâmetros da voltametria de varredura linear - LSV	26
3.3.2	Determinação dos parâmetros da voltametria de onda quadrada - SWV	26
3.3.3	Determinação dos parâmetros da voltametria de pulso diferencial - DPV	27
3.3.4	Correção da linha de base	28
3.4	Análise de SUL e TBR na ausência de matriz	28
3.4.1	Curva analítica de TBR e SUL na ausência de matriz	29
3.4.2	Curva analítica de TBR e SUL na presença de matriz	29
3.4.3	Efeito de matriz	29
3.5	Validação	30
3.5.1	Seletividade	30
3.5.2	Linearidade	31
3.5.3	Limite de detecção (L.D.) e limite de quantificação (L.Q).	31
3.5.4	Exatidão	32
3.5.5	Precisão	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1	Seleção do eletrodo de trabalho	34
4.2	Teste de estabilidade da solução de trabalho	37
4.3	Caracterização eletroquímica do SUL e TBR por voltametria cíclica (CV)	38
4.3.1	Comportamento eletroquímico do SUL e TBR	38
4.3.2	Estudo de ciclos sucessivos	38
4.3.3	Estudo da influência da velocidade de varredura de potencial	40
4.3.3.1	Mecanismo de transporte de massa	40
4.3.3.2	Reversibilidade do sistema redox	42
4.3.3.3	Número de elétrons transferidos	44
4.4	Estudo das melhores condições experimentais	45
4.4.1	Escolha dos parâmetros para DPV - Univariada	46
4.4.1.1	Amplitude de pulso - A_p	46
4.4.1.2	Velocidade de Varredura - v	49
4.4.1.3	Tempo de Pulso - t_p	53
4.4.2	Escolha dos parâmetros para DPV - Multivariada	57
4.4.3	Comparação entre os métodos voltamétricos estudados	60
4.5	Estudo de pré-concentração, modificação do eletrodo com nanomateriais e reprodutibilidade.	62
4.5.1	Pré-concentração	62

4.5.2	Modificação do eletrodo com nanomateriais.....	62
4.5.3	Reprodutibilidade.....	63
4.6	Curva analítica na ausência de matriz.....	64
4.7	Curva analítica na presença de matriz.....	66
4.8	Efeito de matriz.....	68
4.9	Validação.....	69
4.9.1	Seletividade – Estudo de possíveis interferentes presentes na matriz....	69
4.9.2	Linearidade.....	69
4.9.3	Limite de detecção (L.D.) e Limite de Quantificação (L.Q.).....	71
4.9.4	Exatidão.....	72
4.9.5	Precisão.....	74
5	CONCLUSÃO.....	76
6	Propostas futuras.....	77
7	REFERÊNCIAS.....	78
ANEXO I.....		87
LSV.....		87
Velocidade de Varredura - v.....		87
Incremento de Varredura - Iv.....		90
SWV.....		93
Amplitude de pulso - Ap.....		93
Frequência - f.....		96
Incremento de Varredura - Iv.....		99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural do herbicida sulfentrazone.	4
Figura 2. Fórmula estrutural do herbicida tebuthiuron.	7
Figura 3. Forma de aplicação do potencial (E) para cada tipo de voltametria e corrente resultante (i). Fonte: RAYMUNDO, 2007.	13
Figura 4. Instrumentação utilizada: A) potenciostato / galvanostato PGSTAT 302N e B) célula eletroquímica com arranjo de três eletrodos.	23
Figura 5. Eletrodo de trabalho: (a) Eletrodo de carbono vítreo e (b) Eletrodo de pasta de carbono.	23
Figura 6. Voltamograma de DPV de 1,00 mmol L ⁻¹ de SUL e TBR em eletrodo CPE (___) e CGE (___) e branco (...). Eletrólito de suporte: KOH 0,1 mol L ⁻¹ . Condições voltamétricas: $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $A_p = 50 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$	34
Figura 7. Voltametria cíclica de 1,00 mmol L ⁻¹ de SUL em eletrodo CPE na presença (___) e na ausência (....) de analito. Eletrólito de suporte: KOH 0,1 mol L ⁻¹ . Condições voltamétricas: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	35
Figura 8. Voltametria cíclica de 1,00 mmol L ⁻¹ de TBR em eletrodo CPE na presença (___) e na ausência (....) de analito. Eletrólito de suporte: KOH 0,1 mol L ⁻¹ . Condições voltamétricas: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	36
Figura 9. Voltametria cíclica de 1,00 mmol L ⁻¹ de SUL e TBR em eletrodo CPE na presença (___) e na ausência (....) dos analitos. Eletrólito de suporte: KOH 0,1 mol L ⁻¹ . Condições voltamétricas: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	36
Figura 10. (A) Voltamogramas de pulso diferencial de uma solução de SUL e TBH 1,00 mmol L ⁻¹ em KOH 0,10 mol L ⁻¹ no dia em que foi preparada (—), um (—), dois (—), três (—), quatro (—); (B) Gráfico das variáveis dependentes I_p SUL e I_p TBR versus a variável independente t em dias. Condições experimentais: $v = 8 \text{ mV s}^{-1}$; $A_p = 175 \text{ mV}$ e $t_p = 2 \text{ ms}$	37
Figura 11. Voltamogramas cíclicos sucessivos de solução de SUL e TBR 1,00 mmol L ⁻¹ em eletrodo de pasta de carbono sem limpeza do eletrodo de trabalho entre as medidas, sendo: 1º ciclo (___); 2º ciclo (___), 10º ciclo (___) e Branco (--). Condições voltamétricas: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrólito de suporte: solução de KOH 0,10 mol L ⁻¹	39
Figura 12. Voltamogramas cíclicos de solução de SUL e TBR 1,00 mmol L ⁻¹ em KOH 0,10 mol L ⁻¹ nas seguintes velocidades 5 mV s ⁻¹ (___), 10 mV s ⁻¹ (___), 20 mV s ⁻¹ (___), 40 mV s ⁻¹ (___), 60 mV s ⁻¹ (___), 100 mV s ⁻¹ (___), 150 mV s ⁻¹ (___), 200 mV s ⁻¹ (___), 500 mV s ⁻¹ (___), utilizando CPE grafite/óleo mineral (75:25 m/m). .	40
Figura 13. Variação da intensidade da corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial para uma solução de SUL (a) e TBR (b) 1,00 mmol L ⁻¹ em CPE grafite/óleo mineral (75:25 m/m) em KOH 0,10 mol L ⁻¹	41
Figura 14. Variação do logaritmo da corrente de pico em função do logaritmo da velocidade de varredura de potencial para uma solução de SUL(a) e TBR(b)	

1,00 mmol L ⁻¹ em GPE grafite/óleo mineral (75:25 m/m) em KOH 0,10 mol L ⁻¹	42
Figura 15. Variação da função corrente ($I_p/v^{1/2}$) em relação à velocidade de varredura de potencial para uma solução de SUL (a) e TBR (b) 1,00 mmol L ⁻¹ em GPE grafite/óleo mineral (75:25 m/m) em KOH 0,10 mol L ⁻¹	43
Figura 16. Variação do potencial de pico (E_p) em função do aumento da velocidade de varredura de potencial para uma solução de SUL(a) e TBR(b) 1,00 mmol L ⁻¹ em CPE grafite/óleo mineral (75:25 m/m) em KOH 0,10 mol L ⁻¹	44
Figura 17. Variação do potencial de pico (E_p) em função do logaritmo na base 10 da velocidade de varredura de potencial para uma solução de SUL(a) e TBR(b) 1,00 mmol L ⁻¹ em GPE grafite/óleo mineral (75:25 m/m) em KOH 0,10 mol L ⁻¹	44
Figura 18. Voltamogramas da técnica DPV no estudo da amplitude de pulso, Ap nos seguintes valores: 10 mV(), 20 mV(), 30 mV(), 40 mV(), 50 mV(), 75 mV(), 100 mV(), 150 mV() e 175 mV(), na análise de uma solução de SUL e TBR 1,00 mmol L ⁻¹ em KOH 0,10 mol L ⁻¹ CPE (75:25 m/m grafite:óleo mineral). Condições experimentais: valores arbitrários de $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e $t_p = 2 \text{ ms}$	46
Figura 19. Gráfico das variáveis dependentes I_p (--) e $W_{1/2}$ (--) do analito SUL versus a variável independente A_p , para a técnica em KOH 0,10 mol L ⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valores arbitrários de $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e $t_p = 2 \text{ ms}$	47
Figura 20. Gráfico das variáveis dependentes E_p (--) e $W_{1/2}$ (--) versus a variável independente A_p para o analito SUL na técnica DPV em em KOH 0,10 mol L ⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valores arbitrários de $v = 50 \text{ mV}$ e $t_p = 2 \text{ ms}$	48
Figura 21. Gráfico das variáveis dependentes I_p (--) e $W_{1/2}$ (--) do analito TBR versus a variável independente A_p , para a técnica em KOH 0,10 mol L ⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valores arbitrários de $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e $t_p = 2 \text{ ms}$	48
Figura 22. Gráfico das variáveis dependentes E_p (--) e $W_{1/2}$ (--) do analito TBR versus a variável independente A_p , para a técnica em KOH 0,10 mol L ⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valores arbitrários de $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e $t_p = 2 \text{ ms}$	49
Figura 23. Voltamogramas referentes ao estudo da velocidade de Varredura, v , da técnica DPV na análise de uma solução de SUL e TBR 1,00 mmol L ⁻¹ em KOH 0,10 mol L ⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25) nos seguintes valores: 2 mV s ⁻¹ (), 3 mV s ⁻¹ (), 8 mV s ⁻¹ (), 10 mV s ⁻¹ (), 15 mV s ⁻¹ (), 20 mV s ⁻¹ (), 25 mV s ⁻¹ (), 30 mV s ⁻¹ (), 40 mV s ⁻¹ () e 50 mV s ⁻¹ (). Condições experimentais: valor arbitrário: $t_p = 2 \text{ ms}$. Parâmetro ajustado $A_p=100 \text{ mV}$	50
Figura 24. Gráfico das variáveis dependentes I_p (--) e $W_{1/2}$ (--) versus a variável independente v para o analito SUL na técnica DPV em em KOH 0,10 mol L ⁻¹	

CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: parâmetro arbitrário: $t_p = 2$ ms. Parâmetro otimizado: $A_p=100$ mV.....	51
Figura 25. Gráfico das variáveis dependentes $E_p(--)$ e $W_{1/2}(--)$ versus a variável independente v para o analito SUL na técnica DPV em em KOH $0,10$ mol L ⁻¹	
CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: parâmetro arbitrário: $t_p = 2$ ms. Parâmetro otimizado: $A_p=100$ mV.....	51
Figura 26. Gráfico das variáveis dependentes $I_p(--)$ e $W_{1/2}(--)$ versus a variável independente v para o analito TBR na técnica DPV em em KOH $0,10$ mol L ⁻¹	
CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: parâmetro arbitrário: $t_p = 2$ ms. Parâmetro otimizado: $A_p=100$ mV.....	52
Figura 27. Gráfico das variáveis dependentes $E_p(--)$ e $W_{1/2}(--)$ versus a variável independente v para o analito TBR na técnica DPV em em KOH $0,10$ mol L ⁻¹	
CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: parâmetro arbitrário: $t_p = 2$ ms. Parâmetro otimizado: $A_p=100$ mV.....	52
Figura 28. Voltamogramas referentes ao estudo do tempo de pulso, t_p , da técnica DPV na análise de uma solução de SUL e TBR $1,00$ mmol L ⁻¹ em KOH $0,10$ mol L ⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25) nos seguintes valores: 2 ms (___), 5 ms (___), 10 ms (___) , 15 ms (___), 25 ms (___), 35 ms (___), 50 ms (___) e 100 ms (___). Condições experimentais: Parâmetros ajustados: $A_p=100$ mV, $v=15$ mV s ⁻¹ .	54
Figura 29. Gráfico das variáveis dependentes $I_p(--)$ e $W_{1/2}(--)$ versus a variável independente t_p para o analito SUL na técnica DPV em em KOH $0,10$ mol L ⁻¹	
CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: $v=15$ mV s ⁻¹ $A_p=100$ mV.	55
Figura 30. Gráfico das variáveis dependentes $E_p(--)$ e $W_{1/2}(--)$ versus a variável independente t_p para o analito SUL na técnica DPV em em KOH $0,10$ mol L ⁻¹	
CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: $v=15$ mV s ⁻¹ $A_p=100$ mV.	55
Figura 31. Gráfico das variáveis dependentes $I_p(--)$ e $W_{1/2}(--)$ versus a variável independente t_p para o analito TBR na técnica DPV em em KOH $0,10$ mol L ⁻¹	
CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: $v=15$ mV s ⁻¹ $A_p=100$ mV.	56
Figura 32. Gráfico das variáveis dependentes $E_p(--)$ e $W_{1/2}(--)$ versus a variável independente t_p para o analito TBR na técnica DPV em em KOH $0,10$ mol L ⁻¹	
CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: $v=15$ mV s ⁻¹ $A_p=100$ mV.	56
Figura 33. Gráfico da superfície de resposta I_p SUL versus as variáveis independentes A_p e v para o analito SUL na técnica DPV em em KOH $0,10$ mol L ⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Componente fixa: $t_p: 2$ ms.....	57
Figura 34. Gráfico da superfície de resposta I_p TBR versus as variáveis independentes A_p e v para o analito TBR na técnica DPV em em KOH $0,10$ mol L ⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Componente fixa: $t_p= 2$ ms.....	58

Figura 35. Diagrama de desejabilidade para os fatores estudados, Tempo de pulso (t_p), Amplitude (A_p) e Velocidade de Varredura (v).	59
Figura 36. Voltamogramas de uma solução de SUL e TBR 1,00 mmol L ⁻¹ com eletrodo de pasta 75/25 (grafite/óleo mineral) em KOH 0,10 mol L ⁻¹ onde DPV(____), SWV(____) e LSV(____).	61
Figura 37. Voltamogramas do pico de oxidação de SUL e TBR na técnica em CPE grafite/óleo mineral (75:25) por DPV nas seguintes concentrações: 10 mol L ⁻¹ (____), 12 mol L ⁻¹ (____), 14 mol L ⁻¹ (____), 18 mol L ⁻¹ (____), 20 mol L ⁻¹ (____) e Branco (....), eletrólito suporte KOH 0,10 mol L ⁻¹ . Condições voltamétricas DPV: $v = 15$ mV s ⁻¹ ; $A_p = 100$ mV; $t_p = 2$ ms.	65
Figura 38. Curva analítica de SUL(R) e TBR(S) na ausência de matriz em CPE grafite/óleo mineral (75:25) e solução de eletrólito suporte KOH 0,10 mol L ⁻¹ . Condições voltamétricas DPV: $v = 15$ mV s ⁻¹ ; $A_p = 100$ mV; $t_p = 2$ ms.	66
Figura 39. Voltamogramas do pico de oxidação do SUL e TBR na presença de matriz obtidos por DPV nas seguintes concentrações: 10 mol L ⁻¹ (____), 12 mol L ⁻¹ (____), 14 mol L ⁻¹ (____), 18 mol L ⁻¹ (____), 20 mol L ⁻¹ (____) e Branco (....). Condições voltamétricas: $v = 15$ mV s ⁻¹ ; $A_p = 100$ mV ; $t_p = 2$ ms.....	67
Figura 40. Curvas analíticas de SUL (A) e TBR (B) por DPV na presença de matriz água da lagoa da UFV em CPE grafite/óleo mineral (75:25) e solução de eletrólito suporte KOH 0,10 mol L ⁻¹ . Regressão linear (____).....	68
Figura 41. Curvas analíticas obtidas por DPV na ausência de matriz (■) e presença de matriz de água da lagoa (●) para SUL (A) e TBR (B).....	69
Figura 42. Gráfico de dispersão dos resíduos do ajuste das respostas instrumentais I_p , em função da concentração para a curva analítica construída na ausência de matriz para (a) SUL e (b) TBR.	70
Figura 43. Gráfico de dispersão dos resíduos do ajuste das respostas instrumentais I_p , em função da concentração para a curva analítica construída na presença de matriz de água da lagoa da UFV para (a) SUL e (b) TBR.	71
Figura 44. Voltamogramas do pico de oxidação de SUL e TBR obtidos por DPV com CPE grafite/óleo mineral (75:25) para o teste de recuperação nas seguintes concentrações: 0 mol L ⁻¹ (____), 12 mol L ⁻¹ (____), 14 mol L ⁻¹ (____), 18 mol L ⁻¹ (____), 20 mol L ⁻¹ (____) e Branco (....). Condições voltamétricas DPV: $v = 15$ mVs ⁻¹ ; $A_p = 100$ mV; $t_p = 2$ ms.....	73
Figura 45. Curvas analíticas do ensaio de recuperação de SUL (A) e TBR (B) por DPV na presença da matriz água da lagoa da UFV em CPE grafite/óleo mineral (75:25) e solução de eletrólito suporte KOH 0,10 mol L ⁻¹	74
Figura 46. Voltamogramas referentes ao estudo da velocidade de Varredura, v , da técnica LSV na análise de uma solução de SUL e TBR 1,00 mmol L ⁻¹ em KOH 0,10 mol L ⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25) nos seguintes valores: 10 mV s ⁻¹ (____), 25 mV s ⁻¹ (____), 50 mV s ⁻¹ (____), 75 mV s ⁻¹ (____), 90 mV s ⁻¹ (____), 110 mV s ⁻¹ (____) e 135 mV s ⁻¹ . Condições experimentais: valor arbitrário: $I_v = 5$ mV.....	87
Figura 47. Gráfico das variáveis dependentes I_p (____) e $W_{1/2}$ (____) versus a variável independente v para o analito SUL na técnica LSV em em KOH 0,10 mol L ⁻¹	

CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: parâmetro arbitrário: $lv = 5 \text{ mV}$	88
Figura 48. Gráfico das variáveis dependentes $E_p(__)$ e $W_{1/2}(__)$ versus a variável independente v para o analito SUL na técnica LSV em em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: parâmetro arbitrário: $lv = 5 \text{ ms}$	88
Figura 49. Gráfico das variáveis dependentes $I_p(__)$ e $W_{1/2}(__)$ versus a variável independente v para o analito TBR na técnica LSV em em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: parâmetro arbitrário: $lv = 5 \text{ mV}$	89
Figura 50. Gráfico das variáveis dependentes $E_p(__)$ e $W_{1/2}(__)$ versus a variável independente v para o analito TBR na técnica LSV em em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: parâmetro arbitrário: $lv = 2 \text{ mV}$	89
Figura 51. Voltamogramas referentes ao estudo da Incremento de varredura, lv , da técnica LSV na análise de uma solução de SUL e TBR $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ CPE grafite/óleo mineral (75:25) nos seguintes valores: $0,5 \text{ mV}(__)$, $1 \text{ mV}(__)$, $2 \text{ mV}(__)$, $5 \text{ mV}(__)$, $7,5 \text{ mV}(__)$, $10 \text{ mV}(__)$, $12,5 \text{ mV}(__)$ e $20 \text{ mV}(__)$. Condições experimentais: parâmetro otimizado: Velocidade de varredura 135 mV s^{-1}	90
Figura 52. Gráfico das variáveis dependentes $I_p(__)$ e $W_{1/2}(__)$ do analito SUL versus a variável independente lv , para a técnica LSV em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valor otimizado $v = 135 \text{ mV s}^{-1}$	91
Figura 53. Gráfico das variáveis dependentes $E_p(__)$ e $W_{1/2}(__)$ versus a variável independente lv para o analito SUL na técnica LSV em em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valor otimizado $v = 135 \text{ mV s}^{-1}$	91
Figura 54. Gráfico das variáveis dependentes $I_p(__)$ e $W_{1/2}(__)$ do analito TBR versus a variável independente lv , para a técnica LSV em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valores otimizado $v = 135 \text{ mV s}^{-1}$	92
Figura 55. Gráfico das variáveis dependentes $E_p(__)$ e $W_{1/2}(__)$ do analito TBR versus a variável independente lv , para a técnica LSV em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valor otimizado $v = 135 \text{ mV s}^{-1}$	92
Figura 56. Voltamogramas referentes ao estudo da amplitude de pulso, A_p , da técnica SWV na análise de uma solução de SUL e TBR $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ CPE (75:25 / grafite:óleo mineral) nos seguintes valores: $10 \text{ mV}(__)$, $20 \text{ mV}(__)$, $30 \text{ mV}(__)$, $40 \text{ mV}(__)$, $50 \text{ mV}(__)$, $60 \text{ mV}(__)$, $70 \text{ mV}(__)$, $80 \text{ mV}(__)$, $90 \text{ mV}(__)$ e $100 \text{ mV}(__)$. Condições experimentais: valores arbitrários de $f = 100 \text{ Hz}$ e $lv = 7,5 \text{ mV}$	93

Figura 57. Gráfico das variáveis dependentes $I_p(_)$ e $W_{1/2}(_)$ do analito SUL versus a variável independente A_p , para a técnica em KOH 0,10 mol L ⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valores arbitrários de $f = 100$ Hz e $lv = 7,5$ mV.....	94
Figura 58. Gráfico das variáveis dependentes $E_p(_)$ e $W_{1/2}(_)$ versus a variável independente A_p para o analito SUL na técnica SWV em KOH 0,10 mol L ⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valores arbitrários de $f = 10$ Hz $lv = 7,5$ mV.....	94
Figura 59. Gráfico das variáveis dependentes $I_p(_)$ e $W_{1/2}(_)$ do analito TBR versus a variável independente A_p , para a técnica SWV em KOH 0,10 mol L ⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valores arbitrários de $f = 100$ Hz, $lv = 7,5$ mV.....	95
Figura 60. Gráfico das variáveis dependentes $E_p(_)$ e $W_{1/2}(_)$ do analito TBR versus a variável independente A_p , para a técnica SWV em KOH 0,10 mol L ⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valores arbitrários de $f = 100$ Hz, $lv = 7,5$ mV.....	95
Figura 61. Voltamogramas referentes ao estudo da frequência, f , da técnica SWV na análise de uma solução de SUL e TBR 1,00 mmol L ⁻¹ em KOH 0,10 mol L ⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25) nos seguintes valores: 10 Hz($_$), 20 Hz($_$), 30 Hz($_$), 40 Hz($_$), 50 Hz($_$), 60 Hz($_$), 70 Hz($_$), 80 Hz($_$), 90 Hz($_$) e 100 Hz($_$). Condições experimentais: valores arbitrários, $lv = 7,5$ mV. Parâmetro ajustado $A_p = 50$ mV.	96
Figura 62. Gráfico das variáveis dependentes $I_p(_)$ e $W_{1/2}(_)$ versus a variável independente f para o analito SUL na técnica SWV em em KOH 0,10 mol L ⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valores arbitrários, $lv = 7,5$ mV. Parâmetro otimizado: $A_p = 50$ mV.	97
Figura 63. Gráfico das variáveis dependentes $E_p(_)$ e $W_{1/2}(_)$ versus a variável independente f para o analito SUL na técnica SWV em em KOH 0,10 mol L ⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valores arbitrários, $lv = 7,5$ mV. Parâmetro otimizado: $A_p = 50$ mV.	97
Figura 64. Gráfico das variáveis dependentes $I_p(_)$ e $W_{1/2}(_)$ versus a variável independente f para o analito TBR na técnica SWV em KOH 0,10 mol L ⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valores arbitrários, $lv = 7,5$ mV. Parâmetro otimizado: $A_p = 50$ mV.	98
Figura 65. Gráfico das variáveis dependentes $E_p(_)$ e $W_{1/2}(_)$ versus a variável independente v para o analito TBR na técnica SWV em em KOH 0,10 mol L ⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais valores arbitrários, $lv = 7,5$ mV. Parâmetro otimizado: $A_p = 50$ mV.	98
Figura 66. Voltamogramas referentes ao estudo do incremento de varredura, lv , da técnica SWV na análise de uma solução de SUL e TBR 1,00 mmol L ⁻¹ em KOH 0,10 mol L ⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25) nos seguintes valores: 0,5 mV($_$), 1 mV($_$), 2,5 mV($_$), 5 mV($_$), 7,5 mV($_$), 10 mV($_$), 12,5 mV($_$), 15 mV($_$), 20 mV($_$) . Condições experimentais: Parâmetros ajustados: $A_p = 50$ mV, $f = 100$ Hz	99

Figura 67. Gráfico das variáveis dependentes $I_p(\text{---})$ e $W_{1/2}(\text{---})$ versus a variável independente I_v para o analito SUL na técnica SWV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: $A_p = 50$ mV, $f = 100$ Hz. 100

Figura 68. Gráfico das variáveis dependentes $E_p(\text{---})$ e $W_{1/2}(\text{---})$ versus a variável independente I_v para o analito SUL na técnica SWV em em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais $A_p = 50$ mV, $f = 100$ Hz..... 100

Figura 69. Gráfico das variáveis dependentes $I_p(\text{---})$ e $W_{1/2}(\text{---})$ versus a variável independente I_v para o analito TBR na técnica SWV em em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais $A_p = 50$ mV, $f = 100$ Hz. 101

Figura 70. Gráfico das variáveis dependentes $E_p(\text{---})$ e $W_{1/2}(\text{---})$ versus a variável independente I_v para o analito TBR na técnica SWV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais $A_p = 50$ mV, $f = 100$ Hz..... 101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físicas e químicas do sulfentrazone	5
Tabela 2. Propriedades físicas e químicas do tebutiuron	7
Tabela 3. Parâmetros estudados, siglas usadas e valores utilizados no estudo multivariado para análise simultânea de SUL e TBR.	27
Tabela 4. Relação da ordem de realização dos experimentos e quais valores para os parâmetros no estudo multivariado.	28
Tabela 5. Comportamento oxidativo de SUL e TBR, testado com os eletrodos CPE e CGE em KOH 0,10 mol L ⁻¹	34
Tabela 6. Resumo das relações lineares entre I_p vs $v^{1/2}$ e $\log(I_p)$ vs. $\log(v)$, dos analitos estudados para CPE em KOH 0,10 mol L ⁻¹	42
Tabela 7. Número de elétrons transferidos durante o processo redox do SUL e TBR em GPE em KOH 0,10 mol L ⁻¹	45
Tabela 8. Melhores condições experimentais obtidas para LSV, SWV e DPV para CPE em solução de eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L ⁻¹	60
Tabela 9. Valores de I_p , E_p e $W_{1/2}$ definidos por LSV, SWV e DPV, para CPE 75:25 (grafite/óleo mineral) em KOH 0,10 mol L ⁻¹	62
Tabela 10. Equação da curva analítica e coeficiente correlação linear (r^2) para as curvas analíticas de SUL E TBR obtidas por DPV na presença e ausência de matriz.....	70
Tabela 11. Limites de detecção (L.D.) e quantificação (L.Q.) do método.....	71
Tabela 12. Equação da curva analítica e coeficiente correlação linear (r^2) para as curvas analíticas de SUL e TBR obtidas por DPV para o teste de recuperação aparente na concentração de 10 mg.L ⁻¹	73
Tabela 13. Repetitividade, expressa pelo coeficiente de variação (CV) para as várias concentrações e amostras de solo analisadas no teste de recuperação.	75
Tabela 14. Precisão intermediária, expresso pelo coeficiente de variação (CV) para as várias concentrações e amostras de solo analisadas no teste de recuperação aparente.	75

LISTA DE ABREVIATURAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
Ap	Amplitude de Pulso
b	Coeficiente Angular
CG	Cromatografia Gasosa
CGE	Eletrodo de Carbono Vítreo (do inglês <i>Carbon Glass Electrode</i>)
CLAE	Cromatografia Líquida de alta eficiência
CNT	Nanotubos de carbono (do inglês <i>Carbon Nanotubes</i>)
CPE	Eletrodo de Pasta de Carbono (do inglês <i>Carbon paste electrode</i>)
CV	Voltametria Cíclica (do inglês <i>Cyclic Voltammetry</i>)
DAG	Divisão de Água e Esgoto
DPV	Voltametria de Pulso Diferencial (do inglês <i>Diferencial Pulse Voltammetry</i>)
Ep	Potencial de Pico
EQM	Eletrodo Quimicamente Modificado
f	Frequência
GPES	General Purpose Electrochemical System
Ip	Intensidade de Corrente de pico
Iv	Incremento de Varredura
L.D.	Limite de Detecção
L.Q.	Limite de Quantificação
LC	Cromatografia Líquida
LC-UV	Cromatografia Líquida acoplado a detector de absorção molecular na região do ultravioleta (do inglês <i>Liquid Chromatography -ultraviolet detection</i>)
LMR	Limite Máximo de Resíduos
LSV	Voltametria de varredura linear (do inglês <i>Linear Sweep Voltammetry</i>)
MAPA	Ministério da Agricultura Pecuária e

		Abastecimento
MBH	Microbacia Hidrográfica
v	Velocidade de Varredura
OMS	Organização Mundial da Saúde
P.A.	Pureza Analítica
ppb	Partes por Bilhão
r ²	Coeficiente de Determinação
Sb	Desvio padrão
SINDAG	Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola
SUL	Sulfentrazone
SWV	Voltamétrie de Onda Quadrada (do inglês <i>square wave voltammetry</i>)
TBR	Tebuthiuron
tp	Tempo de Pulso
U.F.V.	Universidade Federal de Viçosa
UHPLC	Cromatografia Líquida de ultra alta eficiência (do inglês <i>Ultra High Performance Liquid Chromatography</i>)
VMP	Valores Máximos Permitidos
W _{1/2}	Largura de pico a meia Altura

1 INTRODUÇÃO

1.1 Água

A água possui grande importância para todas as formas de vida existentes no planeta, por estar presente em diversos processos físicos, químicos e biológicos. Porém, a sociedade humana tem explorado este recurso natural de forma não sustentável, ocasionando graves problemas relacionados à baixa qualidade dos recursos hídricos e também sua escassez. A intensa diversificação dos usos múltiplos, a destruição de áreas alagadas, a supressão de matas ciliares, a poluição e a contaminação dos corpos hídricos pelo despejo de resíduos líquidos e sólidos in natura, têm ocasionado intensa perda da qualidade e na disponibilidade (i.e. quantidade) da água (TUNDISI, 2003).

À medida que a degradação ambiental se intensifica afetando a disponibilidade de água e comprometendo a qualidade dos corpos hídricos, a gestão integrada de bacias hidrográficas assume uma importância cada vez maior, descentralizando as ações e permitindo que os diversos usuários organizem seus atos, visando o desenvolvimento social e econômico de forma sustentável (BARBOSA et al., 2003). Sendo assim, os princípios da gestão ambiental, que buscam o equilíbrio entre a produtividade dos recursos e o desenvolvimento social (ESPÍNDOLA et al., 2000) aliados às técnicas de avaliação e monitoramento ambiental constituem-se em ferramentas indispensáveis para a elaboração de planos e estratégias de manejo que visem a conservação e recuperação de ambientes naturais e degradados.

A maioria dos contaminantes químicos presentes em águas subterrâneas e superficiais está relacionada às fontes industriais e agrícolas. A variedade é enorme, com destaque para os agrotóxicos, compostos orgânicos voláteis e metais (HU; KIM, 1994). Agrotóxicos e afins são produtos e componentes de diferentes processos, e de uso na produção, armazenamento e beneficiamento na agricultura, pastagem, proteção de florestas e outros ambientes, para preservá-los da ação danosa de seres nocivos e, ainda, as substâncias e produtos usados como desfolhantes, desseccantes, estimuladores e inibidores do crescimento (BRASIL, 1989).

A atual legislação brasileira de potabilidade de água, Portaria MS nº 2914 de 12/12/2011, regulamenta 66 substâncias químicas que representam riscos à

saúde humana, dentre as quais 29 são agroquímicos. A experiência internacional (com destaque para os Guias da OMS), que aborda e discute a inclusão de novas substâncias e o estabelecimento de seus respectivos VMP é utilizada, usualmente, como diretriz para a legislação brasileira (HELLER et al, 2005).

A quantidade de agroquímicos que alcança os recursos hídricos varia significativamente entre regiões e depende da dosagem, das características químicas do produto e das condições ambientais durante a aplicação (HUBER et al. 2000). Uma vez na água, dependendo das características físico-químicas, seus resíduos podem tanto se ligar ao material particulado em suspensão, quanto se depositar no sedimento do fundo ou ser absorvido por organismos, podendo então ser detoxicados ou acumulados. Além disso, podem ser transportados através do sistema aquático por difusão nas correntes de água ou nos corpos dos organismos aquáticos, ou até mesmo retornar à atmosfera por volatilização, evidenciando que há uma interação contínua dos agroquímicos entre sedimento e água, influenciada pelo movimento da água, turbulência e temperatura (NIMMO 1985).

O impacto da atividade humana sobre um território pode ser facilmente avaliado através do diagnóstico da qualidade das águas superficiais. Neste sentido, a avaliação de parâmetros como carga de sedimentos e de organismos, metais pesados, fósforo e moléculas de agrotóxicos em águas de microbacia hidrográfica (MBH) auxilia na determinação do nível de poluição, subsidiando a sua identificação e origem, permitindo a elaboração de estratégias adequadas de manejo (RHEINHEIMER et al., 2003).

1.2 Agroquímicos: Considerações gerais

O aumento da população mundial e, conseqüentemente, a necessidade de elevar a produção de alimentos revolucionaram as técnicas utilizadas na agricultura. Uma das mais importantes mudanças que ocorreram na forma e nos meios de produção agrícola foi a utilização de agroquímicos, juntamente com os fertilizantes e máquinas agrícolas (LUCCHESI, 2005).

Segundo o Ministério da agricultura pecuária e abastecimento (MAPA), os agrotóxicos são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou

biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, pastagens, proteção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas, bem como de ambientes urbanos, hídricos e industriais (MAPA, 2011). Podem ser classificados em agroquímicos, inseticidas, fungicidas, acaricidas. Pertencem a este grupo também as substâncias utilizadas no combate a insetos domésticos ou quaisquer agentes preventivos à ação de vetores de doenças que possam ser transmitidas ao homem ou animais domésticos como, por exemplo, febre amarela, doença de chagas, malária, entre outras: além das substâncias usadas como reguladoras no crescimento de plantas, agentes desfolhantes e desseccantes (GALLI *et al.*, 2006).

Existem cerca de 600 ingredientes ativos, utilizados na formulação de agroquímicos, registrados para uso específico na agricultura. Destes, 350 contribuem com 98 % dos agroquímicos mais utilizados, sendo que 80 % deles são rotineiramente usados na agricultura de países da América do Sul, como o Brasil (RICHARDSON, 1998; ANDEF, 2011).

Dados estatísticos recentes mostram que a produção mundial de agroquímicos cresce intensamente ano a ano, colocando o Brasil como o maior mercado mundial. De acordo com um estudo realizado pelo Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG), somente no primeiro trimestre do ano de 2011 foram gastos 1,776 bilhões de dólares na comercialização de agroquímicos no país, a maior parte deste consumo corresponde à aquisição de agroquímicos; estes corresponderam com cerca de 34 % do volume total de agrotóxicos comercializados neste mesmo período (SINDAG, 2011). Porém estes agroquímicos quando aplicados inadequadamente, podem apresentar baixa eficiência no controle das plantas daninhas e ocasionar a contaminação do solo, águas superficiais e subterrâneas.

Uma parte dos agroquímicos registrados para uso na agricultura apresenta atividade residual no solo, muitas vezes este comportamento é importante e necessário, porém, principalmente em culturas anuais a presença do herbicida no solo passa a ser indesejável (PROCÓPIO *et. al.*, 2009), podendo resultar em intoxicação de culturas sucessivas, *carryover*, além de contaminar os lençóis de água subterrânea (BELO *et. al.*, 2007).

Embora seja evidente a importância dos agrotóxicos no sistema produtivo, muitos questionamentos têm sido feitos sobre o uso desses produtos devido aos riscos que eles podem causar à saúde do consumidor e ao meio ambiente (PRIMEL et al, 2005).

1.3 Sulfentrazone(SUL)

Dentre os agroquímicos que possuem longa meia-vida no solo e vem sendo aplicado em grandes áreas no Brasil e, que ainda não há relatos de estudos sistemáticos, se destaca o sulfentrazone de nome químico [N-[2,4-dicloro-5-[4-(difluorometil)-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1 H-1,2,4-triazol-1-il] fenil] metanosulfonamida] (Figura 1). Este pertence ao grupo das triazolonas e atua inibindo a enzima protoporfirinogênio oxidase (PROTOX), a qual é responsável pela oxidação do 3 protoporfirinogênio IX a protoporfirina IX, na biossíntese da clorofila (SILVA et al, 2007).

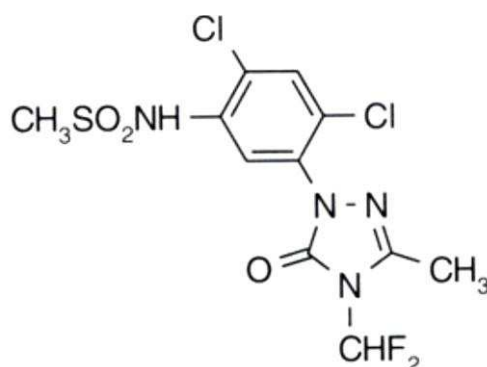


Figura 1. Fórmula estrutural do herbicida sulfentrazone.

O herbicida sulfentrazone foi registrado inicialmente para controle de plantas daninhas na cultura da soja. Atualmente é muito utilizado na cultura da cana-de-açúcar, para controle de tiririca (ALVES et al., 2004) e segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2011) o sulfentrazone é utilizado em aplicação em pré-emergência das plantas daninhas nas culturas de abacaxi, café, cana-de-açúcar, citros, eucalipto, fumo e soja.

O sulfentrazone possui baixa ionização em água, comportando-se como ácido fraco ($pK_a = 6,56$) e sua solubilidade em água aumenta com o aumento do pH (em pH 6,0 de 110 mg L⁻¹ para 1600 mg L⁻¹ em pH 7,0) à 25 °C, sendo estável em uma faixa de pH que varia de 5,0 a 9,0 encontrando-se

predominantemente na solução do solo na forma não-ionizada (FMC corp., 1995; LEE, 2003). Apresenta meia-vida estimada no solo ($t_{1/2}$) entre 110 e 280 dias, variando de acordo com as condições edafoclimáticas locais (WERLANG, 2005), sendo a atividade microbiológica seu mecanismo inicial de degradação (MARTINEZ et. al., 2010).

Tabela 1. Propriedades físicas e químicas do sulfentrazone

Propriedade		Referência
Massa molar	387,19	RODRIGUES&ALMEIDA (2005)
Estado físico a 25 °C	Sólido Branco	EPA (1994)
Temperatura de fusão	121 – 123 °C	EPA (1994)
Pressão de vapor	1×10^{-9} mmHg a 25 °C	EPA (1994)
Coeficiente de partição octanol/água (log Kow)	1,06	EPA (1989) apud CAUX et al. (1997)
Constante de dissociação (pKa)	6,56	WEBER (1980)
Classificação Toxicológica	Classe I	ANVISA (2015)

A análise e posterior determinação do sulfentrazone é, majoritariamente, realizada por métodos cromatográficos, de acordo com uma pesquisa recente realizada na base de dados *SciFinder* e *Web of Science*.

Um dos trabalhos pioneiros para determinação deste herbicida em matriz de solo foi publicado em 1999 por Ohmes e Muller utilizando cromatografia líquida acoplada a um detector de absorção molecular na região do ultravioleta (LC-UV). Resultados satisfatórios foram obtidos pelos pesquisadores, nas melhores condições experimentais, com limite de detecção da ordem de partes por bilhão (ppb).

Dentre os métodos analíticos encontrados recentemente na literatura para determinação deste herbicida em matriz de solo, pode-se verificar que a técnica predominante é a cromatografia gasosa (CG) acoplada a vários tipos de detectores, por exemplo, cromatografia em fase gasosa acoplada com detector de captura de elétrons (MARTINEZ et. al., 2008a; MARTINEZ et. al., 2008b; MARTINEZ, et. al., 2010). Há também estudos com cromatografia em fase líquida (LC) e cromatografia em fase líquida de alta eficiência (CLAE), cromatografia líquida acoplada com detector de espectrometria de massas (CARBONARI et. al., 2012; CHEN, 2005), cromatografia líquida acoplada com detector de arranjo de diodos (SHANER, 2012) e cromatografia líquida de alta eficiência acoplada com detector de arranjo de diodos (NIR; ZADAKA-AMIR; GONEN; 2012). Além disso, há estudos utilizando cromatografia líquida de ultra alta eficiência com ionização de eletrospray acoplado ao espectrômetro de massa (UHPLC) para análise em vinhos tintos (WANG, J., CHEUNG, W. 2016) e análise de soja e leguminosos (WNAG et. al.2013).

Apesar dos métodos cromatográficos serem os mais utilizados para determinação de agroquímicos, eles possuem elevado custo instrumental e experimental além de não ser possível a realização de procedimentos no local. Portanto, tem-se tornado crescente a busca por novas metodologias de análise de amostras de agroquímicos, em diversas matrizes, que sejam ao mesmo tempo econômicas, com baixo consumo de reagentes e baixa geração de resíduos tóxicos ao meio ambiente, com sensibilidade, seletividade e reprodutibilidade comparáveis às obtidas por cromatografia, porém, com menor tempo de análise e possibilidade de análise *in loco*.

Dentre as técnicas de análise que possuem tais características, podem-se destacar a eletroanalítica, tornando esta técnica uma alternativa atrativa para o desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de agroquímicos em diferentes matrizes (SIMÕES; VAZ, 2006). Em relação a isso o trabalho de CATRINCK publicado em 2015 realiza quantificação de SUL em amostras de solo utilizando o eletrodo de carbono vítreo com uma faixa linear de 1 a 100 mg L⁻¹.

1.4 Tebuthiuron (TBR)

O 1-(5-tert-butil-1,3,4-thiadiazol-2-il)-1,3-dimetilurea (Figura 2), ingrediente ativo de nome comum tebuthiuron (TBR) é um herbicida pertencente a grupo de derivados da uréia e de classificação toxicológica II (altamente tóxicos) de acordo com a ANVISA. Sua aplicação é recomendada em pré e posemergência das plantas infestantes na cultura de cana-de-açúcar e pastagens (ANVISA, 2012). Ele apresenta boa seletividade à cultura, controle de espécies de grande relevância, alta solubilidade facilitando sua movimentação no solo e elevada persistência, com meia vida de 12 a 15 meses (EPA, 1994; RODRIGUES & ALMEIDA, 2005; CAUX et al., 1997).

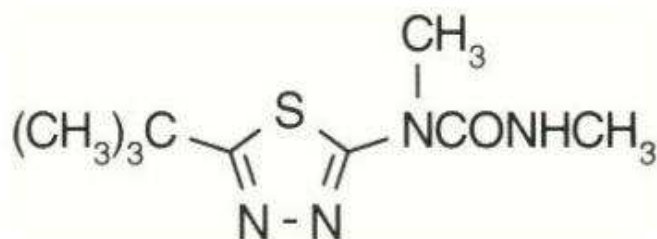


Figura 2. Fórmula estrutural do herbicida tebuthiuron.

Os agroquímicos derivados da uréia atuam inibindo a fotossíntese. Uma vez dentro do tecido vegetal o TBR é transportado até as membranas dos cloroplastos onde atua paralisando a fixação de CO₂ e a produção de ATP e NADPH₂, essenciais para a manutenção da vida (TOFOLI, 2004). As doses de aplicação variam de 0,8 a 1,2 Kg ha⁻¹ em função das características físicas do solo e uma única aplicação pode manter a cultura limpa até a época de colheita (RODRIGUES & ALMEIDA, 2005). A tabela 2 resume algumas características físicas e químicas do composto.

Tabela 2. Propriedades físicas e químicas do tebuthiuron

Propriedade		Referência
Massa molar	228,31 g	RODRIGUES&ALMEIDA (2005)
Estado físico a 25 °C	Sólido amarelo(bronze)	EPA (1994)
Temperatura de fusão	120-122 °C	EPA (1994)
Pressão de vapor	1x10 ⁻⁹ mmHg a 25C	EPA (1994)
Coefficiente de partição	9,8	EPA (1989) apud CAUX

octanol/água (log Kow)		et al. (1997)
Constante de dissociação (pKa)	1,2	WEBER (1980)
Classificação Toxicológica	Classe II	ANVISA (2015)

A degradação do TBR é feita principalmente de forma microbiana. As perdas por fotodecomposição e volatilização são insignificantes. Uma vez que o TBR exibe pressão de vapor baixa, prevê-se que quantidades insignificantes do herbicida são susceptíveis de serem liberados para a atmosfera (EPA, 1994; RODRIGUES & ALMEIDA, 2005). De acordo com CAUX et al. (1997), a empresa Eli Lilly and Co. (agora DowElanco) introduziu o TBR no Brasil em 1974 sob o número de código EL-103 para uso na cultura de cana-de-açúcar. Atualmente são registrados no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), cerca de 14 formulações com este ingrediente ativo

Ao contrário da ANVISA, que classifica o TBR de forma geral como altamente tóxico, a Agência Nacional de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) classifica o TBR como moderadamente tóxico por via oral, levemente tóxico por inalação, praticamente não tóxico por via dérmica, podendo causar ligeira irritação para os olhos.

De acordo com uma série de estudos realizados por diversos pesquisadores citados no trabalho de CAUX et al. (1997), ainda não existem indicativos de que o TBR apresente qualquer potencial carcinogênico ou mutagênico. A EPA também classifica este composto como não carcinogênico e não mutagênico, como base em diversos estudos realizados na data de registro do ingrediente. O TBR também parece não apresentar nenhum efeito sobre o desenvolvimento gestacional (EPA, 1994). Estes estudos também indicaram que o herbicida TBR e seus metabólicos não são bioacumulados a um grau significativo em mamíferos, quando ingerido, é metabolizado e rapidamente excretado (EPA, 1994; CAUX et al., 1997).

Porém, estudos realizados para avaliação de sua toxicidade crônica sugerem que a exposição prolongada a este composto pode resultar em alguns prejuízos a saúde. Dentre os resultados observados nos animais submetidos à

ingestão dose de TBR por longos períodos de tempo, verificaram-se sinais de perda de peso, levando a anorexia, aumento do coração e rim, danos a células pancreáticas, aumento da glândula tireoide e elevação nos valores de glicose no sangue (CAUX et al., 1997; EPA, 1994).

Sabendo-se da quantidade de agroquímicos aplicados nas plantações de cana-de-açúcar e tendo em vista a enorme importância desta cultura para a economia do país, além das preocupações com a saúde humana e ambiental, fica evidente a importância do desenvolvimento de metodologias de detecção e análises de resíduos desse herbicida nos produtos derivados da cana-de-açúcar, consumidos pela população brasileira e mundial.

Não foram encontrados muitos trabalhos com TBR, o pioneiro foi SANTOS e colaboradores que em 1997 realizou trabalho com cromatografia líquida, analisou águas subterrâneas de Ribeirão Preto - SP e obteve uma faixa linear de 0,02 a 2,00 $\mu\text{g L}^{-1}$. Além disso, SILVA e colaboradores em 2005 utilizaram cromatografia líquida de alta eficiência com detector de ultravioleta com uma faixa linear de 0,10 a 1,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água, e em 2010, BICALHO e colaboradores desenvolveram um método para solo utilizando cromatografia líquida de alta eficiência acoplado a detector de UV com limite de detecção de 0,01 mg kg^{-1} . Por fim, destaca-se o trabalho de SANTOS e colaboradores, que em 2015 publicou trabalho utilizando cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao espectrômetro de massa onde quantifica SUL e TBR, simultaneamente, em águas subterrâneas de Córrego Rico - SP.

Com relação a técnicas voltamétricas, DE ASSIS e colaboradores em 2014 desenvolveram um método para análise de TBR em açúcar e açúcar mascavo utilizando eletrodo de carbono vítreo com faixa linear por DPV de 0,50 a 8,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de e SWV de 8,00 a 18,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

1.5 Metodologia eletroquímica para determinação de agroquímicos

As técnicas eletroanalíticas relacionam propriedades elétricas mensuráveis, tais como, condutividade, corrente, potencial e carga, com parâmetros químicos intrínsecos do analito (BRET; BRETT, 1993; SKOOG et al., 2006). Estas relações permitem o desenvolvimento de metodologias eletroanalíticas com diversas finalidades, entre elas o monitoramento

ambiental, o controle de qualidade de produto e processos industriais e as análises biomédicas (PACHECO et al, 2013).

O primeiro estudo utilizando técnicas eletroanalíticas para análise de resíduos de agroquímicos foi publicado em 1970 por Hance. Em seu trabalho foi investigado o comportamento eletroquímico de 35 agroquímicos em cinco eletrólitos de suporte diferentes, utilizando a polarografia derivativa. Ele observou que 28, dos 35 agroquímicos estudados, apresentaram eletroatividade em algum dos eletrólitos usados. Com a resposta eletroativa foi possível construir curvas analíticas e, posteriormente, aplicar a metodologia para analisar amostras de água (HANCE, 1970).

Em relação às técnicas cromatográficas, tradicionalmente empregadas para determinação destes compostos, os métodos eletroanalíticos oferecem uma série de vantagens. A principal delas é a possibilidade, na maioria das vezes, de realizar a análise direta da amostra, sem a necessidade de etapa de separação ou pré-tratamento, e também a possibilidade de análise de materiais coloridos ou amostras contendo partículas sólidas dispersas (GALLI et al., 2006). Entre outras vantagens, tais como (i) seletividade e especificidade das determinações - resultante da oxirredução das espécies analíticas de interesse em um potencial aplicado específico; (ii) seletividade - decorrente dos processos de oxirredução do analito em eletrodo de trabalho feito com material específico (material de eletrodo); (iii) grande sensibilidade e baixos limites de detecção - resultante tanto das metodologias de pré-concentração quanto dos modos de aquisição de sinal que proporcionam baixo sinal de fundo, entre outras (BRETT; BRETT, 1993).

Dentre as diversas técnicas classificadas como eletroquímicas, destacam-se a grande aplicabilidade das técnicas voltamétricas. Tais técnicas baseiam-se nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. Essa técnica é classificada como dinâmica, pois a célula eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica ($i > 0$) que, por sua vez, é medida em função da aplicação de uma determinada diferença de potencial (SKOOG et al., 2006). Assim, as informações sobre o analito são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho e o

eletrodo auxiliar ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

Uma vez que as reações de oxirredução monitoradas ocorrem entre o analito e a superfície do eletrodo de trabalho, as informações obtidas pelas técnicas voltamétricas são altamente dependentes da superfície eletródica utilizada (WANG, 2001; BARD; FAULKNER, 2001).

Os métodos voltamétricos mais utilizados para análise de resíduos são: voltametria cíclica, voltametria de varredura linear, voltametria de onda quadrada, voltametria de pulso diferencial (GARRIDO et al., 2004). A forma como o potencial é aplicado e a forma como o sinal analítico (corrente) é adquirido, diferenciam os métodos voltamétricos citados.

1.6 Técnicas voltamétricas

A eletroanalítica compreende um conjunto de métodos analíticos quantitativos baseados nas propriedades elétricas de uma solução do analito quando ele faz parte de uma célula eletroquímica. É o estudo da resposta química de um sistema a um estímulo elétrico (SKOOG et al., 1992).

As técnicas eletroanalíticas são capazes de fornecer limites de detecção excepcionalmente baixos e uma abundância de informações que caracterizam e descrevem eletroquimicamente determinados sistemas. Uma de suas mais importantes características relaciona-se com o fato destas técnicas possibilitarem o estabelecimento de relações diretas entre a concentração do analito e alguma propriedade elétrica como: corrente, potencial, condutividade, resistência ou carga (SOUZA et al., 2003).

Dentre os métodos eletroquímicos destacam-se os voltamétricos que englobam um conjunto de métodos, nos quais a informação sobre as características do analito é obtida através da medida de intensidade da corrente em função da aplicação de uma diferença de potencial variável, induzindo a uma reação de oxidação-redução de acordo com o analito (ALMEIDA et al., 2006; CUNHA, 2010).

A voltametria é uma técnica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. Essa técnica é classificada como dinâmica, pois a cela eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica ($i > 0$) que, por sua vez, é medida em função da aplicação controlada de um potencial (SKOOG & LEARY, 1992).

Uma característica interessante desta técnica é a possibilidade da análise de uma espécie diretamente na matriz quando a reação eletroquímica é particularmente seletiva na presença de interferentes potenciais, sem a necessidade de etapa de separação ou pré-tratamento (ZUMAN, 2000; VAZ et al., 1996; CODOGNOTO et al., 2004; RIPP & ZUMAN, 1992).

Entre as técnicas voltamétricas utilizadas pode-se citar a voltametria cíclica (CV), de varredura linear (LSV), de onda quadrada (SWV) e de pulso diferencial (DPV) que estão apresentadas na Figura 3, em termos de sinal de excitação e corrente elétrica resultante.

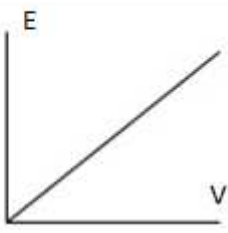
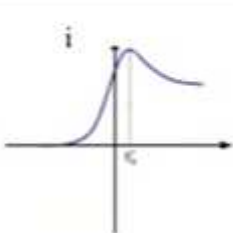
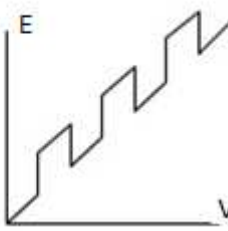
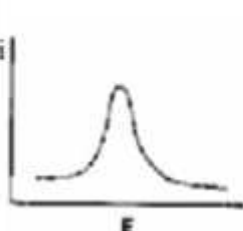
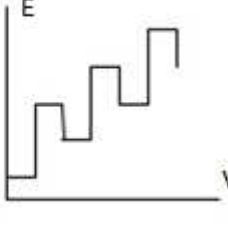
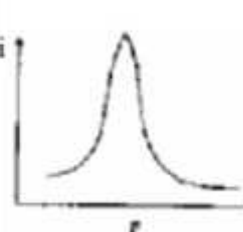
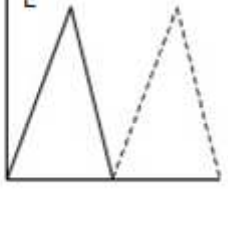
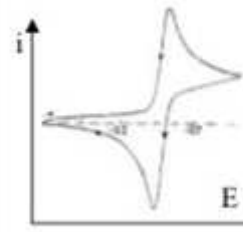
Tipo de voltametria	Sinal de excitação	Corrente resultante
varredura linear		
pulso diferencial		
onda quadrada		
Voltametria cíclica		

Figura 3. Forma de aplicação do potencial (E) para cada tipo de voltametria e corrente resultante (i). Fonte: RAYMUNDO, 2007.

1.6.1 Eletrodo de Trabalho

A escolha da técnica voltamétrica está relacionada com o tipo e a qualidade de informação quantitativa e/ou qualitativa que se quer obter a respeito do analito ou do processo. Isso envolve a interação entre o analito e o eletrodo de trabalho (OLIVEIRA, 2011).

Sabendo que a espécie de interesse deve interagir com o eletrodo de trabalho, sua escolha é de fundamental importância, para que ocorra a transferência eletrônica. (BARD & FAULKNER, 2001). Os fatores importantes na sua escolha são: o intervalo de potencial, propriedades mecânicas, custo de fabricação, apresentar alta razão sinal-ruído e boa precisão intermediária (WANG, 2001).

Os eletrodos mais comuns utilizados em aplicações eletroanalíticas são os eletrodos de ouro, prata, platina, grafite pirolítico, carbono vítreo, fibra de carbono, diamante dopado com boro e pasta de carbono, os quais podem ser de vários tamanhos e formas, estacionários ou rotatórios (FEI et al., 2004).

As reações eletroquímicas são normalmente mais lentas em superfícies de carbono que em eletrodos metálicos, sendo a cinética de transferência de elétrons dependente da estrutura e preparação da superfície (McCREERY, 1991). Os derivados de carbono apresentam menor condutividade elétrica, quando comparados aos metais nobres usados na preparação de eletrodo. Assim a transferência de elétrons encontra maior dificuldade quando ocorre na sua superfície, tornando mais lentas as reações de óxido-redução sobre eletrodos de carbono nas suas diferentes formas.

Vários tipos de carbono são usados como eletrodos de trabalho em sistemas eletroquímicos, dentre eles, pode-se citar carbono vítreo (DONNET et al., 1993), grafite pirolítico (MOORE et al., 2004), fibras de carbono (HAMAMOTO et al., 2004), espuma de carbono (DONNET et al., 1993), pasta de carbono, um tipo de compósito no qual partículas de grafite são incorporadas em uma matriz inerte (ADAMS, 1958) e várias outras formas, como os nanotubos e grafenos (MOORE et al., 2004). Serão descritos neste estudo, dois tipos de eletrodos de trabalho, o eletrodo de carbono vítreo e pasta de carbono.

1.6.2 Eletrodo de Carbono Vítreo (CV)

O carbono vítreo foi desenvolvido em 1962 como material utilizado na confecção de eletrodos a partir de uma resina fenólica. Os materiais de carbono vítreo podem ser em geral, formados por meios de um programa de aquecimento controlado (acima de 1200 °C) de uma resina polimérica (fenol-

formaldeído) em atmosfera inerte (BOKROS, 1977). Sua estrutura apresenta propriedades físicas interessantes em comparação com outros alótropos de carbono. Primeiramente, o seu método de formação permite que os artefatos produzidos tenham diversas formas possíveis, além disso, o carbono vítreo apresenta uma taxa de oxidação muito baixa, mesmo em temperaturas elevadas, indicando uma maior resistência a ataques químicos do que outros tipos de carbono (ALEIXO, 2012). Esta propriedade, juntamente com o tamanho extremamente pequeno dos poros do carbono vítreo faz com que ele seja um material bastante atrativo para a preparação de eletrodos inertes, podendo ser utilizado inclusive em meios altamente corrosivos, como em ácido fluorídrico concentrado (SILVA, 2006).

Com relação à aplicabilidade do carbono vítreo em análises, a interação entre íons metálicos e GCE é de grande interesse para a química eletroanalítica e diversos trabalhos são desenvolvidos abordando este tipo de interação como análise de aquocomplexos e outros íons metálicos em solução aquosa, além de compostos inorgânicos e diversos compostos orgânicos que são também eletroquimicamente ativos sobre o carbono vítreo. A faixa de potencial utilizável deste eletrodo estende-se desde valores positivos comparáveis aos eletrodos de platina, porém o GCE também pode ser utilizado na faixa catódica, mesmo em soluções ácidas. Em comparação com outros eletrodos de carbono, como os de grafite pirolítico, o carbono vítreo atua em uma maior extensão de potencial (ALEIXO, 2012).

Os eletrodos de carbono vítreo também necessitam de alguns pré-tratamentos para a obtenção de resultados reprodutíveis. Sua superfície tem uma porosidade muito baixa, entretanto, dependendo da qualidade do material, algumas cavidades microscópicas podem ocorrer. Para obter superfícies bem definidas, os eletrodos precisam ser lixados com lixa de papel de espessura pequena, seguido de polimento mecânico com alumina ou suspensão de óxido de cromo (III) (PETIT, et al. 1996).

1.6.3 Eletrodo de Pasta de Carbono (CPE)

Os eletrodos à base de carbono apresentam uma ampla janela de potencial, baixas correntes de fundo e inércia química, quando comparados aos eletrodos confeccionados por metais nobres, como o ouro e a platina. No entanto, estes últimos apresentam elevadas taxas de transferências de elétrons frente aos eletrodos de carbono (USLU & OZKAN, 2007).

Adams desenvolveu o primeiro eletrodo de pasta de carbono, em 1958, com o objetivo de atingir potenciais mais positivos, o que não era possível com o eletrodo gotejante de mercúrio devido à sua oxidação (FERREIRA et al., 2011).

O preparo do eletrodo de pasta de carbono consiste na mistura de pó de grafite (eletroquimicamente ativa), e um aglutinante (não condutora) cuja função é dar consistência à mistura e preencher os interstícios entre as partículas de grafite (SILVA, 2007). O pó de grafite deve ter partículas uniformes, alta pureza química e baixa capacidade de adsorção de oxigênio e de impurezas eletroativas. Já o aglutinante deve ser eletroinativo, quimicamente inerte, imiscível em água, apresentar baixa volatilidade e não conter impurezas (SILVA, 2007; SVANCARA, 2009; CONCEIÇÃO, 2004).

Os principais aglutinantes usados são hidrocarbonetos alifáticos (ULAKHOVICH et al., 1993), mistura de hidrocarbonetos (SVANCARA et al., 1996), compostos aromáticos (SVANCARA & VYTRAS, 1994), graxas (MARTÍNEZ et al., 1998), ésteres de ácidos orgânicos (SVANCARA & VYTRAS, 1994) e ácidos carboxílicos (PETIT et al., 1996), sendo o óleo mineral o mais utilizado.

Pelo fato do eletrodo ficar em contato com a solução de eletrólito de suporte na célula eletroquímica, ele deve ter baixa volatilidade, baixa solubilidade no meio de trabalho e alta pureza para evitar qualquer espécie eletroativa indesejada (SILVA, 2007).

O fato de que a renovação da superfície do eletrodo ser um procedimento simples, facilmente realizado, é uma grande vantagem dos eletrodos de pasta de carbono sobre os outros eletrodos sólidos, tal procedimento faz com que a resposta voltamétrica não seja afetada pela superfície eletródica com espécies anteriormente adsorvidas. Além disso, estes eletrodos oferecem versatilidade, baixa corrente de fundo, baixo ruído, baixo

custo e facilidade de renovação da superfície (SILVA, 2007; SVANCARA, 2009, CONCEIÇÃO, 2004).

1.6.4 Modificações

O termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi introduzido na eletroquímica por MURRAY e colaboradores em 1975, para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas, convenientemente imobilizadas em suas superfícies. O objetivo da modificação é pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução. A modificação do eletrodo, normalmente confere a este, características físico-químicas do modificador, possibilitando assim, o desenvolvimento de dispositivos para vários propósitos e aplicações (MURRAY, 1975).

Os materiais utilizados para a modificação de eletrodos possuem uma ampla aplicação em estudos eletroanalíticos devido à versatilidade de modificações e modificadores eletroquímicos. Algumas das vantagens da utilização desses materiais são a alta sensibilidade, seletividade e estabilidade (SOUZA, 1997)

Os eletrodos quimicamente modificados são constituídos de um eletrodo base, sendo os substratos mais comuns ouro, platina, carbono vítreo e pasta de carbono, mais a adição do modificador que pode ser de origem inorgânica, orgânica ou biológica. As estratégias para imobilização da camada quimicamente ativa variam de acordo com o eletrodo base e com as características do sensor que se deseja. Para a imobilização, a estratégia utilizada geralmente é adsorção, ligação covalente, filmes poliméricos, materiais compósitos, entre outros. Cada uma das estratégias citadas possui características que justificam os respectivos usos. (SOUZA, 1997)

A escolha do material como eletrodo base, cuja superfície será modificada, é um aspecto muito importante na preparação de um EQM. Este substrato deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e também ser adequado para o método de modificação escolhido. Há vários materiais que servem como substratos, dentre os materiais convencionais destacam-se o ouro, platina, carbono vítreo, mercúrio na forma de filme, fibras de carbono e

pasta de carbono. O material que mais se destaca neste tipo de aplicação é o Carbono Vítreo, pois apresenta boa condutividade elétrica, estabilidade térmica e robustez. Essas características possibilitam a utilização dos eletrodos de carbono vítreo como base para modificação e assim, o monitoramento de processos de transferência de carga, suporte para polímeros eletroativos e modificadores de superfície (MALEKI et al., 1998).

Materiais nanoestruturados como os nanotubos de carbono (CNT), têm trazido grandes avanços no desenvolvimento de EQM. Os CNT foram descobertos em 1991 por Iijima e possuem propriedades físicas e químicas, como elevada área superficial, condutividade elétrica, estabilidade química e baixa capacitância, as quais incentivaram seu uso para o desenvolvimento de eletrodos (IIJIMA, 1991; SVANCARA, 2009).

Os CNT são alótropos do carbono formados por uma folha de carbono sp^2 , como grafeno, enrolada formando tubos de diâmetros de 0,7 a 30 nm e comprimentos de alguns micrômetros até algumas dezenas de micrômetros. Estes tubos podem ser de paredes simples (SWCNT) ou de paredes duplas (MWCNT) (AJAYAN, 1999).

O eletrodo de pasta de carbono modificado faz parte das classes dos eletrodos modificados por incorporação de substâncias com o intuito de promover uma melhoria na sensibilidade e/ou seletividade da determinação utilizando esses compósitos (SILVA, 2006). A síntese de materiais compósitos consiste em misturar compostos de naturezas distintas visando imprimir novas propriedades aos materiais. Por ser um material multifásico, um compósito exhibe além das propriedades inerentes de cada constituinte, propriedades intermediárias decorrentes da formação de uma região interfacial. (SVANCARA, 2009). E quando apresentam características condutoras podem ser utilizados no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. Esses eletrodos são geralmente construídos pela mistura do pó de grafite, um aglutinante não condutor e, um modificador (SILVA, 2006).

O modificador pode ser escolhido de acordo com a necessidade de aplicação. O polímero pode ser eletroativo, quimicamente ativo (propriedades ligante ou de troca-iônica para pré-concentração), ou inerte (exclusão de interferentes) (SOUZA, 1997). Um exemplo de eletrodo que utiliza o modificador é a pasta de carbono e apresenta vantagens como a baixa

corrente de fundo, baixo ruído, superfície facilmente renovada, modificação conveniente, facilidade de preparação e ampla faixa de potencial de trabalho (MAFTALE, 1996).

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um método voltamétrico para a determinação simultânea dos agrotóxicos sulfentrazone e tebuthiuron em água.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar qualitativamente o sistema redox, utilizando a voltametria cíclica, através do estudo do comportamento eletroquímico dos compostos na superfície do eletrodo de trabalho;
- Estimar o número de elétrons transferidos entre o analito e o eletrodo de trabalho;
- Avaliar quais os melhores parâmetros para as técnicas voltamétricas LSV, SWV e DPV, avaliando de forma univariada e multivariada os parâmetros instrumentais, na análise simultânea dos agrotóxicos.
- Escolher a técnica voltamétrica mais sensível para o desenvolvimento da metodologia;
- Construir curvas analíticas na ausência e na presença de matriz de água da lagoa da UFV, utilizando a técnica voltamétrica mais sensível na determinação simultânea dos compostos;
- Aplicar e validar a metodologia desenvolvida para quantificação dos agrotóxicos sulfentrazone e tebuthiuron em amostras de água da lagoa.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e soluções

Dentre os reagentes utilizados para preparo de soluções no estudo a seguir estão: SUL, TBR, KOH, Metanol, Hexano, pó de grafite e água tipo I. Todos de grau analítico de pureza (P.A.).

Os padrões dos analitos, SUL, grau de pureza 92,01 % (m/m) foi fornecido por FMC do Brasil, o TBR, de grau de pureza 99,99% (m/m), foi fornecido por SIGMA-ALDRICH.

O metanol utilizado para o preparo da solução padrão foi obtido da Fisher®, com grau de pureza cromatográfico de 99 %.

Os diversos reagentes utilizados para preparo das soluções de eletrólito de suporte foram: hidróxido de potássio da SIGMA com grau de pureza de 99,99 %.

O nitrogênio utilizado para desoxigenar a solução na célula eletroquímica foi obtido da White Martins, com teor de pureza de 99,9 %.

3.1.1 Solução padrão de sulfentrazone (SUL) e tebutiurom (TBR)

As soluções padrões, ou estoque, contendo o SUL e TBR foram preparadas em metanol a uma concentração de 50,00 mmol L⁻¹ para o primeiro reagente e 40,00 mmol L⁻¹ para o segundo e armazenadas em frascos de vidro distintos e acondicionados em dessecador. Todas as outras soluções foram preparadas no mesmo dia em que foram utilizadas, mediante diluição adequada da solução estoque de interesse.

3.1.2 Eletrólito de suporte

Em sistemas eletroquímicos, o eletrólito de suporte é definido como sendo um eletrólito que é tipicamente adicionado em altas concentrações, cerca de 100 vezes maior que as demais espécies na célula eletroquímica. As principais propriedades que o eletrólito de suporte confere a solução são: diminuição da

resistividade da solução, mantém a força iônica do meio constante e evita o transporte do analito por migração (AGOSTINHO *et al*, 2004).

Os analitos, TBR e SUL, já foram estudados separadamente por estudantes do nosso grupo de estudo de forma que o eletrólito de suporte escolhido obedecesse a critérios como: correntes faradáicas estáveis e reproduzíveis, voltamogramas com picos bem definidos, correntes de maior intensidade e menor valor de potencial de pico.

Nos trabalhos de CATRINCK *et al.* (2015), onde foi estudado o SUL e DE ASSIS *et al.* (2014) que trabalhou com TBR foi utilizado o hidróxido de potássio como eletrólito de suporte e, além disso, na dissertação de FIDÉLIS (2015) que pesquisou sobre o comportamento simultâneo de SUL e Procimidona, o mesmo reagente foi escolhida. Dessa forma, o KOH em concentração 0,1 mol L⁻¹ foi escolhido como eletrólito de suporte para os estudos que se seguem.

3.1.3 Amostras

As amostras de água utilizadas para a determinação simultânea dos agrotóxicos PRO e TBR, foram água tipo I, fornecido pelo aparelho Mili-Q Millipore Reference A+, modelo F1KA03185-C coletado no dia 17/11/2015 e guardado em frasco de vidro para posterior utilização, fornecida pelo Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa (UFV), e água da lagoa, obtida pela coleta de água superficial em quatro pontos distintos da lagoa da UFV, localizada ao lado do Supermercado Escola, onde a DAG realiza a captação de 50 litros por segundo para o tratamento e posterior abastecimento. As amostras foram coletadas em frascos de vidro e armazenadas em geladeira para conservação até a realização das análises.

3.1.4 Instrumentação

As medidas voltamétricas foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato modular, modelo PGSTAT 128N (Metrohm Penslab), com o auxílio de um computador onde o software General Purpose Electrochemical System (GPES), versão 4.9 está disponível, utilizando uma célula eletroquímica de 50 mL com arranjo de três eletrodos(Figura 4), sendo

um eletrodo de trabalho, um eletrodo auxiliar de platina e um eletrodo de Ag|AgCl, KCl_{sat} 3 mol L^{-1} como referência.



Figura 4. Instrumentação utilizada: A) potenciostato / galvanostato PGSTAT 302N e B) célula eletroquímica com arranjo de três eletrodos.

Como eletrodo de trabalho foram testados o eletrodo de pasta de carbono de área geométrica de $0,283 \text{ cm}^2$ e o eletrodo de carbono vítreo de área geométrica de $0,071 \text{ cm}^2$, fabricados pela Metrohm® (Figura 5) com intenção de avaliar qual o melhor eletrodo para o estudo em questão.

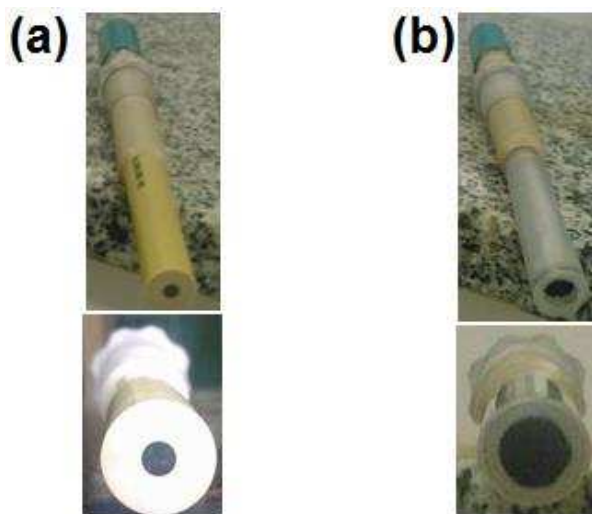


Figura 5. Eletrodo de trabalho: (a) Eletrodo de carbono vítreo e (b) Eletrodo de pasta de carbono.

3.2 Procedimento

Afim de determinar as melhores condições para a quantificação sensível e seletiva do SUL e TBR na ausência e presença matriz de interesse foram realizados experimentos preliminares utilizando métodos voltamétricos específicos.

Antes do início de todas as análises, foi borbulhado gás nitrogênio na solução contida na célula eletroquímica dessa forma garantindo que todo o oxigênio dissolvido que pudesse interferir nas respostas voltamétricas. Todas as análises, realizadas ao longo do desenvolvimento da metodologia eletroquímica, foram em triplicata e analisadas contra o branco.

3.2.1 Escolha do eletrodo de trabalho

Nesse trabalho foi realizada a comparação entre dois eletrodos, o de carbono vítreo e de pasta de carbono grafite/óleo mineral (75:25 m/m) afim de obter o eletrodo mais sensível e seletivo para análise dos analitos SUL e TBR.

O eletrodo que proporcionar uma maior resposta em relação à intensidade de corrente, para o analito em questão é considerado mais sensível, enquanto o eletrodo que acomodar picos em valores de potencial mais próximos de zero é considerado o mais seletivo. Dessa forma o objetivo é escolher qual eletrodo fornecerá maior resposta de intensidade de corrente em potencial de menor valor.

Não foi realizado estudo para avaliação da melhor composição para a pasta de carbono, uma vez que FIDÉLIS (2015), realizou trabalho com o mesmo eletrodo e nele foi constatado que a melhor composição para a pasta de carbono era 75:25% (m/m) grafite/óleo mineral.

3.2.2 Branco

O primeiro passo experimental é a leitura do branco, que foi caracterizado pela matriz estudada sem adição de analito, SUL ou TBR. Nas duas matrizes estudadas, água tipo I e água da lagoa, o preparo da solução foi feita da mesma forma, ou seja, sendo adicionado quantidade suficiente de solução do eletrólito de suporte de forma que a concentração final de KOH fosse de 0,1 mol L⁻¹.

3.2.3 Teste de estabilidade da solução de trabalho

Para garantir a repetibilidade entre as medidas eletroquímicas, os analitos devem ser estáveis ao serem adicionados ao eletrólito de suporte. E, para avaliar a estabilidade da solução de trabalho, realizou-se diariamente, em triplicata, a análise da mesma solução de SUL e TBR na concentração de 1,00 mmol L⁻¹, em eletrólito de suporte KOH 0,1 mol L⁻¹, em um intervalo de tempo de cinco dias.

As medidas eletroquímicas foram realizadas por DPV, e a solução de trabalho mantida em recipiente de vidro transparente, acondicionada sob refrigeração, após cada dia de estudo. Antes de cada análise a solução era mantida a temperatura ambiente por aproximadamente uma hora, para se estabelecer um equilíbrio térmico.

3.2.4 Caracterização eletroquímica de SUL e TBR por voltametria cíclica – CV

A CV foi utilizada para caracterização do comportamento eletroquímico de TBR e SUL, para tal, as condições experimentais foram definidas: janela de potencial entre 0,6 a +1,2 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat} 3 mol L⁻¹ e velocidade de varredura de potencial de 50 mV s⁻¹. A concentração de ambos na célula eletroquímica de 1,00 mmol L⁻¹.

A partir do estudo do efeito da velocidade de varredura de potencial (ν) é possível inferir sobre o mecanismo de transporte de massa do analito, presente na solução, até a superfície eletródica e quantificar o número de elétrons transferidos durante o processo redox. Adicionalmente, analisou-se o efeito da variação da velocidade de varredura de potencial (ν) em um intervalo de 10 a 500 mV s⁻¹, em uma janela de potencial que variou entre 0,6 a 1,25 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat} 3 mol L⁻¹.

Foi realizado o estudo de ciclos sucessivos, sendo registrados 10 ciclos voltamétricos sem que houvesse nenhum tipo de renovação da superfície eletródica entre as medidas. Dessa forma, pode-se verificar se ocorre passivação da superfície eletródica.

3.3 Estudo das melhores condições experimentais

A determinação das melhores condições experimentais de um método analítico visa estabelecer as condições experimentais que produzam um resultado com acurácia adequados ao seu propósito de uso.

As melhores condições experimentais dos métodos voltamétricos descritos a seguir foram realizados de maneira univariada para LSV, SWV e DPV e de forma multivariada para o DPV e todas as análises foram realizadas no mínimo em triplicata, utilizando soluções padrão de TBR e SUL em concentração de 1,00 mmol L⁻¹ em eletrólito de suporte e eletrodo de trabalho adequado e a janela de potencial foi fixada de 0,6 V a 1,25 V para todos os experimentos.

Os critérios avaliados para obtenção das melhores condições dos parâmetros instrumentais visaram à obtenção tanto maior sensibilidade, ou seja, com maiores valores intensidade da corrente de pico (I_p), como maior seletividade procurando valores de potencial de pico (E_p) mais próximos de zero além de menor largura do pico a meia altura ($W_{1/2}$), considerando o menor desvio padrão das medidas.

3.3.1 Determinação dos parâmetros da voltametria de varredura linear - LSV

No método LSV foram estudados os parâmetros eletroquímicos: incremento de varredura (I_v) e velocidade de varredura de potencial (v). Primeiro foi estudado v no intervalo de 10 a 135 mV s⁻¹ mantendo-se fixo I_v em um valor arbitrário (5 mV). Posteriormente foi estudado o I_v , variando de 0,5 a 12,5 mV mantendo-se fixo o valor de v escolhido.

3.3.2 Determinação dos parâmetros da voltametria de onda quadrada - SWV

A determinação dos melhores parâmetros eletroquímicos da SWV foi realizada variando-se a amplitude de pulso (A_p), a frequência (f), e o incremento de varredura (I_v).

Primeiramente foi estudado a A_p variando de 10-100 mV, fixando $f=100$ Hz e $I_v=7,5$ mV. Posteriormente foi estudada a f na faixa de 10-100 Hz, com o mesmo I_v (arbitrário) e A_p (otimizado anteriormente). Por último, estudou-se o I_v no intervalo de 0,5-20 mV fixando-se os valores de f e A_p , anteriormente definidos.

3.3.3 Determinação dos parâmetros da voltametria de pulso diferencial - DPV

Os parâmetros eletroquímicos investigados tanto de maneira univariada como multivariada para DPV foram à velocidade de varredura de potencial (v), amplitude de pulso (A_p) e tempo de pulso (t_p) nos mesmos intervalos.

O primeiro parâmetro estudado no modelo univariado foi A_p no intervalo 10-175 mV, fixando-se valores de v (50 mV s^{-1}) e t_p (2 ms) arbitrariamente. Posteriormente foi estudada a v na faixa de 2-50 mV s^{-1} fixando-se valor de t_p (arbitrário) e v (otimizado anteriormente). Por fim foi estudado o t_p de 2-100 ms fixando-se os valores de v e A_p anteriormente definidos.

Para o modelo multivariado, foi utilizado a metodologia de superfície de resposta com planejamento fatorial 2^3 com 3 pontos centrais e 2 axiais num total de 17 experimentos por bloco, realizado em triplicata, variando os valores estudados de acordo com as possibilidades do software e executando todos os experimentos de forma aleatória. O 2 se refere aos níveis estudados e o expoente ao número de variáveis, os pontos centrais são a média entre os níveis positivo (+) e negativo (-) e os axiais (α) variam de acordo com a equação $\alpha = \sqrt[4]{2^k}$, onde k é o número de variáveis e α é o valor de variação positiva e negativa desses pontos. Dessa forma o planejamento foi realizado seguindo a tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros estudados, siglas usadas e valores utilizados no estudo multivariado para análise simultânea de SUL e TBR.

Variáveis	Sigla	$-\alpha$	-1	0	1	$+\alpha$
Velocidade de Varredura / mV s^{-1}	V1	6,90	10	15	20	23,40
Amplitude / mV	V2	15,91	50	100	150	184,00
Tempo de Pulso / ms	V3	2,11	27	63,5	100	124,89

Tabela 4. Relação da ordem de realização dos experimentos e quais valores para os parâmetros no estudo multivariado.

Replicatas			V ₁	V ₂	V ₃
1	19	39	-1	-1	-1
6	18	43	1	-1	-1
4	27	50	-1	1	-1
14	20	36	1	1	-1
5	29	38	-1	-1	1
7	28	44	1	-1	1
2	30	35	-1	1	1
10	34	51	1	1	1
13	21	42	- α	0	0
11	31	49	+ α	0	0
9	22	37	0	- α	0
12	32	45	0	+ α	0
3	23	40	0	0	- α
15	33	48	0	0	+ α
8	24	46	0	0	0
16	25	41	0	0	0
17	26	47	0	0	0

3.3.4 Correção da linha de base

Todos os voltamogramas obtidos neste trabalho foram submetidos à correção de linha de base utilizando a ferramenta disponível no software GPES, versão 4.9. Para as medidas realizadas por SWV e DPV a correção foi realizada utilizando a média móvel (*moving average*), e curva de base exponencial (*exponential base curve*) para medidas realizadas por LSV.

3.4 Análise de SUL e TBR na ausência de matriz

A curva analítica representa a relação entre a resposta do instrumento analítico e a concentração conhecida do analito.

A partir da variação dos resultados analíticos obtidos para as diferentes concentrações analisadas foram construídas curvas analíticas, na ausência e presença de matriz, pela relação da intensidade de corrente (I_p) *versus* a

concentração do analito. Pela relação plotou-se um gráfico e o ajuste dos pontos foi realizado por regressão linear utilizando o método dos mínimos quadrados. A equação obtida por esse ajuste permitiu a determinação de parâmetros como a linearidade da faixa de concentração, sensibilidade do método e limites de detecção e quantificação.

3.4.1 Curva analítica de TBR e SUL na ausência de matriz

Para a construção da curva analítica na ausência de matriz para TBR e SUL utilizando a técnica DPV, foram preparadas soluções de eletrólito de suporte, KOH 0,10 mol L⁻¹, com diferentes níveis de concentração das soluções padrões dos analitos, variando de 10,00 a 40,00 mg L⁻¹, para um volume final na célula eletroquímica de 10,00 mL.

3.4.2 Curva analítica de TBR e SUL na presença de matriz

Para a construção da curva analítica na presença de matriz para TBR e SUL utilizando a técnica DPV, foram adicionados 9,00 mL de água da lagoa e 1,00 mL de eletrólito de suporte contendo solução de KOH, para que a concentração final seja de 0,10 mol L⁻¹ em célula eletroquímica. Em seguida, foram adicionadas alíquotas da solução estoque dos analitos a fim de se obter as concentrações desejadas, variando-se de 10,0 a 40,0 mg L⁻¹.

3.4.3 Efeito de matriz

Efeito de matriz ocorre quando componentes presentes na matriz da amostra interferem no desempenho da medição analítica, podendo aumentar ou reduzir a intensidade do sinal analítico, sendo que sua magnitude pode depender da concentração (INMETRO, 2010; MAPA, 2011).

Para verificar a interferência da matriz na resposta eletroquímica de TBR e SUL, foram comparadas as curvas analíticas construídas na presença e ausência de matriz.

3.5 Validação

A validação de um método analítico é um aspecto vital da garantia da qualidade dos resultados. Há uma vasta literatura, na área pelas quais se pode conduzir a validação de um método analítico, guiado por documentos de recomendações de validação nacionais ou internacionais.

O principal objetivo da validação de um método analítico é demonstrar que ele é adequado para sua finalidade, de forma a assegurar a confiabilidade dos resultados obtidos (ANVISA, 2003; ICH Q 2B, 1996; MAPA, 2011). É recomendado que a validação fosse efetuada após seleção, desenvolvimento e otimização do método (SWARTZ, 1997). A validação de um procedimento analítico sem sua prévia otimização pode resultar no não atendimento aos requisitos de validação, além de perda de tempo, trabalho e recursos do laboratório (MAPA, 2011).

No intuito de assegurar a confiabilidade dos resultados obtidos pela metodologia desenvolvida para análise voltamétrica de TBR e SUL, foram avaliados os seguintes parâmetros: seletividade, linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção (L.D.) e limite de quantificação (L.Q.). Estes estudos foram conduzidos de acordo com as normas, nacionais e internacionais, estabelecidas.

3.5.1 Seletividade

Seletividade do método analítico é a capacidade de medir de forma inequívoca o analito de interesse na presença de outros componentes ou interferentes que possam estar presentes na matriz da amostra (ANVISA, 2003; ICH Q 2B, 1996). Se a seletividade não for assegurada, a linearidade, a exatidão e a precisão estarão seriamente comprometidas (INMETRO, 2010).

Segundo recomendação do INMETRO, o estudo da seletividade envolvem ensaios com a amostra, com e sem a presença do padrão do analito. Neste estudo, a seletividade foi avaliada qualitativamente pela observação da presença de picos de corrente em potenciais próximo ou igual ao potencial de pico de oxidação de SUL e TBR, na análise dos brancos, com e sem a

presença de matriz, utilizando os parâmetros otimizados da técnica voltamétrica, com o objetivo de assegurar que o pico de corrente monitorado é devido à atividade eletródica do analito.

3.5.2 Linearidade

Linearidade de um método analítico é a sua capacidade, dentro de um determinado intervalo, de produzir resultados que são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra (ANVISA, 2003; ICH Q 2B, 1996; MAPA, 2011).

A linearidade foi avaliada levando em consideração os valores dos coeficientes de correlação linear (r^2) obtidos pelo ajuste linear das curvas analíticas construídas com e sem a presença de matriz.

3.5.3 Limite de detecção (L.D.) e limite de quantificação (L.Q.).

O limite de detecção (L.D.) é a menor concentração do analito em uma amostra, que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, sob determinadas condições experimentais. O limite de quantificação (L.Q.) do método analítico é a menor concentração do analito que pode ser determinada com exatidão e precisão, aceitáveis (ICH Q 2B, 1996).

Existem muitos critérios para determinação do LD e LQ, neste trabalho, esses parâmetros, foram calculados segundo recomendações da IUPAC, pelas equações 1 e 2:

$$L. D. = 3 \times \frac{S_b}{b} \quad \text{Equação 1}$$

$$L. Q. = 10 \times \frac{S_b}{b} \quad \text{Equação 2}$$

onde S_b é o valor do desvio padrão referente à medida da intensidade de corrente de 5 leituras do branco medida exatamente no potencial de pico de oxidação do analito em questão. E b é o coeficiente angular da curva analítica (IUPAC, 1978).

3.5.4 Exatidão

A exatidão de um procedimento analítico expressa o grau de concordância entre o valor médio obtido de uma série de resultados e o valor de referência aceito (ICH Q 2B, 1996).

A exatidão do método foi avaliada de duas maneiras:

- Pelo estudo de recuperação com matriz fortificada, no qual foram avaliadas nove determinações em três níveis de concentração da faixa linear da curva analítica, neste sentido, a exatidão é expressa como porcentagem de recuperação (ICH Q 2B, 1996; MAPA, 2011).
- Comparação dos resultados do procedimento analítico proposto com os de um segundo método, já validado ou referenciado, cujo erro sistemático é sabidamente não significativo (ICH Q 2B, 1996).

3.5.5 Precisão

A precisão de um procedimento analítico é a estimativa da dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas. (ICH Q 2B, 1996; MAPA, 2011).

Neste trabalho, a precisão foi expressa por meio da repetitividade e da precisão intermediária, ambas foram avaliadas de acordo com as recomendações nacionais e internacionais.

A repetitividade é definida como o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas, efetuadas sob as mesmas condições de análise. Foi analisado um conjunto de três matrizes brancas fortificadas em três níveis de concentração, que contemplam a curva analítica, sendo todas as análises realizadas em triplicata (ANVISA, 2010; ICH Q 2B, 1996; INMETRO, 2010; MAPA, 2011).

A precisão intermediária representa a variabilidade dos resultados em um laboratório. Sua avaliação foi realizada pelas análises repetidas de soluções padrão num conjunto de condições, as quais compreendem o mesmo procedimento de medição e o mesmo local, o mesmo analista, obtidos em dias diferentes. Para este estudo também se utilizou três níveis de concentrações, os mesmos utilizados para avaliação da repetibilidade, contemplando a faixa de linearidade da curva analítica, sendo todas as análises realizadas em cinco replicatas (ICH Q 2B, 1996; INMETRO, 2010; MAPA, 2011).

Os resultados de repetitividade e precisão intermediária foram expressos pelo coeficiente de variação (CV), calculado pela equação 3:

$$CV = \frac{S}{CMD} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Em que S é o desvio padrão das medidas e CMD a concentração média determinada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Seleção do eletrodo de trabalho

Para início dos estudos, foram testados dois eletrodos de trabalho, sendo eles de carbono vítreo (CGE) e o de pasta de carbono (CPE) com os analitos SUL e TBR, na concentração de 1 mmol L^{-1} . Os resultados apresentados na figura 6 mostram os voltamogramas de comparação entre os eletrodos. A Tabela 4 mostra os resultados de potencial de pico e de corrente obtida em cada experimento.

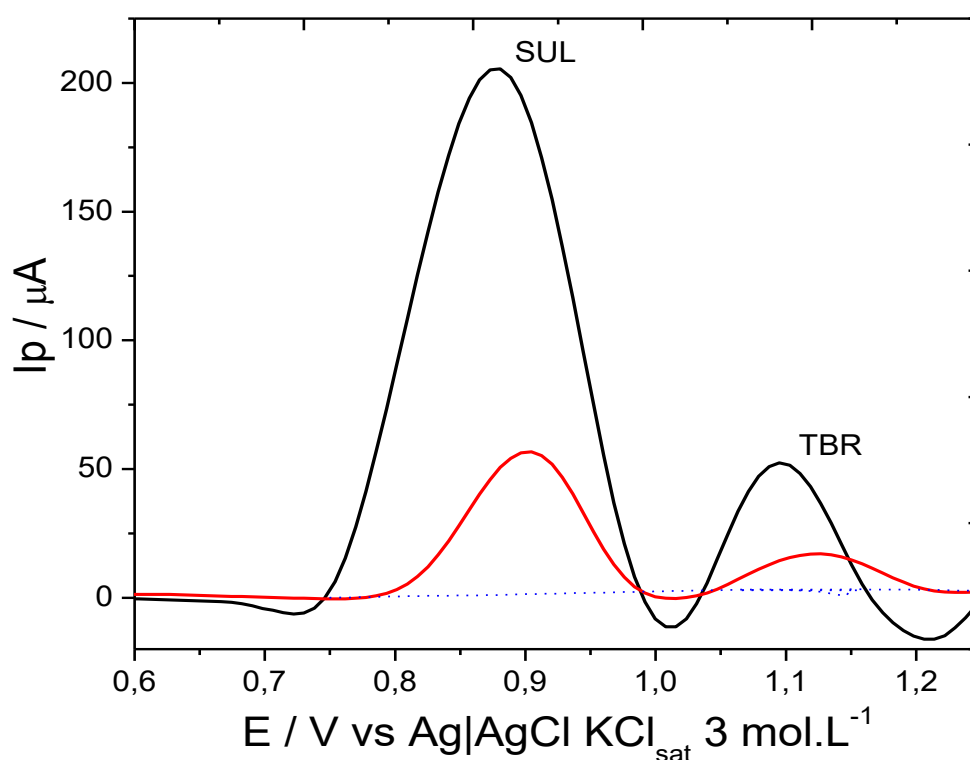


Figura 6. Voltamograma de DPV de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de SUL e TBR em eletrodo CPE (—) e CGE (—) e branco (...). Eletrólito de suporte: KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Condições voltamétricas: $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $A_p = 50 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$.

Tabela 5. Comportamento oxidativo de SUL e TBR, testado com os eletrodos CPE e CGE em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Analito/ Eletrodo	CPE		CGE	
	$I_{pa} / \mu\text{A}$	E_{pa} / V	$I_{pa} / \mu\text{A}$	E_{pa} / V
SUL	205,1	0,880	52,36	0,896
TBR	53,27	1,094	16,90	1,118

Comparando-se os voltamogramas e os resultados obtidos, verifica-se que onde existe seletividade, valores de E_p que tendem a zero, sensibilidade,

valores de I_p com maior intensidade é quando foi utilizado o eletrodo de pasta de carbono(CPE). Dessa forma, este foi escolhido como eletrodo de trabalho nessa pesquisa.

As Figuras 7 e 8 mostram os voltamogramas de voltametria cíclica dos analitos em separado, e o da figura 9 da leitura da mistura deles todos na concentração de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$. Há a presença de um pico de oxidação em, aproximadamente, $+0,925 \text{ V}$ para a SUL, e $+1,011 \text{ V}$ para TBR utilizando o eletrodo de pasta de carbono $75/25 \text{ m/m}$ grafite/óleo mineral em eletrólito de suporte $\text{KOH } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Esses picos também são observados na leitura simultânea, porém com valores de potencial mais próximos de zero para a SUL e valores maiores para o TBR do que nas leituras individuais.

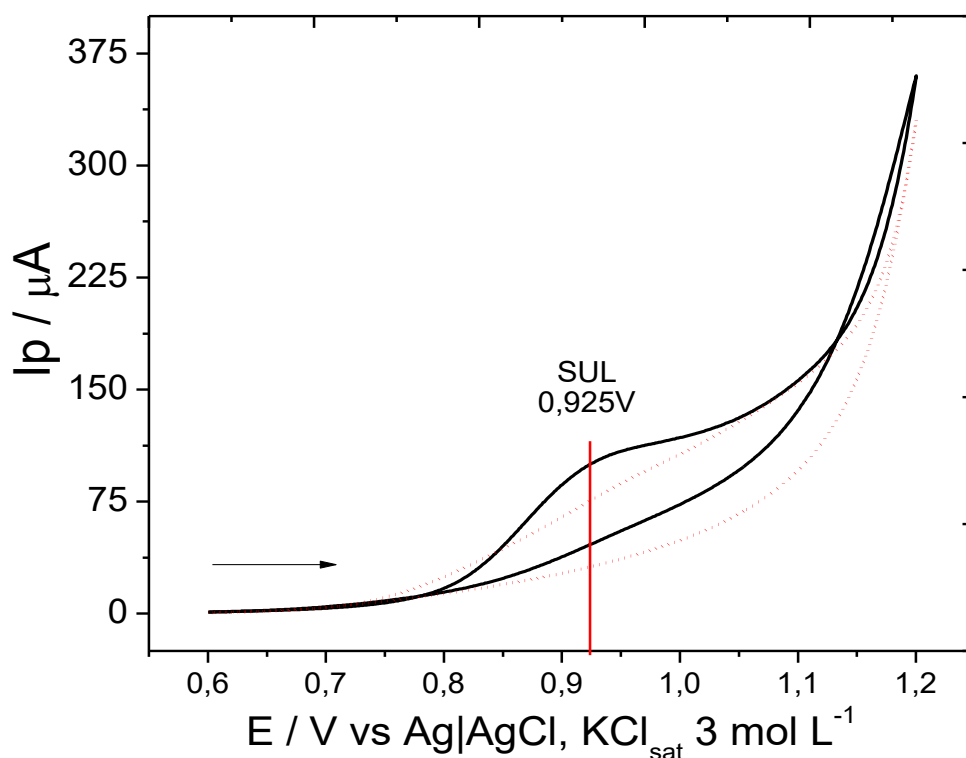


Figura 7. Voltamograma de voltametria cíclica de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de SUL em eletrodo CPE na presença (—) e na ausência (....) de analito. Eletrólito de suporte: $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Condições voltamétricas: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

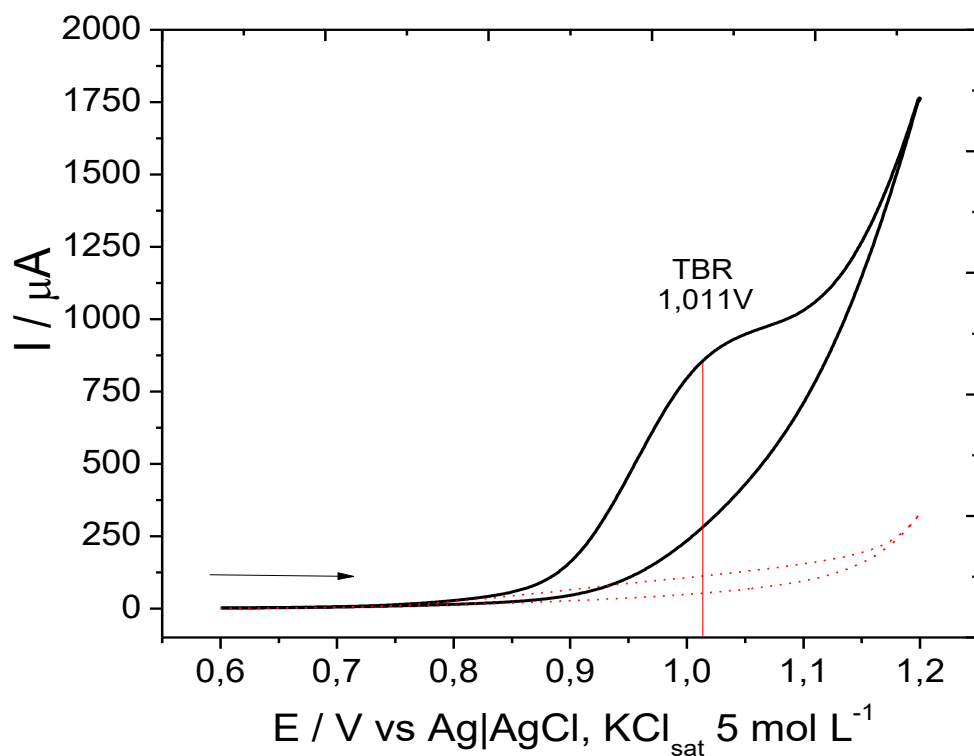


Figura 8. Voltamograma de voltametria cíclica de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de TBR em eletrodo CPE na presença (—) e na ausência (...) de analito. Eletrólito de suporte: KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Condições voltamétricas: $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

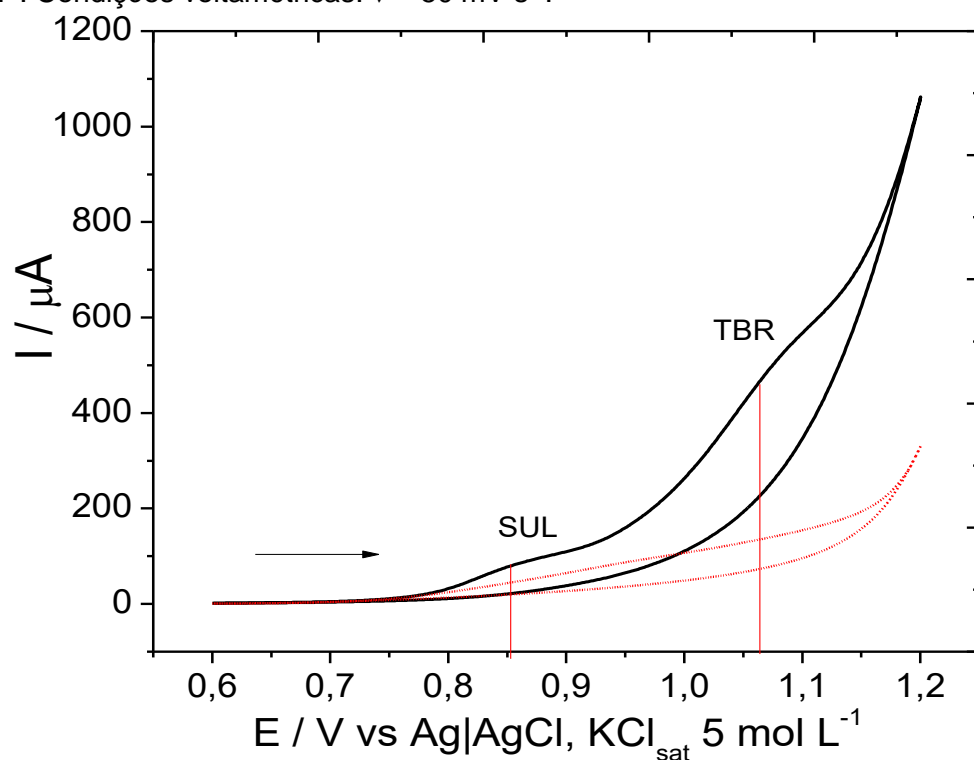


Figura 9. Voltamograma de voltametria cíclica de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de SUL e TBR em eletrodo CPE na presença (—) e na ausência (...) dos analitos. Eletrólito de suporte: KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Condições voltamétricas: $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

A partir da análise dos resultados da Tabela 5 e dos voltamogramas cíclicos das Figuras 7, 8 e 9, foram escolhidos os eletrodos de pasta de carbono, para desenvolvimento da metodologia voltamétrica, uma vez que nessas condições de análise obteve-se maior valor de I_p e menor valor de E_p para a oxidação dos analitos, além da isenção de picos de outros compostos interferentes.

4.2 Teste de estabilidade da solução de trabalho

A análise da estabilidade dos analitos SUL e TBR em solução de eletrólito de suporte foi realizada com o intuito de verificar o comportamento desses analitos na solução de trabalho ao longo do tempo. Esse estudo foi realizado preparando a solução de eletrólito suporte contendo os analitos SUL e TBR, ambos na concentração de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$. Essa solução foi analisada semanalmente por DPV, e os voltamogramas obtidos, bem como a variação das intensidades de corrente de cada um dos compostos ao longo dos quatro dias, estão representados nas Figuras 10(a) e (b), respectivamente.

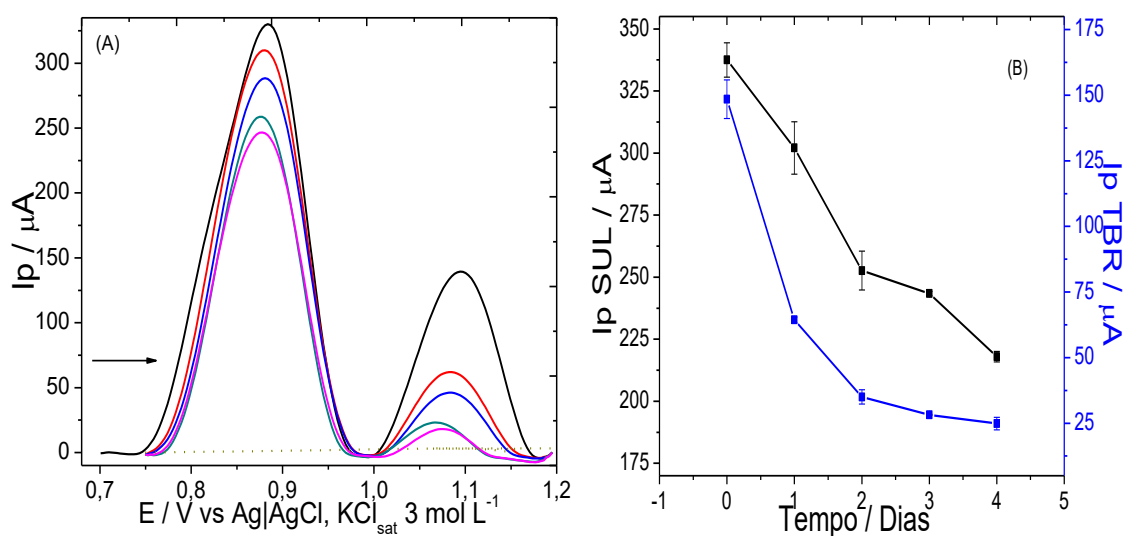


Figura 10. (A) Voltamogramas de pulso diferencial de uma solução de SUL e TBH $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ no dia em que foi preparada (—), um (—), dois (—), três (—), quatro (—), (B) Gráfico das variáveis dependentes I_p SUL e I_p TBR versus a variável independente t em dias. Condições experimentais: $v = 8 \text{ mV s}^{-1}$; $A_p = 175 \text{ mV}$ e $t_p = 2 \text{ ms}$.

Observando as figuras é possível perceber que há um decaimento das I_p tanto de SUL quanto de TBR, dia após dia. Para SUL a queda de I_p registrada no quarto dia foi de 35,41%, e de TBR foi de 83,24%, em relação à corrente obtida no primeiro dia, registrada pela análise da solução recém-preparada. Com base nos resultados, conclui-se que os analitos não podem ser armazenados na solução de eletrólito de suporte e que todas as análises devem ser realizadas com a solução de trabalho recém-preparada, por meio da adequada diluição das soluções estoque de cada padrão em eletrólito de suporte.

4.3 Caracterização eletroquímica do SUL e TBR por voltametria cíclica (CV)

4.3.1 Comportamento eletroquímico do SUL e TBR

A partir da análise dos resultados anteriores, este estudo foi realizado em uma janela de potencial que variou entre 0,65 V à +1,25 V, utilizando o eletrodo de pasta de carbono (CPE) como eletrodo de trabalho e em solução de KOH 0,10 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte. Nessas condições, foram monitorados dois picos de corrente anódica, um próximo ao potencial +0,925 V atribuído ao SUL e outro de +1,011 V para TBR (Figura 9).

4.3.2 Estudo de ciclos sucessivos

Para verificar se ocorre a passivação da superfície eletródica do eletrodo de trabalho foi realizado o estudo de ciclos sucessivos, sendo registrados sucessivamente 10 ciclos voltamétricos sem que houvesse nenhum tipo de limpeza da superfície eletródica entre as medidas. O voltamograma da figura 11 abaixo mostra três dos ciclos realizados na seguinte ordem: 1^o, 2^o e 10^o.

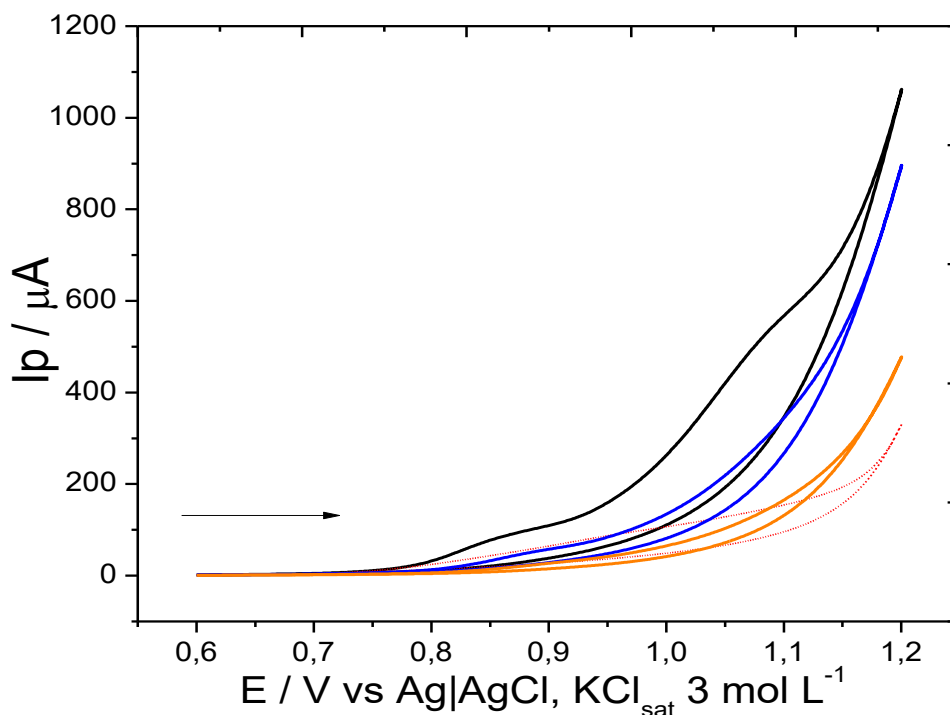


Figura 11. Voltamogramas cíclicos sucessivos de solução de SUL e TBR $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em eletrodo de pasta de carbono sem limpeza do eletrodo de trabalho entre as medidas, sendo: 1º ciclo (—); 2º ciclo (—), 10º ciclo (—) e Branco (---). Condições voltamétricas: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrólito de suporte: solução de KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

A partir da observação do voltamograma acima, verificou-se uma queda acentuada da intensidade da corrente de pico após o primeiro ciclo voltamétrico, sendo observada uma queda entre o primeiro e o segundo voltamogramas. Além disso, não é observado nenhum pico de oxidação após primeiro ciclo, tal comportamento sugere que a superfície do eletrodo foi passivada pela adsorção dos analitos ou de um produto de sua oxidação, dificultando a troca de elétrons entre a superfície do eletrodo de trabalho e o analito em solução (BRETT; BRETT, 1993). Os resultados deste estudo evidenciam a necessidade de limpeza mecânica e/ou eletroquímica dos eletrodos de trabalho após cada medida eletroquímica, que foi realizada sempre entre as leituras com a substituição da pasta de carbono contida no eletrodo.

4.3.3 Estudo da influência da velocidade de varredura de potencial

4.3.3.1 Mecanismo de transporte de massa

A Figura 12 apresenta os voltamogramas cíclicos registrados para uma mesma solução de SUL e TBR $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em CPE, variando a v entre 5 e 500 mV s^{-1} . É observado aumento linear na intensidade de corrente de pico (I_p) em função do aumento de v na figura 12.

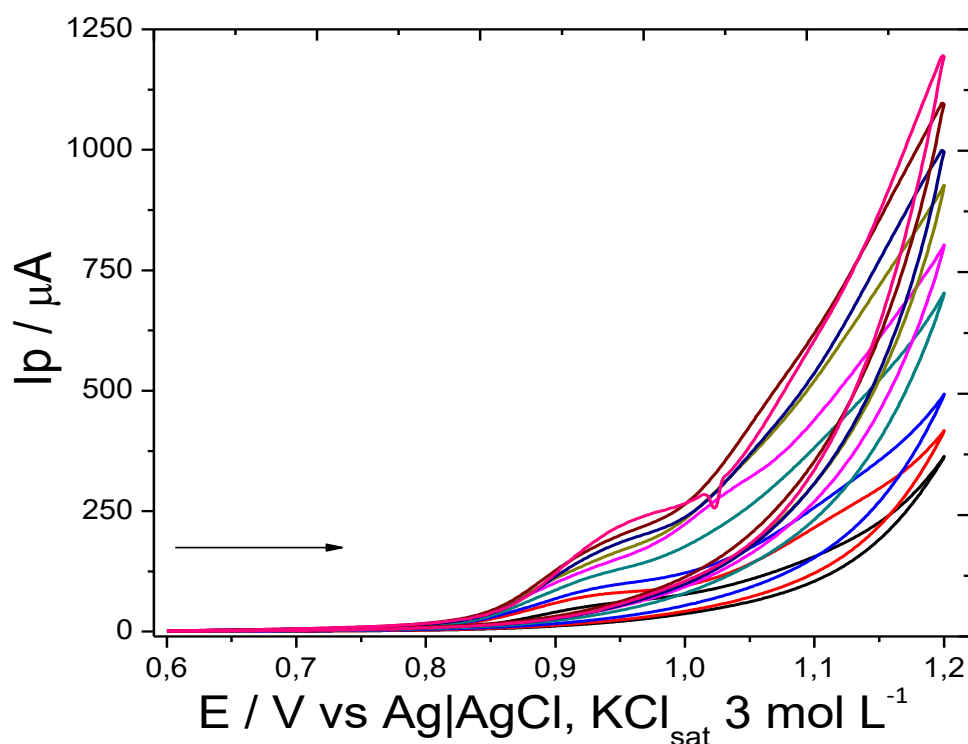


Figura 12. Voltamogramas cíclicos de solução de SUL e TBR $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ nas seguintes velocidades 5 mV s^{-1} (), 10 mV s^{-1} (), 20 mV s^{-1} (), 40 mV s^{-1} (), 60 mV s^{-1} (), 100 mV s^{-1} (), 150 mV s^{-1} (), 200 mV s^{-1} (), 500 mV s^{-1} (), utilizando CPE grafite/óleo mineral (75:25 m/m).

Sabe-se que para um determinado composto sofrer processo(s) faradáico(s), que são àqueles em que a corrente é gerada devido à transferência de cargas de espécies na superfície do eletrodo, é preciso que o composto atinja a superfície do eletrodo, desta forma o transporte de massa é uma variável importante para a efetivação de uma reação de óxido-redução sobre a superfície de um eletrodo (OLIVEIRA, 2008).

De acordo com a literatura (BARD & FAULKNER, 2001), um dos parâmetros utilizados para identificar se o transporte de massa da reação é

controlado por difusão ou adsorção das espécies é por meio da dependência existente entre I_p vs. $v^{1/2}$ e I_p vs. v , respectivamente.

A Figura 13 evidencia a linearidade entre os parâmetros voltamétricos de I_p e a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial ($v^{1/2}$) para os dois analitos. A relação linear entre I_p vs. $v^{1/2}$, é um indicativo de que o principal mecanismo de transporte de massa do analito no interior da solução até a superfície do eletrodo de trabalho é dado por difusão (BARD; FAULKNER, 2001), ou seja, a taxa de reação é limitada por difusão.

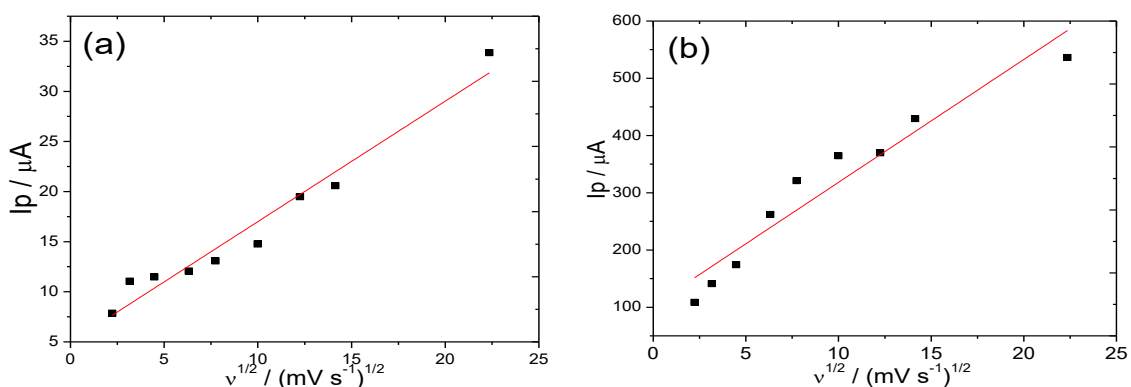


Figura 13. Variação da intensidade da corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial para uma solução de SUL (a) e TBR (b) 1,00 mmol L⁻¹ em CPE grafite/óleo mineral (75:25 m/m) em KOH 0,10 mol L⁻¹.

Outro estudo que corrobora essa proposição é a análise dos valores do coeficiente angular do ajuste linear entre $\log(I_p)$ vs. $\log(v)$ (Figura 14). Segundo Bard e Faulkner (2001), quando os valores do coeficiente angular desse ajuste se aproximam de 0,50 é indicativo de que o principal processo de transporte de massa do analito no sistema é dado por difusão, enquanto valores de coeficiente angular próximos de 1,0 são um indicativo de processo controlado por adsorção.

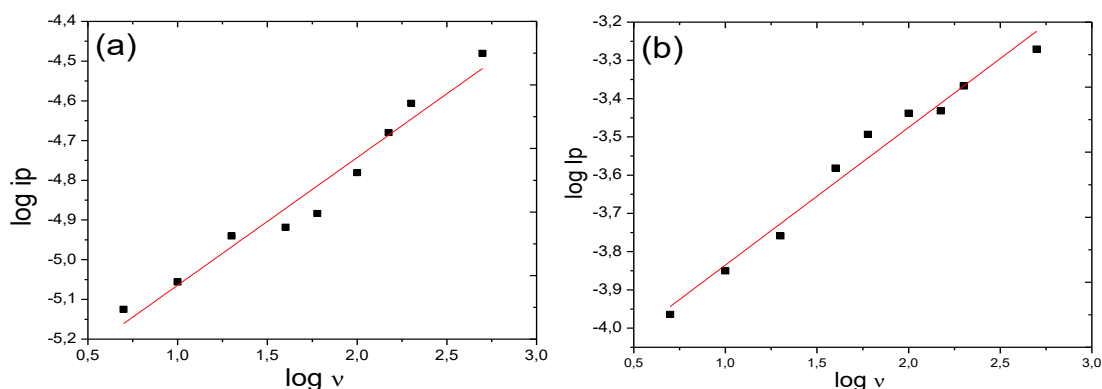


Figura 14. Variação do logaritmo da corrente de pico em função do logaritmo da velocidade de varredura de potencial para uma solução de SUL(a) e TBR(b) 1,00 mmol L⁻¹ em GPE grafite/óleo mineral (75:25 m/m) em KOH 0,10 mol L⁻¹.

Nesses gráficos apresentou-se comportamento linear $r^2 = 0,956$ para SUL e $r^2 = 0,972$ para TBR, sendo a inclinação de reta para SUL de 0,321 e para THB de 0,359, valores estes que não estão próximos do previsto na literatura para o transporte de massa controlado pela difusão de espécies, mas foram considerados aceitáveis visto que se trata de um estudo de análise simultâneo. O resumo das equações obtidas são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Resumo das relações lineares entre I_p vs. $v^{1/2}$ e $\log(I_p)$ vs. $\log(v)$, dos analitos estudados para CPE em KOH 0,10 mol L⁻¹.

Analito	Relação	Equação	r^2
SUL	I_p vs. $v^{1/2}$	I_p (A) = $1,201 \times 10^{-6} + 1,201 \times 10^{-6} [v^{1/2}]$	0,955
	$\log(I_p)$ vs. $\log(v)$	$\log(I_p) = -5,385 + 0,321 [\log(v)]$	0,956
TBR	I_p vs. $v^{1/2}$	I_p (A) = $1,035 \times 10^{-4} + 2,146 \times 10^{-5} [v^{1/2}]$	0,919
	$\log(I_p)$ vs. $\log(v)$	$\log(I_p) = -4,195 + 0,359 [\log(v)]$	0,972

4.3.3.2 Reversibilidade do sistema redox

Um indício de irreversibilidade do sistema eletroquímico é a ausência de um pico na varredura reversa de potencial na VC. Isto ocorre, pois, em sistemas irreversíveis, o equilíbrio Nernstiano não é atingido, ou seja, a velocidade de transferência eletrônica não mantém o equilíbrio das espécies eletroativas na superfície do eletrodo durante o intervalo de tempo da medida

experimental (BRETT; BRETT, 1993). Contudo, somente a ausência de pico na varredura reversa de potencial na VC não é suficiente para caracterizar o sistema como irreversível, pois uma reação química acoplada ao processo eletródico pode estar associada ao sistema, consumindo rapidamente a espécie formada na superfície do eletrodo pela varredura direta de potencial (TOLEDO, 2006).

Para caracterizar um sistema irreversível é necessário avaliar outros critérios como permanência, praticamente constante, da razão ($i_p / v^{1/2}$ - também conhecida como função corrente), com o aumento da velocidade de varredura de potencial aplicada (NICHOLSON; SHAIN, 1964). Este comportamento foi observado na figura 15.

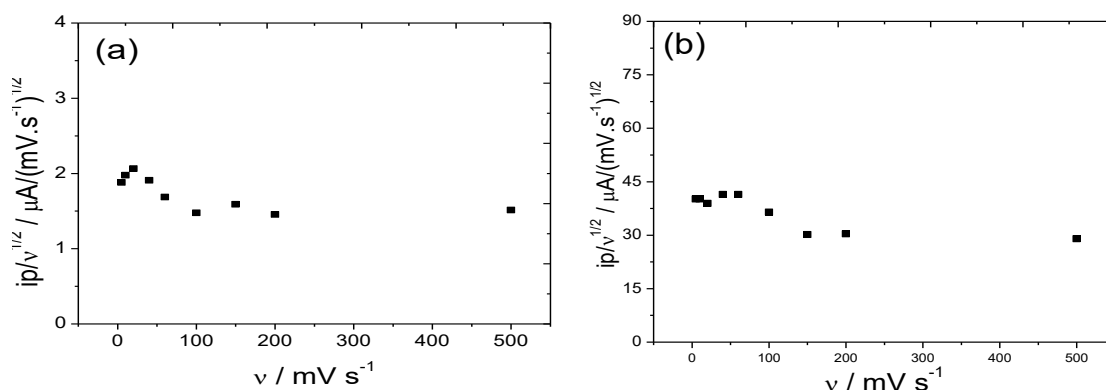


Figura 15. Variação da função corrente ($i_p/v^{1/2}$) em relação à velocidade de varredura de potencial para uma solução de SUL (a) e TBR (b) $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em GPE grafite/óleo mineral (75:25 m/m) em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Como foi mencionado por BRETT & BRETT(1993) alguns critérios de diagnóstico de que o sistema seja irreversível foram observados, sendo eles, o deslocamento de E_p para potenciais mais positivos com o aumento da v [para SUL Figura 16 (a) e para TBR Figura 16 (b)] e a linearidade de E_p vs. $\log(v)$, dada por $E_p = 0,910 + 0,0103 [\log(v)]$, $r^2 = 0,900$ para SUL [Figura 17 (a)] e por $E_p = 1,046 + 0,0062 [\log(v)]$, $r^2 = 0,982$ para TBR [Figura 17 (b)] .

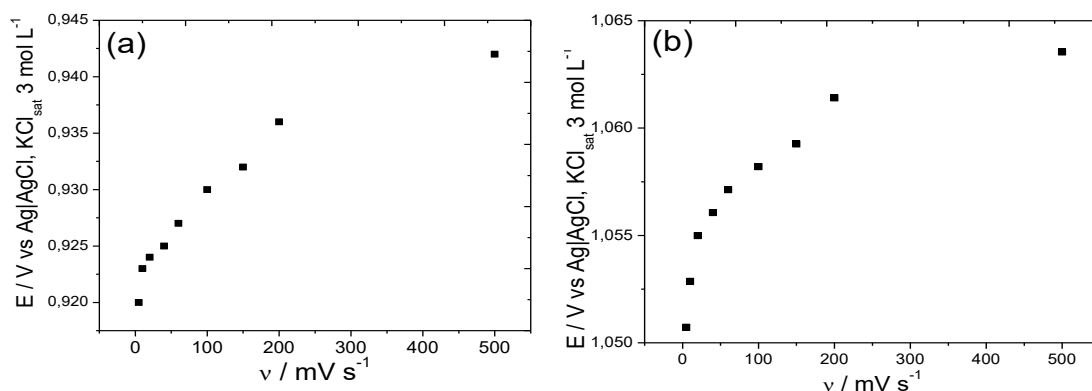


Figura 16. Variação do potencial de pico (E_p) em função do aumento da velocidade de varredura de potencial para uma solução de SUL(a) e TBR(b) $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em CPE grafite/óleo mineral (75:25 m/m) em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

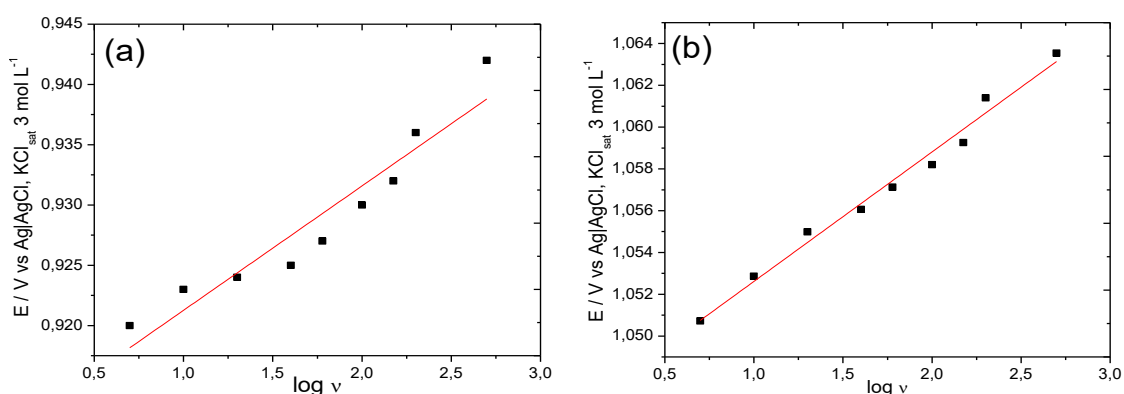


Figura 17. Variação do potencial de pico (E_p) em função do logaritmo na base 10 da velocidade de varredura de potencial para uma solução de SUL(a) e TBR(b) $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em GPE grafite/óleo mineral (75:25 m/m) em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

De acordo com os resultados obtidos anteriormente, o sistema estudado composto por uma solução de SUL e TBR $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em CPE em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ são caracterizados como tendo o transporte de massa do analito no interior da solução até a superfície do eletrodo por difusão e também por transferência eletrônica irreversível.

4.3.3.3 Número de elétrons transferidos

O número de elétrons transferidos durante o processo redox do analito pode ser estimado a partir de dados experimentais obtidos por DPV pela da equação 5 (BRETT, BRETT, 1993):

$$W_{1/2} = \frac{3,52 RT}{nF} \quad \text{Equação 5}$$

onde n é o número de elétrons transferidos, F é a constante de Faraday ($96.485,3399 \text{ C mol}^{-1}$), T é a temperatura em Kelvin (298 K), R é a constante geral dos gases perfeitos ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), $W_{1/2}$ é a largura à meia altura do pico referente ao processo eletrodico, obtido experimentalmente. A Tabela 7 resume os valores encontrados para o CPE em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 7. Número de elétrons transferidos durante o processo redox do SUL e TBR em GPE em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Analito	$W_{1/2} / V$	Número de elétrons calculado	Número de eletros estimado
SUL	0,100	0,9	1
TBR	0,085	1,06	1

Os estudos indicaram que as oxidações dos agroquímicos ocorrem com a transferência de um elétron de maneira irreversível, para CPE, porém, para propor um mecanismo de oxidação do herbicida é necessário estudar os produtos ou subprodutos formados a partir da eletrólise do analito e, também, aplicar outras técnicas de caracterização dessas substâncias utilizando CLAE ou RMN. Portanto, como essa etapa do trabalho não foi realizada, sugere-se que o mecanismo de oxidação dos analitos sejam aqueles que envolvem apenas os aspectos voltamétricos teóricos aqui calculados. Em estudos realizados por DE ASSIS (2014) estudou SUL e CATRINCK (2015) TBR, ambos utilizando eletrodo de carbono vítreo obtiveram os mesmos resultados para elétrons calculados e estimados.

4.4 Estudo das melhores condições experimentais

O estudo das melhores condições experimentais para LSV, SWV foram realizadas de maneiras univariada, enquanto para a DPV de maneira univariada e multivariada, todos feitos com eletrodo de trabalho CPE em

eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹, com soluções contendo 1,00 mmol L⁻¹ de ambos agroquímicos.

4.4.1 Escolha dos parâmetros para DPV - Univariada

4.4.1.1 Amplitude de pulso - A_p

O primeiro parâmetro estudado no modelo univariado foi A_p no intervalo 10-175 mV, fixando-se valores de ν (50 mV s⁻¹) e t_p (2 ms) arbitrariamente. Posteriormente foi estudada o ν na faixa de 2-50 mV s⁻¹ fixando-se valor de t_p (arbitrário) e A_p (otimizado anteriormente). Por fim foi estudado o t_p de 2-100ms fixando-se os valores de ν e A_p anteriormente definidos. OS voltamogramas obtidos são representados na figura 18.

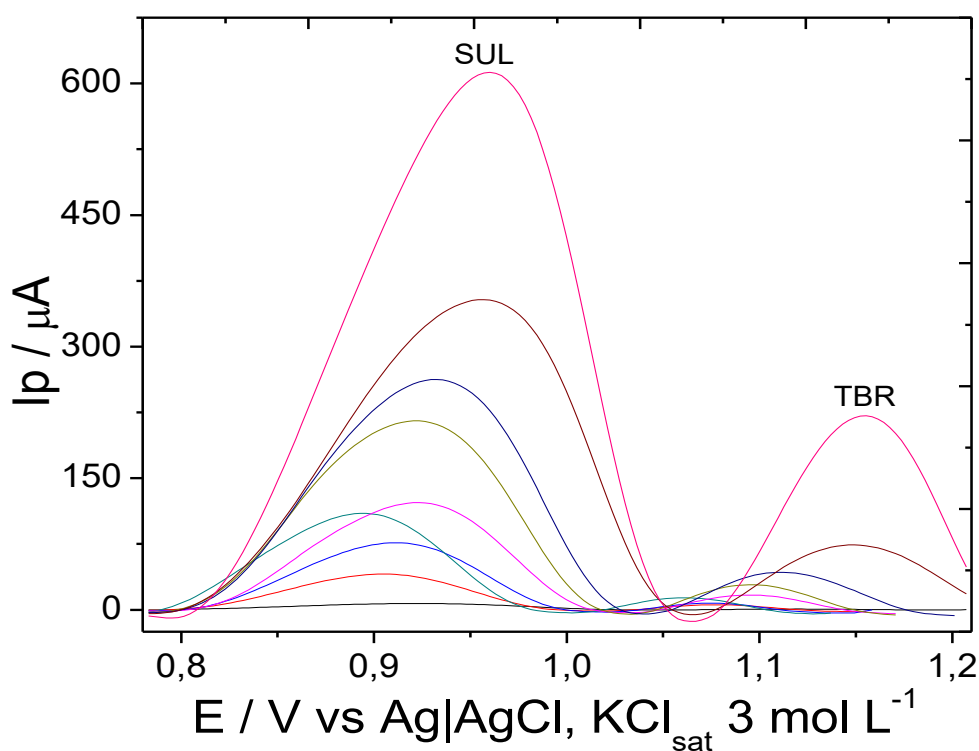


Figura 18. Voltamogramas da técnica DPV no estudo da amplitude de pulso, A_p nos seguintes valores: 10 mV(—), 20 mV(—), 30 mV(—), 40 mV(—), 50 mV(—), 75 mV(—), 100 mV(—), 150 mV(—) e 175 mV(—), na análise de uma solução de SUL e TBR 1,00 mmol L⁻¹ em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE (75:25 m/m grafite:óleo mineral). Condições experimentais: valores arbitrários de $\nu = 50$ mV s⁻¹ e $t_p = 2$ ms.

As Figuras 19 e 21 para SUL e TBR, respectivamente, representam o comportamento das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ em função da variação de

A_p . É possível perceber que para a oxidação dos dois analitos há uma tendência de aumento I_p à medida que se aumenta a amplitude. Observa-se também uma variação aleatória no $W_{1/2}$, em função de A_p tanto para SUL quanto para TBR. Adicionalmente, os gráficos das Figuras 20 e 22 evidenciam um comportamento aleatório do E_p com o aumento de A_p para SUL e TBR, respectivamente.

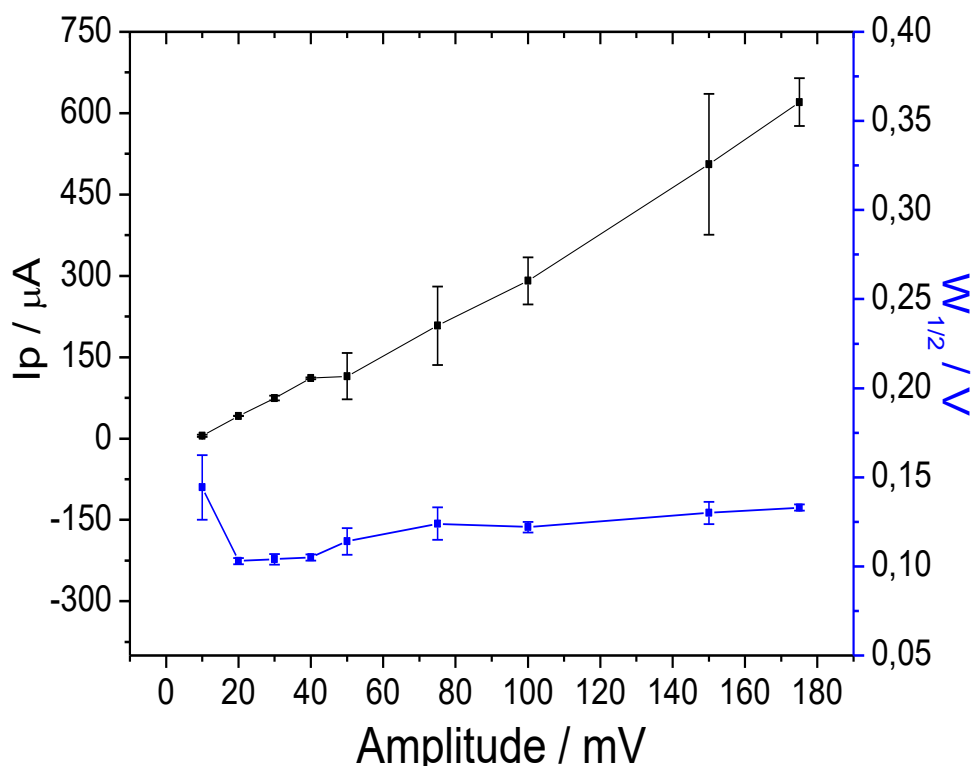


Figura 19. Variação de I_p (--) e $W_{1/2}$ (--) do analito SUL em função de A_p , para a técnica DPV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valores arbitrários de $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e $t_p = 2 \text{ ms}$.

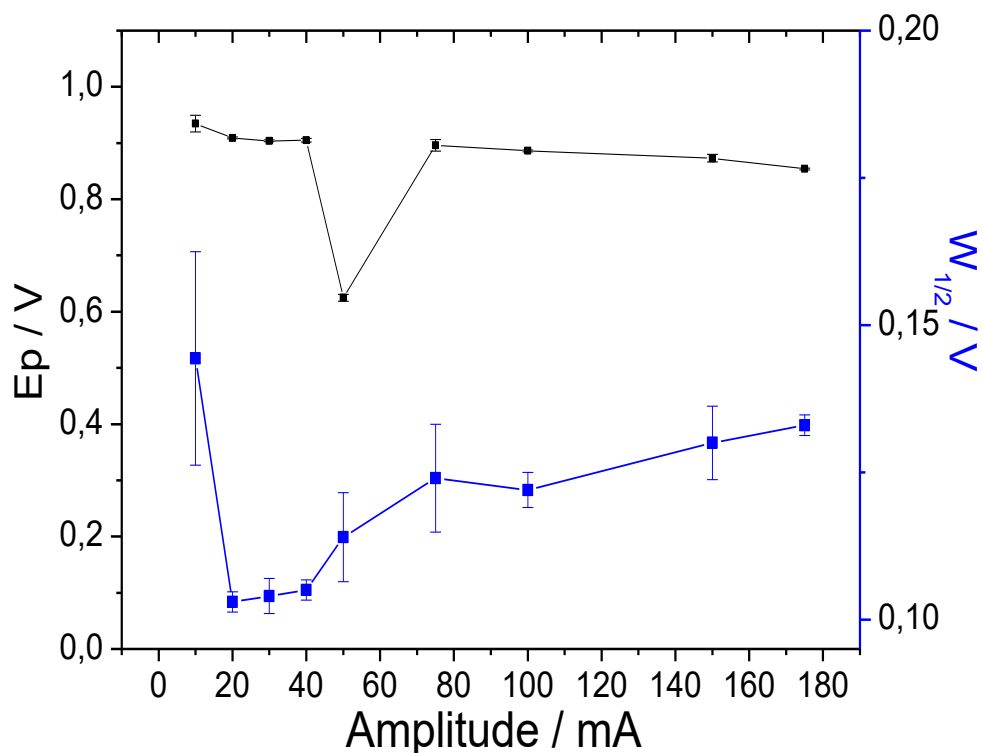


Figura 20. Variação de E_p (--) e $W_{1/2}$ (--) em função de A_p para o analito SUL na técnica DPV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valores arbitrários de $\nu = 50$ mV e $t_p = 2$ ms.

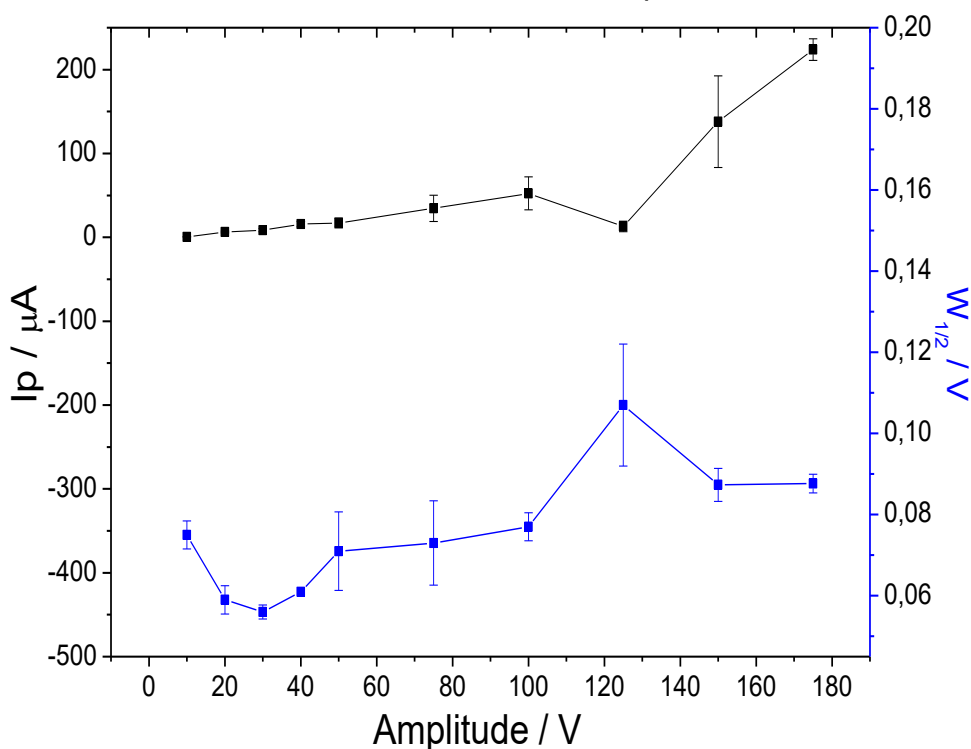


Figura 21. Variação de I_p (--) e $W_{1/2}$ (--) do analito TBR em função de A_p , para a técnica DPV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valores arbitrários de $\nu = 50$ mV s⁻¹ e $t_p = 2$ ms.

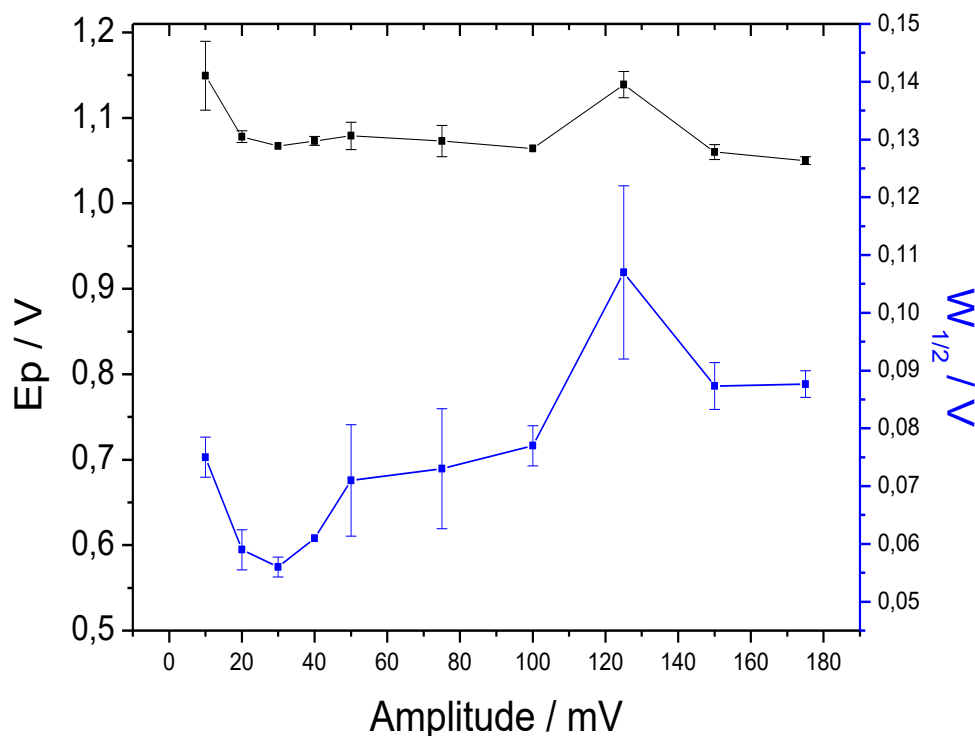


Figura 22. Variação de E_p (--) e $W_{1/2}$ (--) do analito TBR em função de A_p , para a técnica DPV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valores arbitrários de $v = 50$ mV s⁻¹ e $t_p = 2$ ms.

Diante desses resultados, priorizando a oxidação dos agrotóxicos em potencias menores, a maior intensidade de corrente obtida na oxidação de TBR, uma das maiores intensidades de corrente para SUL e considerando um baixo desvio padrão entre as medidas, a amplitude de pulso de 100 mV foi escolhida como sendo o melhor valor para determinação simultânea dos analitos, nas condições estudadas por DPV.

4.4.1.2 Velocidade de Varredura - v

Em seguida, fixando o valor anteriormente definido para A_p (100 mV) e mantendo o valor fixado arbitrariamente de t_p (2 ms), variou-se o valor de v de 2 a 50 mV s⁻¹. Os voltamogramas obtidos para cada valor de v estão representados na Figura 23

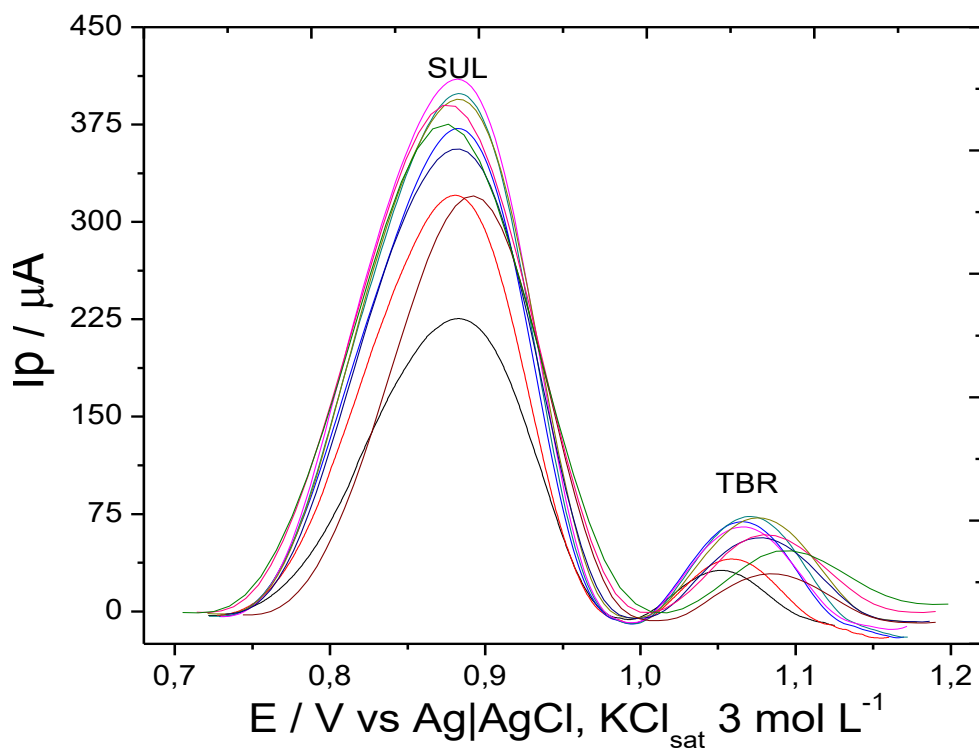


Figura 23. Voltamogramas referentes ao estudo da velocidade de Varredura, v , da técnica DPV na análise de uma solução de SUL e TBR $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ CPE grafite/óleo mineral (75:25) nos seguintes valores: 2 mV s^{-1} (), 3 mV s^{-1} (), 8 mV s^{-1} (), 10 mV s^{-1} (), 15 mV s^{-1} (), 20 mV s^{-1} (), 25 mV s^{-1} (), 30 mV s^{-1} (), 40 mV s^{-1} () e 50 mV s^{-1} (). Condições experimentais: valor arbitrário: $t_p = 2 \text{ ms}$. Parâmetro ajustado $A_p = 100 \text{ mV}$.

Para definir o valor ótimo para o parâmetro estudado é necessário analisar os gráficos das Figuras 24 a 27.

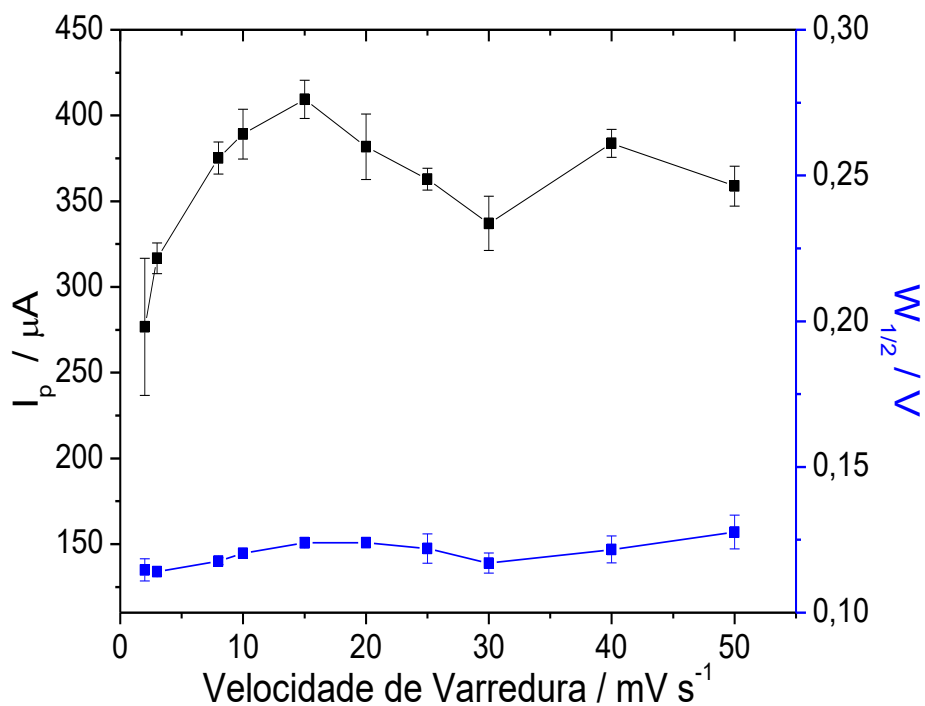


Figura 24. Variação de I_p (--) e $W_{1/2}$ (--) em função de v para o analito SUL na técnica DPV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: parâmetro arbitrário: $t_p = 2$ ms. Parâmetro otimizado: $A_p = 100$ mV.

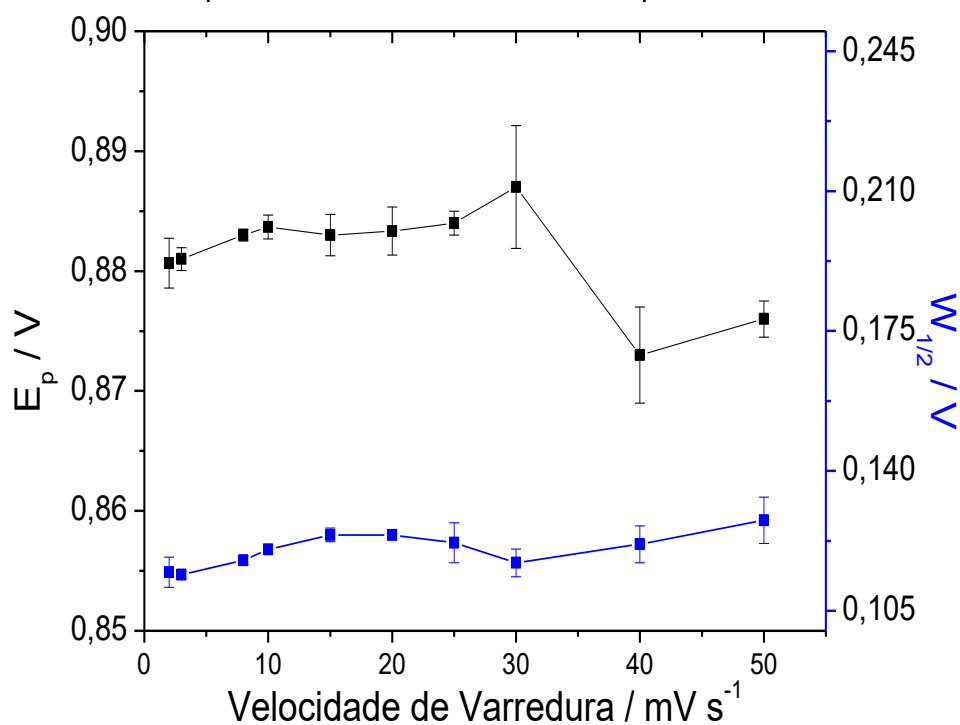


Figura 25. Variação de E_p (--) e $W_{1/2}$ (--) em função de v para o analito SUL na técnica DPV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: parâmetro arbitrário: $t_p = 2$ ms. Parâmetro otimizado: $A_p = 100$ mV.

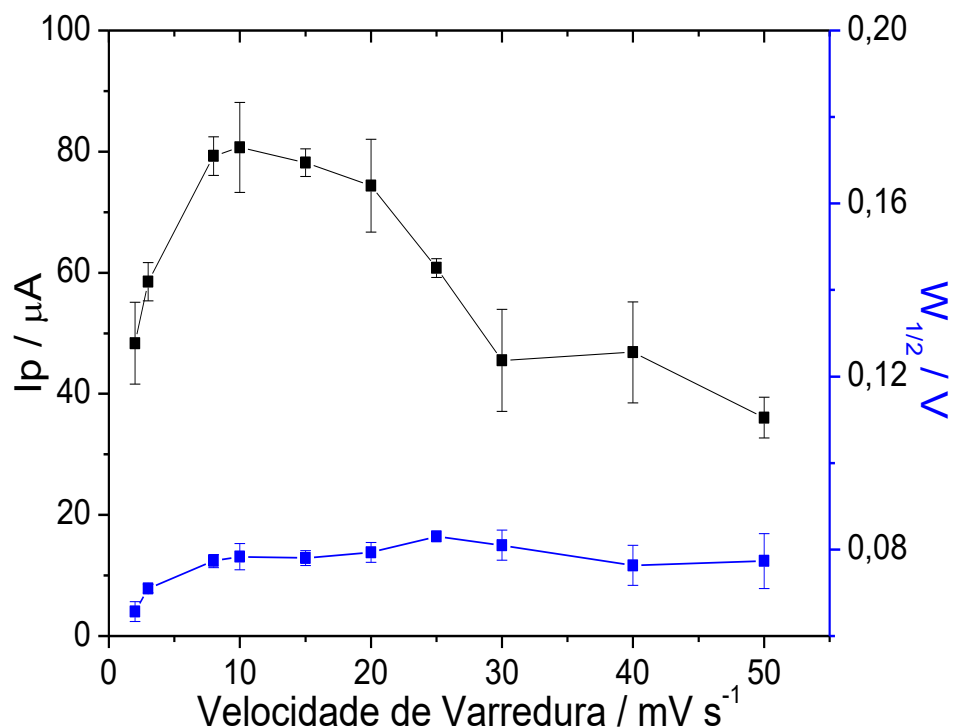


Figura 26. Variação de I_p (--) e $W_{1/2}$ (--) em função de v para o analito TBR na técnica DPV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: parâmetro arbitrário: $t_p = 2$ ms. Parâmetro otimizado: $A_p=100$ mV.

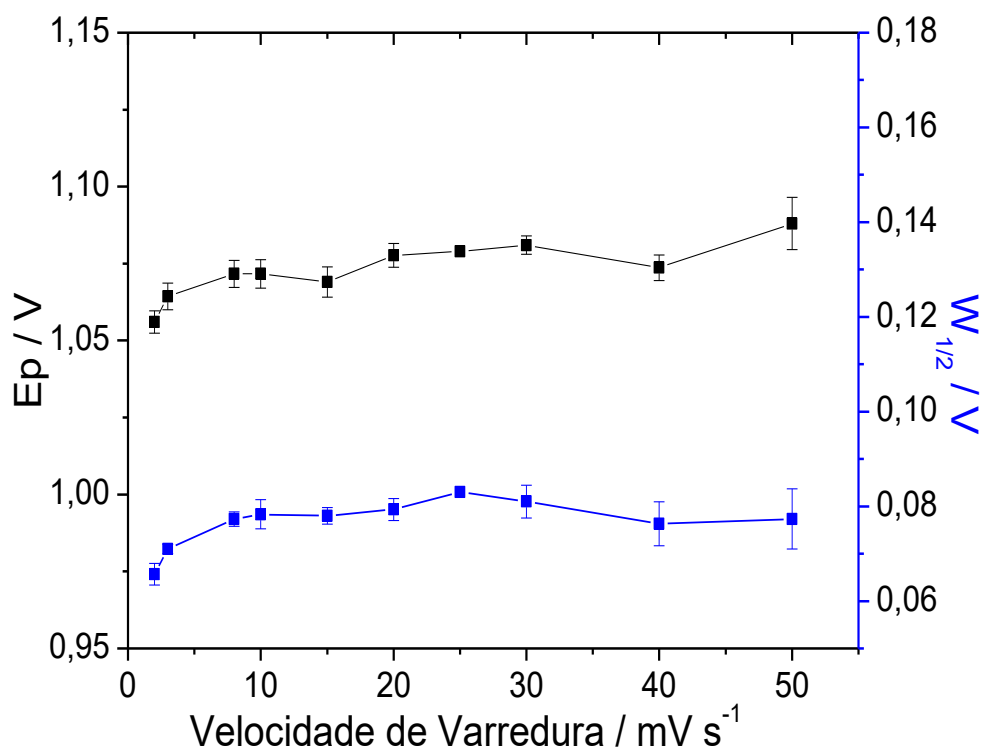


Figura 27. Variação de E_p (--) e $W_{1/2}$ (--) em função de v para o analito TBR na técnica DPV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: parâmetro arbitrário: $t_p = 2$ ms. Parâmetro otimizado: $A_p=100$ mV.

Na Figura 24, observa-se o efeito das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ em função da variação da v para SUL [(Figura 24)] e para TBR [Figura 26]. É possível perceber que com um aumento da velocidade de varredura de 15 a 50 mV s^{-1} para a oxidação da SUL e TBR contribuiu para a diminuição da intensidade de corrente dos picos. No entanto, não apenas a altura do pico aumenta com a velocidade de varredura como também a sua largura (expressa pelo $W_{1/2}$), efeito indesejável no que diz respeito à resolução entre picos em certas medidas simultâneas.

Percebe-se também, pelas Figuras 25 e 27, referentes a variação da v em função das variáveis E_p e $W_{1/2}$ em função de v para SUL e TBR, respectivamente, que há um comportamento aleatório do E_p com o aumento da v , tanto para SUL quanto para TBR, o que torna o método menos seletivo.

Dessa forma, adotou-se a v de 15 mV s^{-1} como o melhor valor para a determinação simultânea de SUL e TBR por DPV.

4.4.1.3 *Tempo de Pulso – t_p*

Finalmente, foi estudado a influência da variação do t_p , variando-o de 2 a 100 ms. Para isso, fixaram-se os valores de v em 15 mV s^{-1} e A_p em 100 mV definidos anteriormente. Os voltamogramas obtidos nesse estudo são apresentados na Figura 28.

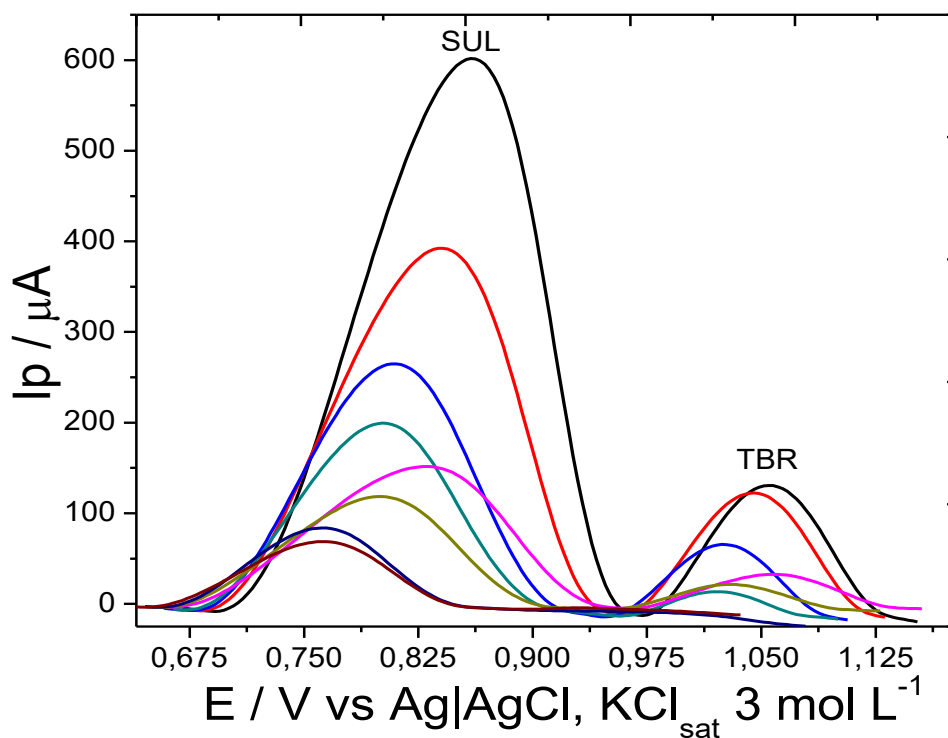


Figura 28. Voltamogramas referentes ao estudo do tempo de pulso, t_p , da técnica DPV na análise de uma solução de SUL e TBR $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ CPE grafite/óleo mineral (75:25) nos seguintes valores: 2 ms (—), 5 ms (—), 10 ms (—), 15 ms (—), 25 ms (—), 35 ms (—), 50 ms (—) e 100 ms (—). Condições experimentais: Parâmetros ajustados: $A_p=100 \text{ mV}$, $v=15 \text{ mV s}^{-1}$.

Os resultados representados nas Figuras 29 e 31 para SUL e TBR, respectivamente, evidenciam que o aumento do tempo de duração do pulso, provocou um decréscimo da magnitude da I_p na oxidação dos dois agrotóxicos. Entretanto, observa-se a diminuição no alargamento do pico a meia altura dos dois compostos com o aumento do tempo de pulso. Além disso, a utilização de t_p maiores levou a uma leve diminuição de E_p para ambos os compostos (Figura 30 e 31).

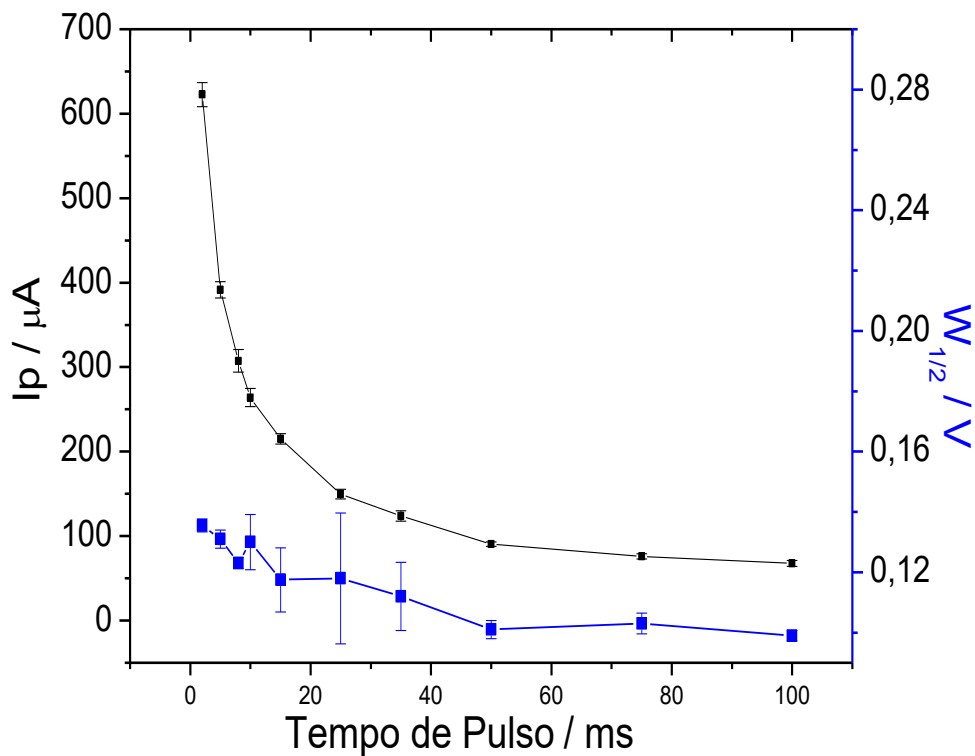


Figura 29. Variação de I_p (--) e $W_{1/2}$ (--) em função de t_p para o analito SUL na técnica DPV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: $\nu=15 \text{ mV s}^{-1}$ $A_p=100 \text{ mV}$.

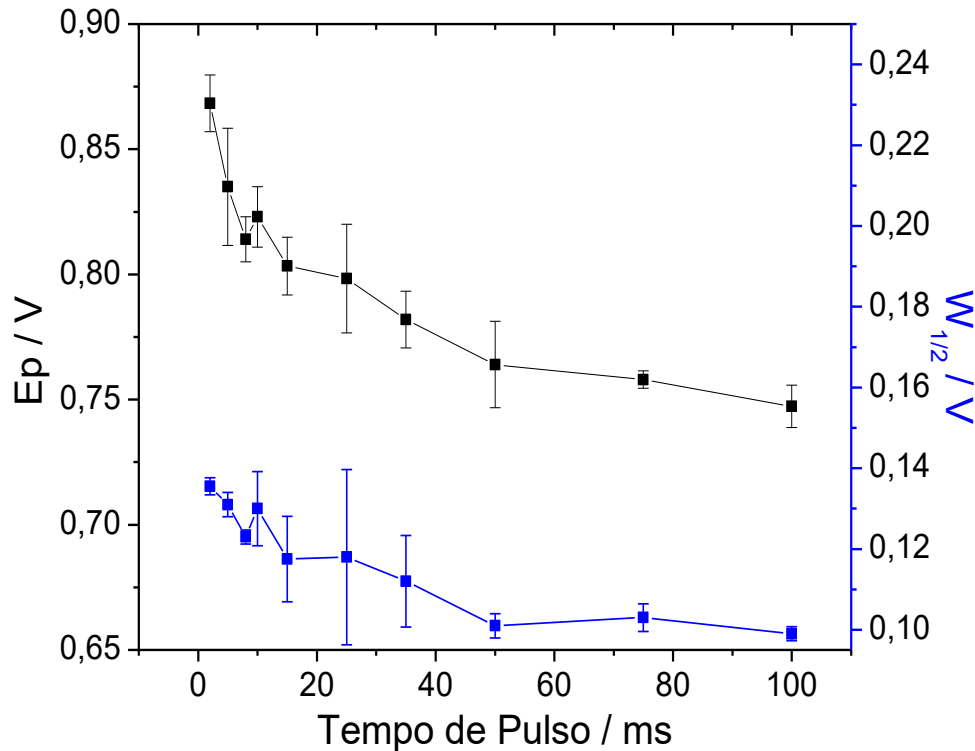


Figura 30. Variação de E_p (--) e $W_{1/2}$ (--) em função de t_p para o analito SUL na técnica DPV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: $\nu=15 \text{ mV s}^{-1}$ $A_p=100 \text{ mV}$.

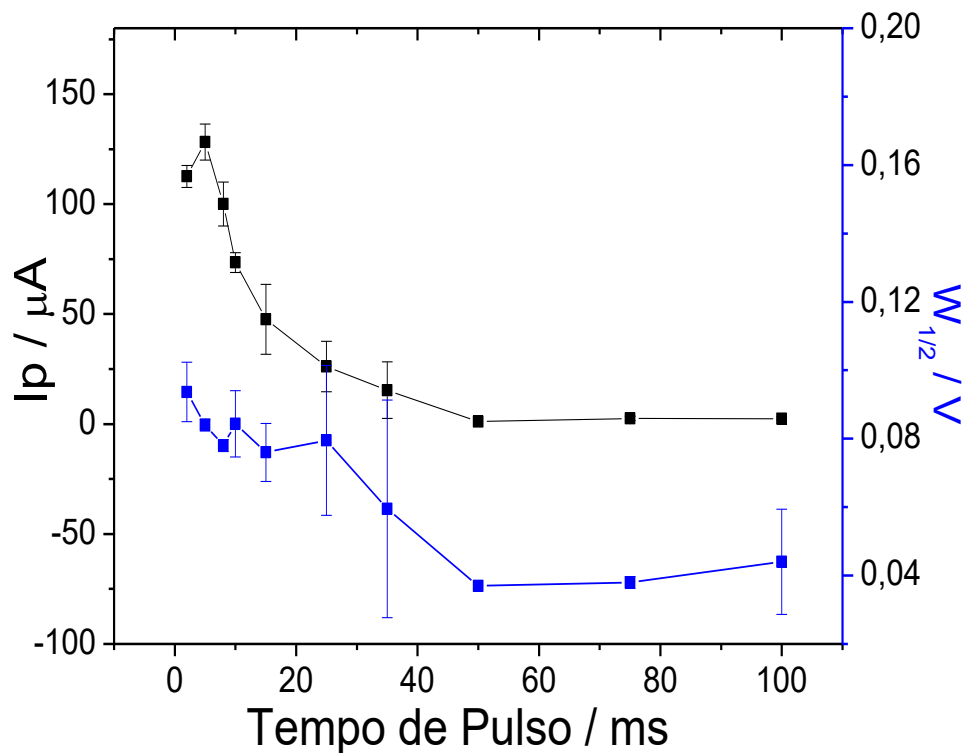


Figura 31. Variação de I_p (--) e $W_{1/2}$ (--) em função de t_p para o analito TBR na técnica DPV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: $v=15 \text{ mV s}^{-1}$ $A_p=100 \text{ mV}$.

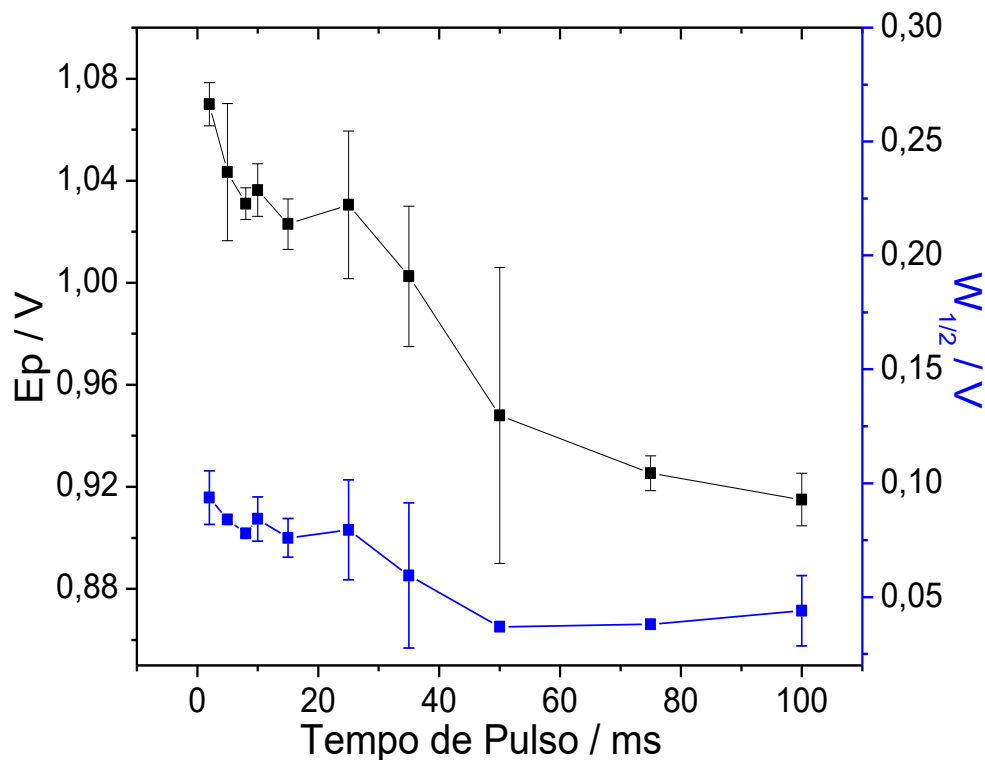


Figura 32. Variação de E_p (--) e $W_{1/2}$ (--) em função de t_p para o analito TBR na técnica DPV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: $v=15 \text{ mV s}^{-1}$ $A_p=100 \text{ mV}$.

Apesar do pico dos dois compostos apresentar um $W_{1/2}$ maior e também a oxidação em potenciais maiores, optou-se por priorizar a maior I_p , proporcionada pelo t_p de 2 ms, visto que nenhum dos valores atribuídos de t_p provocou grande alargamento de $W_{1/2}$ e também um deslocamento expressivo de E_p para valores mais positivos.

4.4.2 Escolha dos parâmetros para DPV - Multivariada

Após definição dos tratamentos citados nas tabelas 3 e 4 do item 3.3.3, e seus resultados colhidos foram I_p SUL (intensidade de corrente para o analito sulfentrazone), I_p TBR(intensidade de corrente para o analito tebuthiurom), $W_{1/2}$ SUL (largura a meia altura do pico Sulfentrazone) e $W_{1/2}$ TBR (largura do pico tebuthiurom) de forma que a escolha dos parâmetros sejam feitos da mesmas forma que a univariada, procurando maiores respostas para I_p e menores valores de $W_{1/2}$. Para tanto foi utilizado o software Statistica® para análise e elaboração das superfícies de resposta a partir dos dados e que serão apresentados nas figuras 33 e 34.

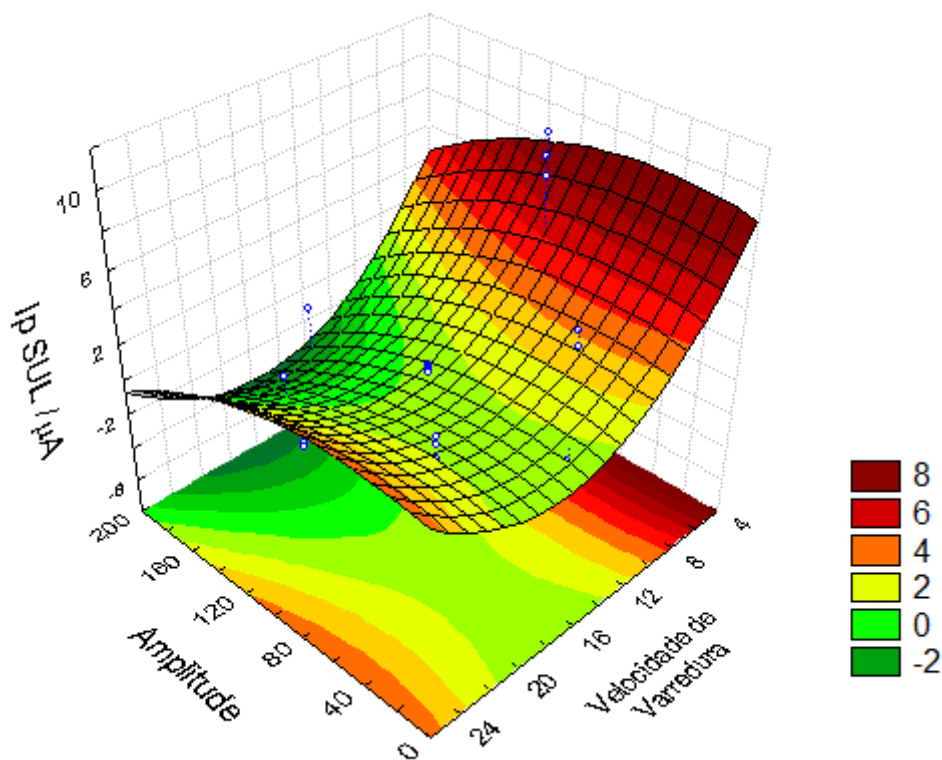


Figura 33. Superfície de resposta I_p SUL em função das variáveis A_p e v para o analito SUL na técnica DPV em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Componente fixa: t_p : 2ms.

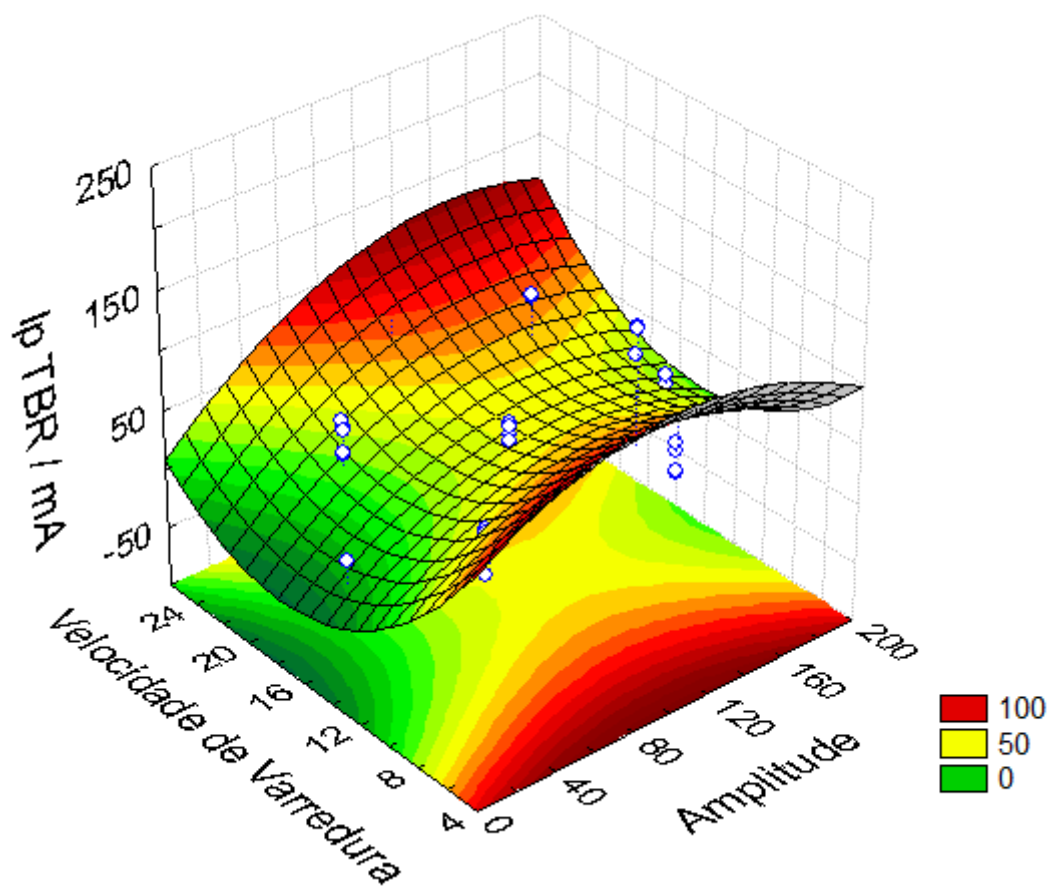


Figura 34. Superfície de resposta I_p TBR em função das variáveis A_p e v para o analito TBR na técnica DPV em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Componente fixa: $t_p = 2 \text{ ms}$.

Analisando as superfícies de resposta das figuras 33 e 34 destacam-se as regiões características onde se obtém maiores valores de I_p , tanto para o SUL quanto para o TBR. Para obter valores mais precisos que fazer a leitura direta do gráfico foi construído um diagrama de desejabilidade em que se obtém as melhores respostas I_p e $W_{1/2}$ para os dois analitos diante das variáveis estudadas. Esse diagrama é mostrado na figura 35.

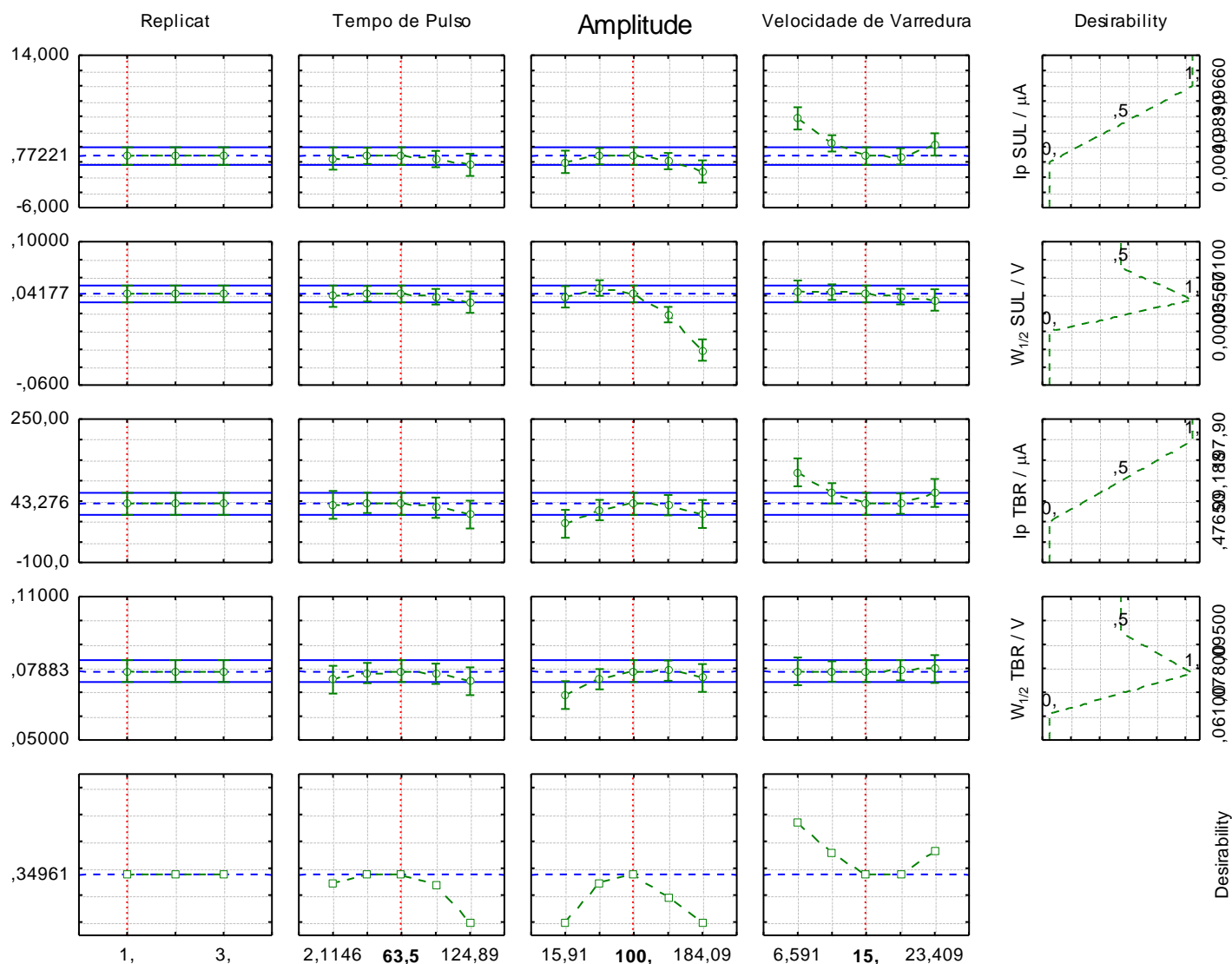


Figura 35. Diagrama de desejabilidade para os fatores estudados, Tempo de pulso (t_p), Amplitude (A_p) e Velocidade de Varredura (v).

Diante do diagrama pode-se concluir que os valores de velocidade de varredura e amplitude são as mesmas do estudo univariado, 100 mV e 15 mV s⁻¹ respectivamente. Porém o valor apontado para tempo de pulso foi diferente, de 63,5 ms, mas analisando o diagrama pode-se observar que as respostas para 2ms e o tempo sugeridos são próximas, e diante dos experimentos realizados foi escolhido o tempo de 2 ms para a realização dos demais experimentos.

A realização dos experimentos para escolha dos melhores parâmetros de análise feito de duas formas, univariada e multivariada, não é necessário, porém foi realizada no intuito de mostrar uma forma alternativa para o procedimento experimental, uma vez que em nosso grupo de pesquisa apenas

a maneira univariada é utilizada. Como os dois estudos chegaram à mesma conclusão elas se mostram igualmente eficazes.

Os voltamogramas e gráficos obtidos para o estudo dos parâmetros instrumentais das técnicas LSV e SWV encontram-se no ANEXO I. Para a escolha dos melhores valores dos parâmetros instrumentais estudados, levou-se em consideração os mesmos critérios utilizados na escolha dos parâmetros instrumentais da DPV, que priorizam a maior I_p , o menor E_p , a menor $W_{1/2}$, e o menor desvio padrão entre as análises realizadas.

A Tabelas 8 apresenta o resumo dos parâmetros das técnicas LSV, SWV e DPV escolhidas como ideais para a realização dos experimentos contendo SUL e TBR.

Tabela 8. Melhores condições experimentais obtidas para LSV, SWV e DPV para CPE em solução de eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹.

Eletrodo de pasta de carbono - CPE			
Técnica	Parâmetro	Faixa de otimização	Valor ótimo
LSV	I_v	1 – 12,5 mV	1 mV
	v	10 – 200 mVs ⁻¹	135 mVs ⁻¹
SWV	A_p	10 – 100 mV	50 mV
	f	10 – 275 Hz	100 Hz
	I_v	1 – 15 mV	7,5 mV
DPV	v	2 – 75 mVs ⁻¹	15 mVs ⁻¹
	A_p	10 – 150 mV	100 mV
	t_p	2 – 20 ms	2 ms

4.4.3 Comparação entre os métodos voltamétricos estudados

No intuito de comparar e avaliar as respostas voltamétricas dos três métodos para estudo do tebuthirom e sulfentrazone, foi realizada a análise de

uma solução de SUL e TBR $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$, usando as melhores condições dos três métodos.

Os voltamogramas obtidos para a oxidação dos agroquímicos nas condições definidas estão ilustrados na Figura 36.

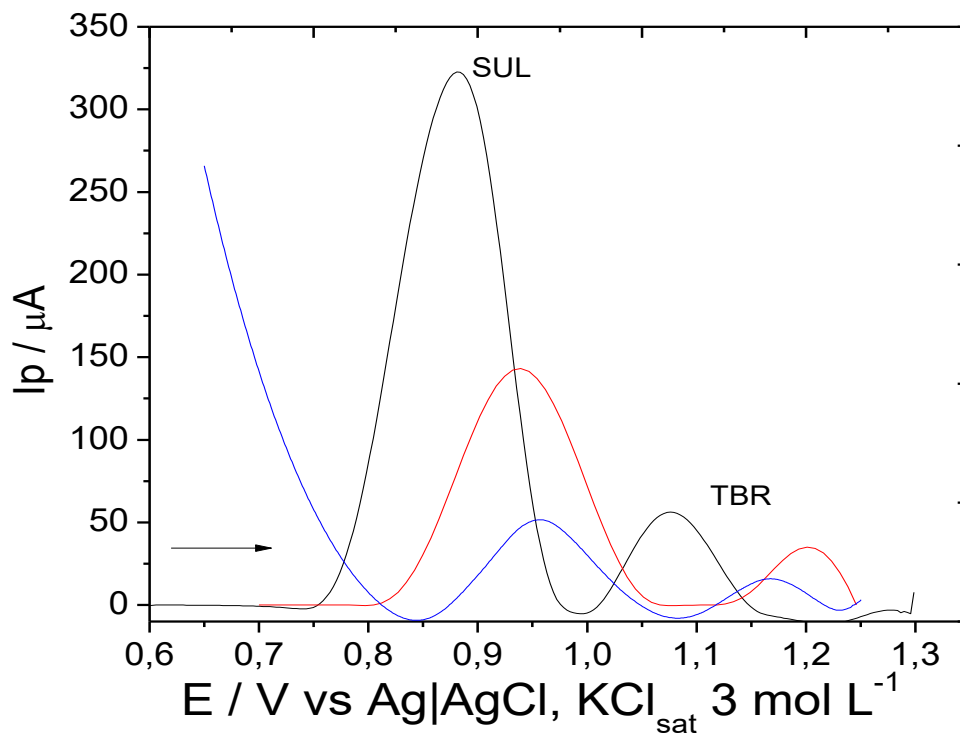


Figura 36. Voltamogramas de uma solução de SUL e TBR $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ com eletrodo de pasta de carbono 75/25 (grafite/óleo mineral) em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ DPV(—), SWV(—) e LSV(—).

É possível observar nos voltamogramas acima que a maior intensidade de corrente, expressa por I_p , é obtida pela utilização da técnica DPV, sendo LSV a técnica que apresentou menor sensibilidade analítica, para ambas as condições de análise. Além disso, a técnica DPV é a mais seletiva uma vez que se obteve os menores valores de E_p para os analitos.

De acordo com os valores observados na Tabela 9, com a utilização de DPV, a oxidação dos analitos ocorreu em valores de menor potencial, para ambas as condições de análise. Esta é uma característica importante, uma vez que potenciais de pico menores tornam o método mais seletivo.

Tabela 9. Valores de I_p , E_p e $W_{1/2}$ definidos por LSV, SWV e DPV, para CPE 75:25 (grafite/óleo mineral) em KOH 0,10 mol L⁻¹.

Técnica	SUL				TBR			
	$I_p / \mu\text{A}$	S_b	E_p / V	$W_{1/2} / \text{V}$	$I_p / \mu\text{A}$	S_b	E_p / V	$W_{1/2} / \text{V}$
LSV	25,02	1,76	0,082	0,929	8,628	0,025	1,078	0,117
SWV	135,6	2,6	0,120	0,934	39,50	0,42	1,196	0,115
DPV	326,6	1,4	0,110	0,881	63,79	0,37	1,076	0,089

Diante das informações obtidas experimentalmente para cada técnica, a DPV foi selecionada para dar prosseguimento aos estudos voltamétricos da determinação de SUL e TBR, uma vez que ela apresentou maior sensibilidade e seletividade quando comparada com as técnicas LSV e SWV, para ambas as condições de análise.

4.5 Estudo de pré-concentração, modificação do eletrodo com nanomateriais e reprodutibilidade.

4.5.1 Pré-concentração

A avaliação da etapa de pré-concentração é realizada com o intuito de melhorar a sensibilidade da metodologia em desenvolvimento, realizando a análise de solução contendo os dois agrotóxicos na concentração de 1,00 mmol L⁻¹ em KOH 0,10 mol L⁻¹. Para isso, avalia-se a influência da aplicação de diferentes potenciais de depósito (E_d) em intervalos de tempo (t_d) variados, na resposta voltamétrica.

Esse estudo foi realizado por FIDÉLIS (2015) utilizando o mesmo eletrodo, com pasta de carbono na mesma composição, e conclui-se que não há uma melhora na resposta voltamétrica da determinação dos agrotóxicos simultaneamente, com a utilização de pré-concentração por eletrólise. Portanto tal estudo não foi realizado nesse trabalho.

4.5.2 Modificação do eletrodo com nanomateriais

Outra opção para melhorar a sensibilidade e/ou seletividade da metodologia é uma modificação do eletrodo de pasta de carbono, utilizando nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

Essa modificação pode ser preparada adicionando massa de nanotubos na mistura da pasta de carbono e posteriormente é realizada a análise de sua eficácia, com uma solução dos agrotóxicos, ambos na concentração de 1,00 mmol L⁻¹, em KOH 0,1 mol L⁻¹. No trabalho de FIDÉLIS (2015) foi testado a mistura de 2,5% m/m de nanotubos na mistura da pasta de carbono.

Em termos analíticos, a sensibilidade e ou seletividade de uma determinação deve ser aumentada com a utilização de um EQM para que o emprego deste seja justificado. E isso pode ser obtido em função de fenômenos como a pré-concentração, eletrocatalise e exclusão de interferentes. A obtenção de sensibilidades mais elevadas ocorrem por pré-concentração da espécie de interesse ou por eletrocatalise, sendo que a ocorrência de qualquer desses dois fenômenos (pré-concentração ou eletrocatalise), resultam em aumento da seletividade, ou seja, diminuição de interferentes (SOUZA, 1997).

Assim como no estudo de pré-concentração, o trabalho realizado por FIDÉLIS (2015), concluiu que o uso de nanotubos de carbono de paredes múltiplas na mistura da pasta de carbono não foi eficaz em termos de sensibilidade seletividade de modo a ser viável seu uso. Assim não foi realizado tal estudo nesse trabalho.

4.5.3 Reprodutibilidade

A reprodutibilidade do eletrodo de trabalho é determinada pela avaliação de cinco eletrodos contendo a pasta de carbono preparadas da mesma maneira independentemente. Na pesquisa de FIDÉLIS (2015) realizou-se a análise voltamétrica por DPV, da solução contendo os agrotóxicos PRO e THB ambos na concentração de 1,00 mmol L⁻¹ em eletrólito de suporte KOH 0,1 mol L⁻¹, com cada um dos eletrodos. A comparação da resposta dada por estes cinco eletrodos apresentou um desvio padrão relativo (RSD) na medida de 1,83% e 1,45% para procimidona e TBR, respectivamente. Assim, conclui-se

que a resposta do eletrodo de trabalho de pasta de carbono apresenta excelente reprodutibilidade na determinação simultânea dos analitos.

Com o resultado obtido por FIDÉLIS (2015), nesse trabalho foi utilizado o mesmo eletrodo preenchido com pasta de carbono na mesma proporção para se obter resultados coerentes.

4.6 Curva analítica na ausência de matriz

Após a escolha das melhores condições de trabalho e dos parâmetros que envolvem a voltametria de pulso diferencial, a curva analítica foi construída. Realizaram-se medidas voltamétricas no intervalo de 0,60 a 1,25 V vs. Ag|AgCl, KCl 3,0 mol L⁻¹, em diferentes concentrações dos padrões SUL e TBR, variando as em cinco níveis, simultaneamente, de 10,0 a 40,0 mg L⁻¹, em KOH 0,10 mol L⁻¹, empregando-se o eletrodo de CPE.

Para a construção da curva analítica na ausência da matriz, foram preparadas soluções de eletrólito de suporte, KOH 0,10 mol L⁻¹, em água tipo I, com diferentes concentrações de SUL e TBR, sendo que a cada nível de concentração estudado, a célula eletroquímica continha a mesma concentração, em mg L⁻¹, dos analitos.

Na Figura 37 encontram-se os voltamogramas obtidos para a análise de cada uma das concentrações, podendo notar que houve um aumento da intensidade de corrente à medida que aumentou a concentração para SUL e TBR.

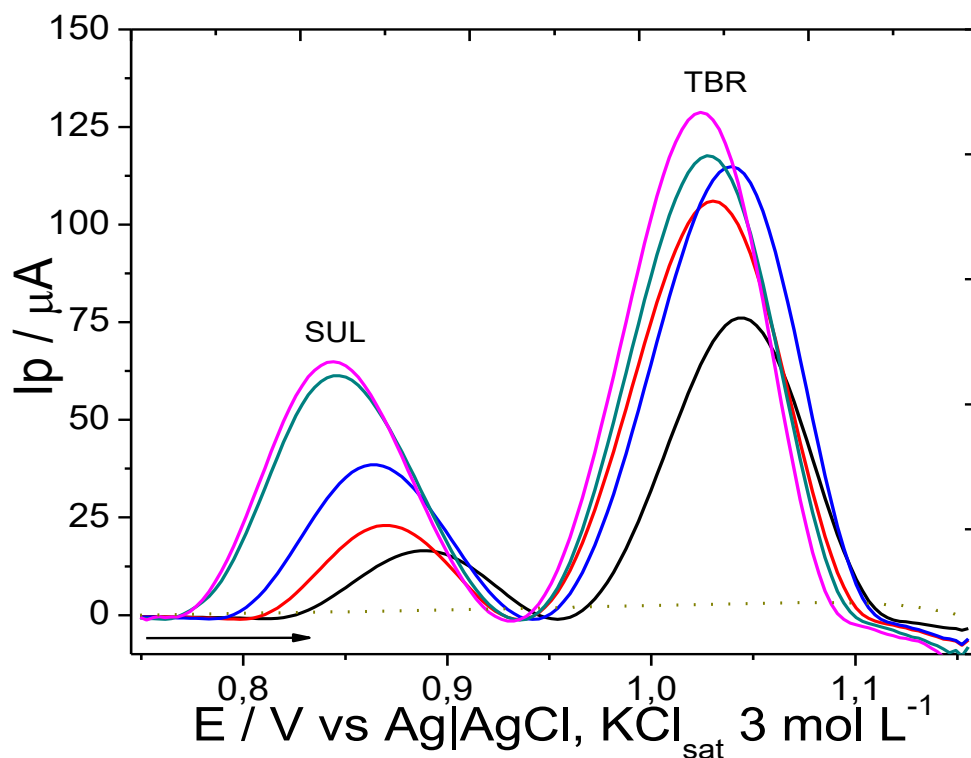


Figura 37. Voltamogramas do pico de oxidação de SUL e TBR na técnica em CPE grafite/óleo mineral (75:25) por DPV nas seguintes concentrações: 10 mol L⁻¹(___), 12 mol L⁻¹(___), 14 mol L⁻¹(___), 18 mol L⁻¹(___), 20 mol L⁻¹(___) e Branco (....), eletrólito suporte KOH 0,10 mol L⁻¹. Condições voltamétricas DPV: $\nu = 15 \text{ mV s}^{-1}$; $A_p = 100 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$.

A curva analítica apresentada na Figura 38 foi construída pelo ajuste linear da relação entre I_p versus a concentração analítica de SUL (R) e TBR (S). A primeira é descrita pela seguinte equação: $I_p(A) = -2,7509 \times 10^{-5} + 4,7576 \times 10^{-6} C_{SUL}(\text{mg L}^{-1})$ com $r^2 = 0,956$, enquanto a segunda $I_p(A) = 1,034 \times 10^{-4} + 1,233 \times 10^{-6} C_{TBR}(\text{mg L}^{-1})$ com $r^2 = 0,971$

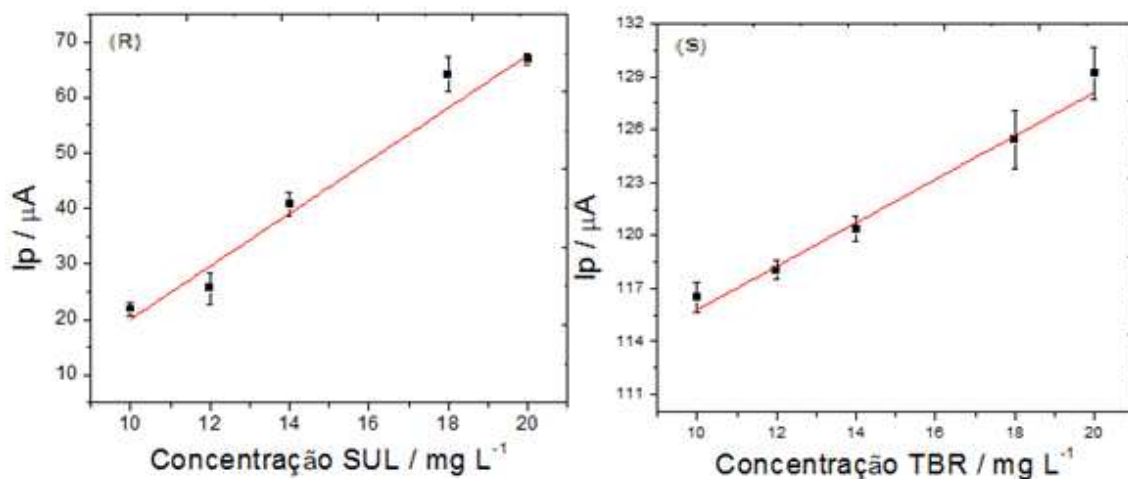


Figura 38. Curva analítica de SUL(R) e TBR(S) na ausência de matriz em CPE grafite/óleo mineral (75:25) e solução de eletrólito suporte KOH 0,10 mol L⁻¹. Condições voltamétricas DPV: $\nu = 15 \text{ mV s}^{-1}$; $A_p = 100 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$.

4.7 Curva analítica na presença de matriz

A metodologia foi aplicada para a quantificação simultânea dos agrotóxicos SUL e TBR em água da lagoa da UFV. Os voltamogramas foram obtidos para as soluções de eletrólito de suporte (KOH 0,10 mol L⁻¹) e adições simultâneas dos padrões nos cinco níveis de concentrações, de 10,0 a 40,0 mg L⁻¹ para ambos os analitos, diretamente nas amostras. O voltamograma da figura 39 mostra o comportamento dos analitos na matriz estudada.

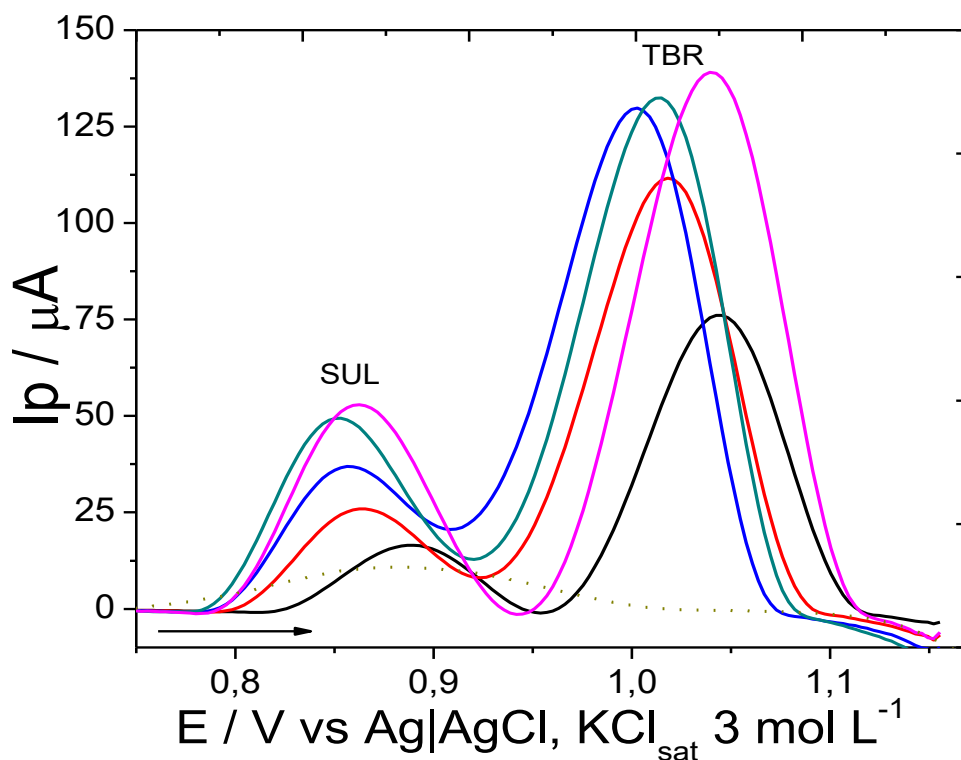


Figura 39. Voltamogramas do pico de oxidação do SUL e TBR na presença de matriz obtidos por DPV nas seguintes concentrações: 10 mol L⁻¹(___), 12 mol L⁻¹(___), 14 mol L⁻¹(___), 18 mol L⁻¹(___), 20 mol L⁻¹(___) e Branco (....). Condições voltamétricas: $v = 15 \text{ mV s}^{-1}$; $A_p = 100 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$.

A curva analítica apresentada na Figura 40 foi construída pelo ajuste linear da relação entre I_p versus a concentração analítica de SUL (A) e TBR (B) e podem ser descritas pelas seguintes equações: $I_{pSUL} \text{ (A)} = -4,102 \cdot 10^{-6} + 5,575 \cdot 10^{-6} C_{SUL} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$, com $r^2 = 0,971$, $I_{pTBR} \text{ (A)} = 9,262 \cdot 10^{-6} + 1,687 \cdot 10^{-6} C_{TBR} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$, com $r^2 = 0,982$.

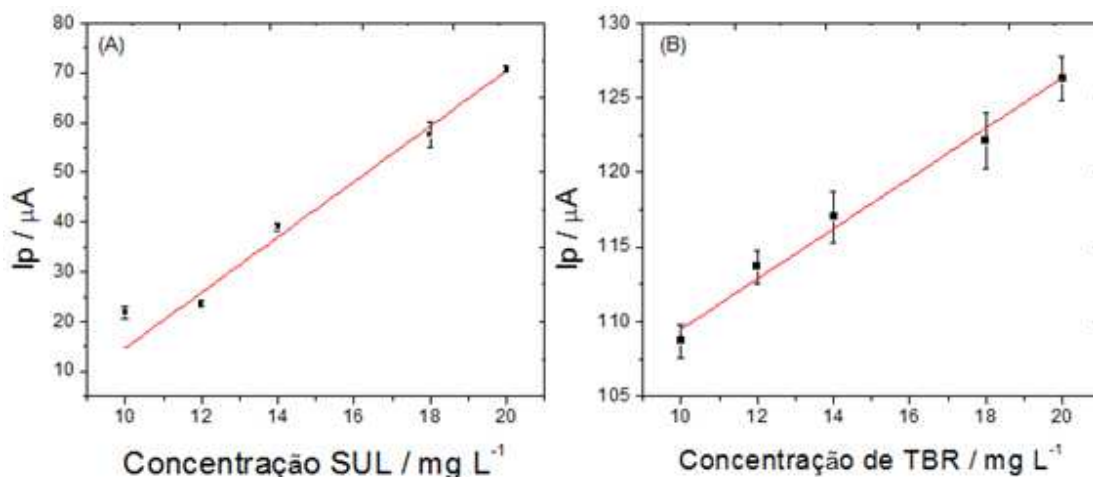


Figura 40. Curvas analíticas de SUL (A) e TBR (B) por DPV na presença de matriz água da lagoa da UFV em CPE grafite/óleo mineral (75:25) e solução de eletrólito suporte KOH 0,10 mol L⁻¹. Regressão linear (—).

4.8 Efeito de matriz

O efeito de matriz foi estudado para investigar melhor a interferência da matriz na resposta eletroquímica de PRO e THB na presença de água potável e água da lagoa. Para isso, foram comparadas as curvas analíticas construídas na ausência e na presença de matriz [Figura 41 (A) para SUL e (B) para TBR], avaliando a influência da matriz através da modificação da sensibilidade do método.

A sensibilidade da metodologia analítica é principalmente determinada pela inclinação da curva analítica. Quando o ajuste os pontos da curva analítica se dá por um modelo linear, como é o caso do sistema em estudo, a sensibilidade é constante em toda a faixa de trabalho e é determinada, principalmente, pela inclinação b da curva analítica (MAPA, 2011).

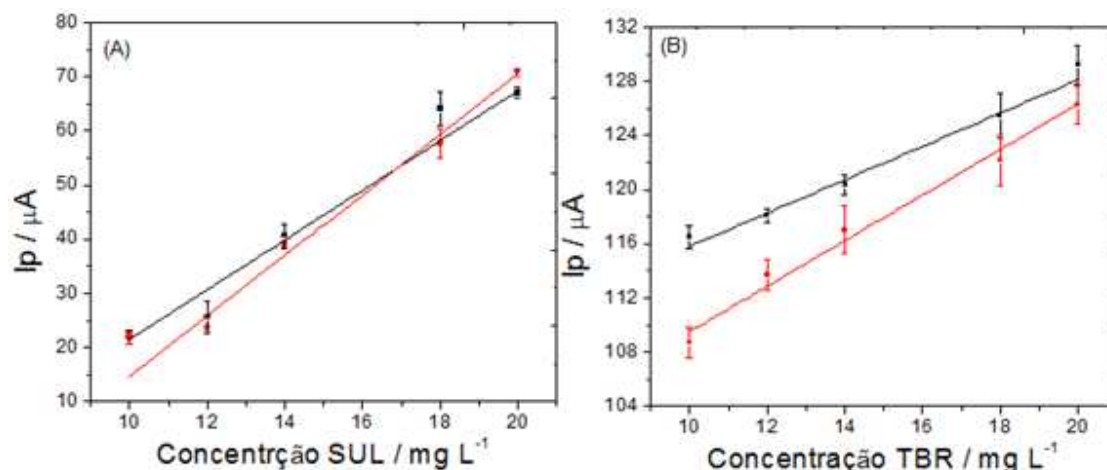


Figura 41. Curvas analíticas obtidas por DPV na ausência de matriz (■) e presença de matriz de água da lagoa (●) para SUL (A) e TBR (B).

Contudo, verificou-se que existe diferença significativa entre ambas às curvas analíticas, portanto, conclui-se que há efeito de matriz, logo, as análises devem ser realizadas pelo método de adição.

4.9 Validação

4.9.1 Seletividade – Estudo de possíveis interferentes presentes na matriz

Não foi observada a presença de picos de corrente em potencial igual ou próximo ao pico de oxidação dos analitos, em nenhuma das situações de análise. Este resultado pode ser visto nas Figuras 37 e 39 que mostram os voltamogramas obtidos para todas as curvas analíticas construídas, juntamente com o branco de cada registro voltamétrico.

4.9.2 Linearidade

A linearidade foi expressa pelo coeficiente de determinação linear, r^2 , obtido a partir do ajuste linear das curvas analíticas, na ausência e presença de matriz, onde os valores estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Equação da curva analítica e coeficiente de determinação linear (r^2) para as curvas analíticas de SUL E TBR obtidas por DPV na presença e ausência de matriz.

Matriz	Analito	Equação da curva analítica	r^2
Água tipo I	SUL	$I_p (A) = -2,7509 \times 10^{-5} + 4,7576 \times 10^{-6} C_{SUL}(\text{mg L}^{-1})$	0,956
	TBR	$I_p (A) = 1,0501 \times 10^{-4} + 1,1719 \times 10^{-6} C_{TBR}(\text{mg L}^{-1})$	0,949
Água da Lagoa	SUL	$I_{pSUL} (A) = -4,102 \cdot 10^{-6} + 5,575 \times 10^{-6} C_{SUL}(\text{mg L}^{-1})$	0,971
	TBR	$I_{pTBR} (A) = 9,262 \times 10^{-6} + 1,687 \times 10^{-6} C_{TBR}(\text{mg L}^{-1})$	0,982

Pelo coeficiente de determinação estima-se a qualidade da curva analítica e conseqüentemente a linearidade do método. Se este valor for próximo a 1,00 verifica-se pequena dispersão dos pontos experimentais e menor incerteza dos coeficientes de regressão estimados. Em todos os casos estudados os valores são aceitáveis segundo a SILVA (2006), que estabelece como critério mínimo aceitável $r^2 \geq 0,90$.

As Figuras 42 e 43 representam os gráficos de resíduos referentes ao ajuste linear de I_p vs. $C_{\text{agrotóxicos}}$, na ausência e na presença das matrizes, para SUL (a) e para TBR (b). Observa-se que os resíduos são aleatoriamente distribuídos ao redor de zero, com dispersão constante das respostas instrumentais, indicando um ajuste satisfatório.

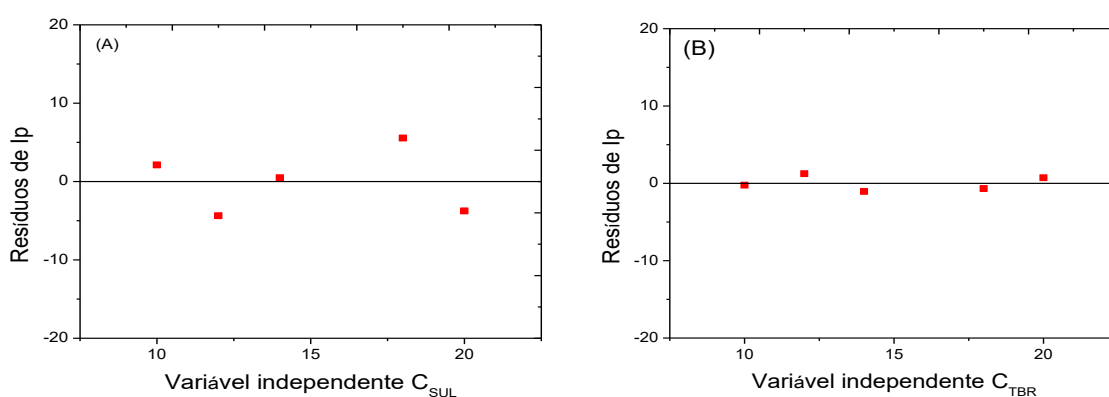


Figura 42. Dispersão dos erros do ajuste das respostas instrumentais I_p , em função da concentração para a curva analítica construída na ausência de matriz para (a) SUL e (b) TBR.

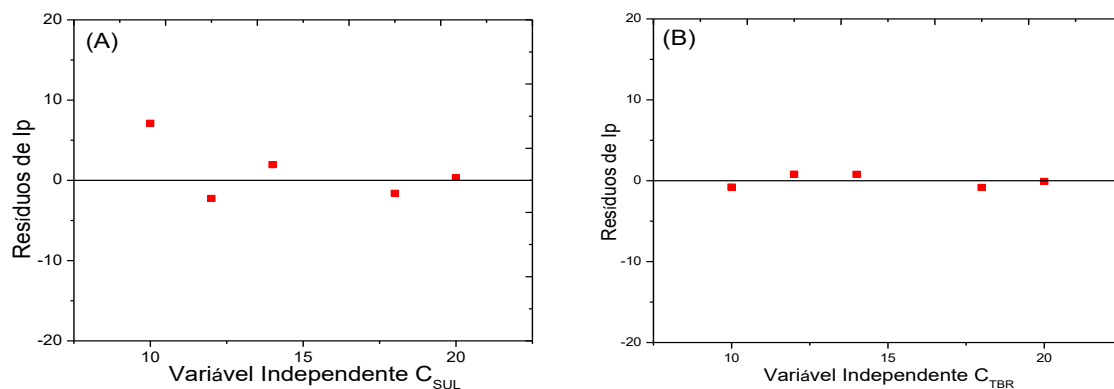


Figura 43. Dispersão dos erros do ajuste das respostas instrumentais I_p , em função da concentração para a curva analítica construída na presença de matriz de água da lagoa da UFV para (a) SUL e (b) TBR.

4.9.3 Limite de detecção (L.D.) e Limite de Quantificação (L.Q.)

Os limites de detecção, L.D., e quantificação, L.Q., do método foram calculados a partir das equações 1 e 2, descritas no item 3.6.3. Foram realizadas doze medidas do branco, na ausência e presença de matriz, nas mesmas condições de análise da metodologia proposta e otimizada. Foi também calculado o desvio padrão (S_b) dessas medidas para a obtenção dos valores de L.D. e L.Q.

Os resultados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Limites de detecção (L.D.) e quantificação (L.Q.) do método.

Matriz	Analito	B	S_b	L.D. (mg L ⁻¹)	L.Q. (mg L ⁻¹)
Água Tipo I	SUL	$4,758 \times 10^{-06}$	$1,682 \times 10^{-06}$	1,060	3,535
	TBR	$1,172 \times 10^{-06}$	$4,853 \times 10^{-07}$	1,242	4,142
Água da Lagoa	SUL	$5,575 \times 10^{-06}$	$2,471 \times 10^{-07}$	0,133	0,443
	TBR	$1,687 \times 10^{-06}$	$3,216 \times 10^{-07}$	0,572	1,906

Segundo a ANVISA, o LMR de TBR para cultura de pastagem é de 20,0 mg kg⁻¹, valor esse muito acima dos limites de detecção e quantificação do método proposto, sendo que a permanência desse herbicida no solo pode ocasionar a contaminação da água. Ainda segundo a ANVISA, para a SUL, o LMR disponível para as diversas culturas, varia de 0,5 mg kg⁻¹, podendo

observar que para algumas culturas o LMR está acima do L.D. e L.Q. do método proposto. Além disso, deve-se levar em consideração que os resíduos desses agrotóxicos aplicados em todas as culturas descritas pela ANVISA tanto de SUL quanto de TBR, podem se somar e ter como destino final a água. Dessa forma será possível detectar e quantificar esses agrotóxicos em água pelo método voltamétrico proposto em concentrações mais elevadas.

4.9.4 Exatidão

Neste trabalho a exatidão foi estudada pelos ensaios de recuperação aparente no menor nível de concentração dos analitos em estudo e segundo a ANVISA e o ICH, estes são os processos mais utilizados para avaliar a exatidão de um método (ANVISA, 2011; ICH Q 2B, 1996).

Conforme descrito no item 3.5.4 desse trabalho, os ensaios de recuperação aparente foram realizados em matriz de água da lagoa, enriquecidas pelos agrotóxicos SUL e TBR, uma vez que nenhuma das amostras apresentou sinal da presença desses compostos na análise do branco. Esse estudo foi realizado pelo método de adição de padrão, visto que o método proposto apresentou efeito de matriz, o voltamograma desse ensaio é apresentado na figura 44.

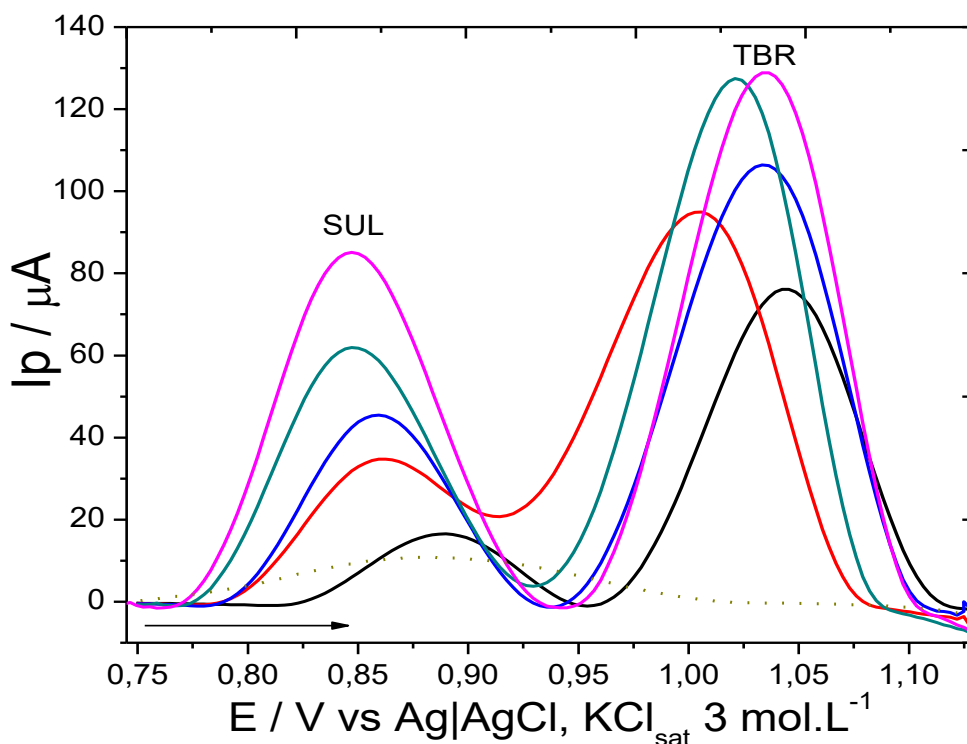


Figura 44. Voltamogramas do pico de oxidação de SUL e TBR obtidos por DPV com CPE grafite/óleo mineral (75:25) para o teste de recuperação nas seguintes concentrações: 0 mol L⁻¹(—), 12 mol L⁻¹(—), 14 mol L⁻¹(—), 18 mol L⁻¹(—), 20 mol L⁻¹(—) e Branco (....). Condições voltamétricas DPV: $\square = 15 \text{ mVs}^{-1}$; $A_p = 100 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$.

Na Tabela 12 encontram-se as equações da regressão linear para cada teste de recuperação e a figura 45 representam-se as curvas analíticas dos ensaios.

Tabela 12. Equação da curva analítica e coeficiente determinação linear (r^2) para as curvas analíticas de SUL e TBR obtidas por DPV para o teste de recuperação aparente na concentração de 10 mg L⁻¹.

Analito	Equação	r^2
SUL	$I_p \text{ (A)} = 1,553 \times 10^{-5} + 2,212 \times 10^{-6} \cdot C_{\text{SUL}} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	0,950
TBR	$I_p \text{ (A)} = 4,465 \times 10^{-5} + 4,416 \times 10^{-6} \cdot C_{\text{TBR}} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	0,937

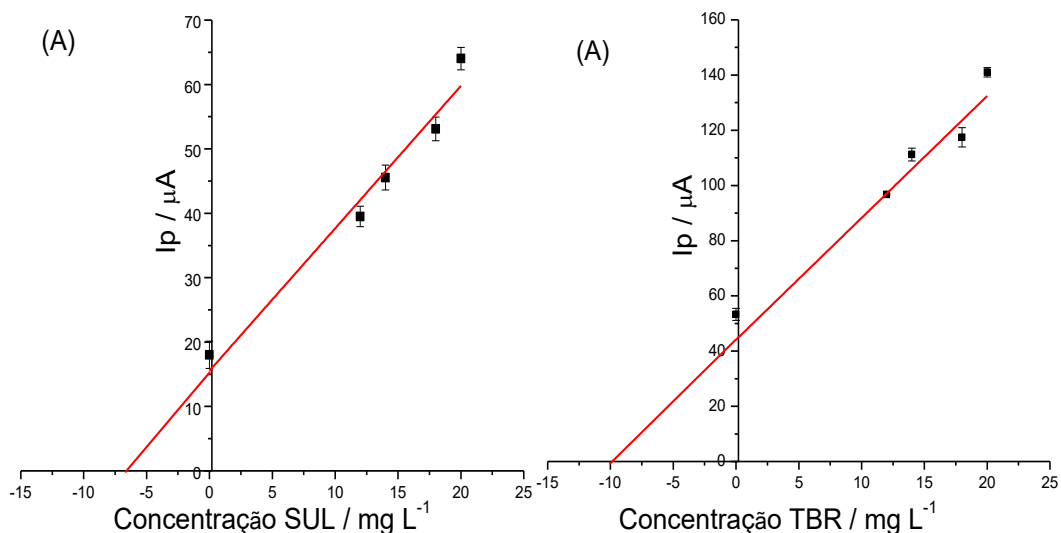


Figura 45. Curvas analíticas do ensaio de recuperação de SUL (A) e TBR (B) por DPV na presença da matriz água da lagoa da UFV em CPE grafite/óleo mineral (75:25) e solução de eletrólito suporte KOH 0,10 mol L⁻¹.

A porcentagem de recuperação foi calculada pela equação 3 descrita no item 3.6.4. Os resultados obtidos para o nível de concentração estudado obtendo-se 70,2% de recuperação para o analito SUL e 101,1%, para TBR. Os intervalos aceitáveis de recuperação para análise de resíduos geralmente estão entre 70 e 120 %, com precisão de até ± 20 % (RIBANI *et al.*, 2004).

Todas as amostras estudadas apresentaram valores de porcentagem de recuperação dentro da faixa aceitável. Foi observado que os valores de recuperação variaram para valores maiores ou menores do que o esperado, assim, é possível inferir que os desvios nos valores obtidos se deram por erros aleatórios, demonstrando que a metodologia proposta não é tendenciosa, ou mesmo, que não apresenta erros sistemáticos.

4.9.5 Precisão

A precisão, avaliada segundo os critérios de repetitividade e precisão intermediária, foi calculada a partir da equação 4 item 3.5.5.

Para cálculo da repetitividade foram analisados um conjunto de três matrizes brancas fortificadas em com a concentração de 10 $mg L^{-1}$, assim como o teste de recuperação, sendo todas as análises realizadas em triplicata.

Todas as amostras foram analisadas no mesmo dia. Os resultados estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Repetitividade, expressa pelo coeficiente de variação (CV) para as várias concentrações e amostras de água da lagoa analisadas no teste de recuperação.

Analito	Coeficiente de variação (%)
SUL	2,65
TBR	4,22

Para cálculo da precisão intermediária foram analisados um conjunto de matrizes brancas fortificadas em três níveis de concentração, iguais aos do teste de recuperação, sendo todas as análises realizadas em triplicata. Todas as amostras foram analisadas no mesmo dia. As amostras foram semelhantes e analisadas em cinco dias diferentes. Os resultados estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Precisão intermediária, expresso pelo coeficiente de variação (CV) para as várias concentrações e amostras de água da lagoa analisadas no teste de recuperação aparente.

Concentração (mg L⁻¹)	SUL	TBR
	C.V. (%)	C.V. (%)
10,0	10,9	12,4
14,0	4,88	7,32
20,0	5,32	9,78

Segundo RIBANI(2004), são aceitáveis valores de coeficiente de variação abaixo de 20%. Tanto a repetitividade como a precisão intermediária do método apresentaram valores de coeficiente de variação muito abaixo de 20 %. Isso permite afirmar que a metodologia desenvolvida apresenta boa precisão.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi realizado e validado, com sucesso uma metodologia para análise simultânea dos analitos sulfentrazone (SUL) e tebuthirom (TBR), em solução de KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte, tendo como matrizes a água tipo I e água da lagoa da UFV, uma metodologia eletroanalítica utilizando a técnica DPV e eletrodo de pasta de carbono grafite/óleo mineral (75:25 % m/m)

A superfície de carbono do CPE se mostrou sensível à oxidação dos agroquímicos estudados, com presença de um pico de corrente anódica irreversível para cada analito, o primeiro próximo ao potencial $+0,925 \text{ V}$ para sulfentrazone, enquanto para o tebuthirom próximo ao potencial de $+1,011 \text{ V}$ utilizando eletrodo de referência Ag|AgCl $\text{KCl}_{\text{sat}} 3,0 \text{ mol L}^{-1}$. A oxidação tanto de SUL como de TBR ocorre, provavelmente, com a transferência de um elétron sendo o transporte de massa do analito presente na solução até a superfície eletródica controlado por difusão.

O método voltamétrico desenvolvido apresentou seletividade, precisão e exatidão para a análise dos agroquímicos na matriz de água da lagoa da UFV bem como se obteve uma relação linear satisfatória entre as concentrações de SUL e TBR e a intensidade de corrente I_p . Além disso, a possibilidade de análise *in loco*, torna o método desenvolvido uma atrativa ferramenta de trabalho, uma vez que a análise direta é viável e de baixo custo instrumental e experimental.

6 Propostas futuras

Considerando a necessidade do desenvolvimento de metodologias de análise cada vez mais robustas, seletivas e sensíveis, observam-se ainda outras possibilidades para a análise eletroquímica simultânea de sulfentrazone e tebutiuron. Dessa forma, várias condições de análise podem ser modificadas de modo a aprimorar a metodologia desenvolvida, como por exemplo, a utilização de outros eletrodos de trabalho, como o de diamante dopado com boro, o de ouro e o de carbono vítreo, com ou sem modificação e até mesmo, o eletrodo de pasta de carbono pode ser utilizado, testando diferentes modificadores. Tais alterações poderão viabilizar a utilização da metodologia em diferentes matrizes e ainda, melhorar a sua sensibilidade, com o objetivo de aproximá-la dos resultados obtidos em análises por cromatografia gasosa e líquida de alta eficiência.

7 REFERÊNCIAS

- ADAMS, R. N. **Anal. Chem.** 1958, 30, 1576.
- AGOSTINHO, S M; VILLAMIL, R F; AGOSTINHO NETO, A; ARANHA, H. O eletrólito de suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, v.27, n.5, p.813-817, 2004.
- ALEIXO, L. M.; **Voltametria: conceitos e técnicas**. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. 40 p. [on-line]. Disponível em: www.chemkeys.com. Acessado em: 25/09/2007.
- ALEIXO, HERBERT. **Desenvolvimento de método eletroquímico para análise voltamétrica de tetradifona em eletrodo de carbono vítreo**. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 154p. 2012
- ALMEIDA, A. M.; ALEIXO, L. M.; ANDRADE, J. C.; COSCIONE, A. R.; **Determinação direta de molibdênio em comprimidos polivitamínicos por voltametria em meio aquoso**. *Química Nova*. V. 29. Nº 1, 2006.
- ALVES, P. L. C. A.; JUNIOR, J. M.; FERRAUDO, A. S. Soil attributes and the efficiency of sulfentrazone on control of purple nustedge (*Cyperus rotundus* L.). **Scientia Agricola**, v. 61, n. 3, p. 319-325, 2004.
- ANDEF-**Associação Nacional de Defesa Vegetal**. Disponível em: <http://www.undef.com.br>, acessado em 29/04/2013.
- ANVISA-**Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Resolução - RE nº 899 de 29 de Maio de 2003. Acesso em 23 de Agosto de 2013, disponível em www.anvisa.gov.br
- ANVISA-**Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Acesso em 06 de Maio de 2013, disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home/agrotoxicotoxicologia>
- BARBOSA, C. F. et al. Sistema de gestão de recursos hídricos através de Sistema de Gestão Ambiental (SGA) em Áreas de Proteção Ambiental Municipal (APA ou APAM). Campinas: UNICAMP/Instituto de Geociências – IG, 2003. 39 p. Trabalho de Graduação
- BARD, A J; FAULKNER, L R. **Electrochemical Methods. Fundamentals and Applicatons**. 2 ed. Nova York: John Wiley & Sons, 2001.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and aplicatons**. 2 ed.: Wiley, 2004. P. 236.

BELO, A F; SANTOS, E A; SANTOS, J B; FERREIRA, L R; SILVA, A A; CECON, P R ; SILVA, L L. **Fitorremediação de solo adubado com composto orgânico e contaminado com trifloxysulfuron-sodium**. *Planta Daninha*, Viçosa-MG, v. 25, n.2, p. 251-258, 2007

Bicalho, S. T.; Langenbach, T.; Rodrigues, R. R.; Correia, F. V.; Matallo, M. B.; Luchini, L. C.; *Geoderma*, **2010**, 158, 392.

BOKROS, J. C. **Carbon**, 15, p. 355, 1977.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria MS nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Brasília, DF: Ministério da Saúde, 2005. (Série E, Legislação em Saúde).

_____. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Diário Oficial da União. Poder Executivo. Brasília, DF: Congresso Nacional, 1989.

BRETT, A M; BRETT, C M. **Electrochemistry - Principles, Methods, and Applications**. Nova York: Oxford University Press, 1993.

BRONDI, S. H. G. LANÇAS, F. M.. **Development and Validation of a Multi-Residue Analytical Methodology to Determine the Presence of Selected Pesticides in Water Through Liquid Chromatography**. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 16, No. 3B, 650-653, 2005.

BUFFLE, J.; WAEBER, M. L. T. **Voltammetric environmental trace-metal analysis and separation: from laboratory to in situ measurements**. *Trends in Analytical Chemistry*, 2005, 24, 171-191.

CARBONARI, C A; VELINI, E D; GOMES, G L G C; TAKAHASHI, E N; ARALDI, R. **Seletividade e absorção radicular do sulfentrazone em clones de eucalipto**. *Planta Daninha*, Viçosa-MG, v. 30, n. 1, p. 147-153, 2012.

CARVALHO, JOSÉ RICARDO. **Otimização da metodologia de determinação de molibdênio em solos e plantas por voltametria de onda quadrada com**

redissolução catódica adsortiva. Dissertação. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 103p. 2008.

CAUX, P.-Y. K. (1997). **Canadian Water Quality Guidelines for Tebuthiuron.** Environ Toxicol Water Qual , 61 -95.

CATRINCK, M. N., OKUMURA, L. L, SILVA, A. A., SACZK, A. A., OLIVEIRA, M. F. **New and sensitive electroquantification of sulfentrazone in soil by differential-pulse voltammetry.** Journal of the Brazilian Chemical Society Vol. 26, No. 9, 1751-1759, 2015.

CHEN, A W. **ELISA and liquid chromatography/mass spectrometry/mass spectrometry methods for sulfentrazone and its acid metabolite in groundwater samples.** ACS Symposium Series, v.45, p.295-303, 2005.

CODOGNOTO, L.; ZUIN, V. G.; DE SOUZA, D.; YARIWAKE, J. H.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. **Microchemical Journal**, 77, p. 177, 2004.

CONCEIÇÃO, CLEONE DAS DORES CAMPOS. **Construção e aplicação analítica de eletrodos de pasta de carbono modificada com ftalocianina de cobalto para determinação de analitos de interesse.** Tese (Doutorado). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos: UFSCar, 2004. 196p.

CUNHA, ROSELAINÉ CALZAVARA DA. **Otimização de determinação de boro empregando voltametria de pulso diferencial.** Dissertação. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 78p. 2010.

DE ASSIS, A. P., OKUMURA, L. L, SILVA, A. A., SACZK, A. A., OLIVEIRA, M. F. **New Voltammetry-Based Technique for the Determination of Tebuthiuron in Crystal and Brown Sugar Samples.** Journal of the Brazilian Chemical Society Vol. 26, No. 1, 27-35, 2014.

DONNET, J. B.; BANSAL, R. C.; WANG, M. J. eds. Dekker: New York, 1993

ESPÍNDOLA, E. L. G. et al. **A bacia hidrográfica do rio Monjolinho: uma abordagem ecossistêmica e a visão interdisciplinar.** São Carlos: Rima, 2000. 188 p

FEI, J.; LUO, L.; HU, S.; GAO, Z. **Amperometric determination of ascorbic acid at electrodeposited redox polymer film modified gold electrode.** Electroanalysis, 16(4): 319, 2004.

FERREIRA, A. A. P. et al. **Eletrodo de pasta de carbono em minicavidade de contato sólido.** Ecl. Química, São Paulo, 36, 2011.

FMC Corp. **Technical bulletin of sulfentrazone**. Philadelphia, 6 p., 1995.

FIDÉLIS, MEILENE RIBEIRO. **Método voltamétrico para determinação simultânea de procimidona e tebutiuron em água**. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 50p. 2015

GALLI, A; SOUZA, D D; GARBELLINI, G S; COUTINHO, C F; MAZO, L H; AVACA, L A. **Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos**. Química Nova, v.29, n.1, p.105-112, 2006.

GARRIDO, E M; DELERUE-MATOS, C; LIMA, J L; BRETT, A M **Electrochemical Methods in Pesticides Control**. Analytical letters, v.37, p.1755–1791, 2004.

HAMAMOTO, O.; AKAHORI, Y.; GOTO, S.; KATO, Y.; ISHII, M.; **Electrochemistry** 2004, 72, 322.

HANCE, R. **Polarography of herbicides - a preliminary survey**, Pestic. Sci v.112, n.1, 1970.

HELLER, L. et al. **Terceira edição do guias da Organização mundial da Saúde: que impacto esperar na Portaria nº 518/2004?** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23, 2005, Campo Grande, MS. Anais... Rio de Janeiro: ABES, 2005. (CD-ROM).

HENZE, G. **Introduction to Polarography and Voltammetry**. Metrohm Ltd. 60 p., Suíça, 2003.

HU, H.; KIM, N.K. **Drinking-water pollution and human health**. In: CHIVIAN, E. et al. (Ed.). Critical condition: human health and the environment. 2. Ed. EUA: MIT Press, 1994. p. 31-45.

HUBER, A., BACH, M. & FREDE, H.G. 2000. **Pollution of surface waters with pesticides in Germany: modeling non-point source inputs**. Agric, Ecos. Environ. 80(3):191-204

ICH-**International Conference on Harmonisation**; Validation of Analytical Procedures: Methodology, Q2B, 1996.

INMETRO-**Instituto Nacional de Metrologia**, Normalização e Qualidade. Orientação sobre validação de métodos analíticos - DOQ-CGCRE-008 / Revisão 03, 2010.

IUPAC-**International Union of Pure Applied Chemistry**. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-II. Spectrochimica Acta, partB , n. 33, p.241-245, 1978.

KOUNAVES, S. P. Voltammetric techniques. In: SETTLE, F. A. (Ed.). **Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry**. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1997. P. 719-120.

LEE, P W. **Handbook of Residue Analytical Methods for Agrochemicals**, Volumes 1-2. John Wiley & Sons. p.564 – 577, 2003. Versão online disponível em:

http://www.knovel.com/web/portal/browse/display? EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=951&VerticalID=0

LOURENÇÃO, B. C. **Determinação voltamétrica simultânea de paracetamol e cafeína e de ácido ascórbico e cafeína em formulações farmacêuticas empregando um eletrodo de diamante dopado com boro**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. 140 p. São Carlos, 2009.

LUCCHESI, G. **Agrotóxicos - construção da legislação**. Consultoria Legislativa, 11p, 2005.

McCREERY, R. L. **Em Electroanalytical Chemistry**; Bard, A. J., ed.; Dekker: New York, Vol. 17, 1991, pp. 221-374.

MAFTALE, T. J.; NYOKONG, T.; **Electrocatalytic oxidation of cysteine by molybdenum (V) phthalocyanine complexes**. *J. Electroanal. Chem.*, v.408, p.213., 1996.

MALEKI, H.; COJOCARU, C. D.; BRETT, C. M. A.; JENKINS, G. M.; SELMAN, J. R. **Changes in the electrochemical behavior of polymeric carbon induced by heattreatment and doping with lithium ions**. *J. Electroch. Soc.*, New Jersey, v. 145, n. 3, p. 721, 1998

MAPA-Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual de garantia da qualidade analítica**. Brasília, 2011.

MARTINEZ, C O; SILVA C M M S; FAY, E F; MAIA, A H N; ABAKERLIA, R B; DURRANT, L R. Degradation of the herbicide sulfentrazone in a Brazilian Typic Hapludox soil. **Soil Biology & Biochemistry**, v.40, n.4, p.879–886, 2008.

MARTINEZ, C O; SILVA, C M M S; FAY, E F; ABAKERLI, R B; MAIA, A H N; DURRANT, L R. **Microbial degradation of sulfentrazone in a brazilian rhodic hapludox soil**. *Brazilian Journal of Microbiology*, v.41, p.209-217, 2010.

MATÍNEZ, R.; RAMÍREZ, M. T. & GONZÁLEZ, I. **Voltammetric characterization of carbono paste electrodes with a nonconducting blinder. Part I: Evidence of the influence of electroactive species**

dissolution into the paste on the voltammetric response. *Electroanalysis*, 10: 336, 1998.

MOORE, R. R.; BANKS, C. E.; COMPTON, R. G.; **Analyst** 2004, 129, 755.

NIMMO, D.R. 1985. **Pesticides. In Fundamentals of aquatic toxicology: methods and applications.** (G.M. Rand & S.R. Petrocelli, eds.). Hemisphere, New York, p. 335-373

NIR, S; ZADAKA-AMIR, D; KARTAGINER, A; GONEN, Y; **Simulation of adsorption and flow of pollutants in a column filter: Application to micelle–montmorillonite mixtures with sand.** *Applied Clay Science*, v.67–68, p. 134–140, 2012.

OLIVEIRA, M F; BRIGHENTI, A M. Comportamento dos agroquímicos no ambiente. In: OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J; INOUE, M. H. **Biologia e manejo de plantas daninhas.** Curitiba-PR: Ompix, p.263-304, 2011.

PACHECO, W F. **Desenvolvimento e comparação de métodos voltamétricos para a determinação de ciclofenil e primaquina em medicamentos e em urina.** Dissertação (mestrado em química), 111p. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro, 2004. Fazer igual da meilene

PACHECO,W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. **Voltamétricas: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos.** *Revista. Virtual Química.* ,Vol 5, No. 4, p 516-537, 2013.

PETIT, C.; GONZÁLEZ-CORTÉS, A. & KAUFFMANN, J. M. **On the oring of the diferences between stearic-acid-modified carbono paste elestode performances after exposure to surfactant and brain tissues.** *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 41: 101, 1996.

PRIMEL, E.G., ZANELLA, R., KURZ, M.H.S., GONÇALVES, F.F., MACHADO, S.O. & MARCHEZAN, E. 2005. **Poluição das águas por agroquímicos utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento.** *Quím. Nova.* 28(4):605-609.

PROCÓPIO, S O; PIRES, F R; SANTOS, J B; SILVA, A A. **Fitorremediação de solos com resíduos de agroquímicos.** EMBRAPA, Aracajú, documentos 156, ed. 1, 2009.

RAYMUNDO, M. S. **Avaliação da quantificação de nitritos e antioxidantes em alimentos por técnicas voltamétricas.** Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC. 2007.

RHEINHEIMER, D.S.; GONÇALVES, C.S.; PELLEGRINI, J.B.R. Impacto das atividades agropecuárias na qualidade da água. *Ciência & Ambiente*, Santa Maria, v.27, n.2, p.85-96, 2003

RIBANI, M; BOTTOLI, C B G; COLLINS, C H; JARDINS, I C S F; MELO, L F C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforético. **Química Nova**, v.27, n.5, p.771-780, 2004.

RICHARDSON, M. Pesticides – friend or foe?. **Water Science and Technology**, v.37, n.8, p.19-25, 1998.

RILEY, T.; WATSON, A. **Polarographic and other Voltammetric Methods**, John Wiley & Sons, 1987, London.

RODRIGUES, B. N., & ALMEIDA, F. S. (2005). Guia de agroquímicos (Vol. 5). Londrina.

SANTOS, E.A., CORREIA, N.M., SILVA, J.R.M., VELINI, E.D., PASSOS, A.B.R.J., DURIGAN, J.C. **Herbicide detection in groundwater in Córrego Rico-SP watershed.** *Planta Daninha*, Viçosa-MG, v. 33, n. 1, p. 147-155, 2015

SHANER, D L. Field dissipation of sulfentrazone and pendimethalin in colorado. **Weed Technology**, v.26, n.4, p.633–637, 2012.

SILVA, A. A.; SILVA, J F. **Tópicos em manejo de plantas daninhas.** Viçosa, Ed UFV, 2007.

SIMÕES, F R; VAZ, C M P. **Determinação eletroanalítica do pesticida paration metílico em eletrodo de carbono vítreo.** Embrapa Instrumentação Agropecuária. Documentos 26, São Carlos-SP. p.1–14, 2006.

SINDAG–**Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola.** Acessado em: 29 de Abril de 2013, Disponível em: http://www.sindag.com.br/conexao/anteriores/conexao_n32.pdf

SKOOG, D. A., WEST, D. M. & HOLLER, J. F. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 6th ed., Saunders College Publishing, Philadelphia, 1992.

SKOOG, D A; WEST, D M; HOLLER, F J; CROUCH, S R. **Fundamentos de Química Analítica.** 8ª ed. São Paulo: THOMSON, 2006.

SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A.; Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. *Química Nova*, V. 26, n. 1, 2003.

SVANCARA, I. & VYTRAS, K. **Preparation and properties of carbon paste electrodes.** Chem. Listy, 88: 138, 1994.

SVANCARA, I.; HVÍZDALOVÁ, M., VYTRAS, K.; KALCHER, K. & NOVOTNY, R. **A microscopic study on carbon paste electrodes.** Electroanalysis, 8: 61, 1996.

SVANCARA, I.; VYTRAS, K.; KALCHER, K., WALCARIUS, A.; WANG, J. **Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers, and Notes: A Review** on the Occasion of the 50-Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry and Electroanalysis. Electroanalysis, v. 21, No. 1, p. 7 – 28, 2009.

SWARTZ, M; KRULL, I. **Analytical Method Development.** Nova York, 1997.

TUNDISI, J. G. Água no século XXI: enfrentando a escassez. São Carlos: Rima, 2003. 247p

TOFOLI, G. (2004). **Deposição e lixiviação do herbicida tebuthiuron em palha de cana-deaçúcar.** Tese de doutorado , 55 p. Botucatu: Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

TOLEDO, R A. **Estudo eletroquímico e desenvolvimento de novas metodologias eletroanalíticas para determinação de antidepressivos tricíclicos e neurotransmissores.** Tese (doutorado em ciências), 172 f. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

ULAKHOVICH, N. A.; MEDYANTSEVA, E. P. & BUDNIKOV, G. K. **The carbon paste electrode as a sensor in voltammetric analysis.** Zh. Anal. Khim., 48: 980, 1993.

USLU, B.; OZKAN, S. A. **Solid Electrodes in electroanalytical chemistry: presente applications and prospects for high throughput screening of drug compounds.** Combinatorial Chemistry and High Throughput Screening, v. 10, p. 495, 2007.

VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S.; MACHADO, S. A. S.; MAZO, L. H.; MASSAROPI, M. R. C.; AVACA, L. A. **Agrotóxicos: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, 6, p. 55, 1996

WANG, J. **Analytical Electrochemistry.** 2 ed. New York: John Wiley e Sons, 2001.

WANG, J., CHEUNG, W. **UHPLC/ESI-MS/MS determination of 187 pesticides in wine.** *Journal of AOAC International.* 99.2 (March-April 2016): p539.

WANG, J., CHEUNG, W., CHOW, W. **Ultra-High performance liquid chromatography/electrospray ionization-tandem mass spectrometry determination of 151 pesticides in soybeans and pulses.** Journal of AOAC International. VOL 96, no. 5, 2013, p1114-1133.

WEBER, J. B. (1980). **Ionization of buthidazole, VEL3510, tebuthiuron, fluridone, metribuzin, and prometry.** *Weed Science* , 28 (5), 467-474.

WERLANG R C. **Interação herbicida ambiente no manejo integrado de plantas daninhas.** 2005. 113f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2005.

ZUMAN, P. **Role of Mercury electrodes in contemporary analytical chemistry.** *Electroanalysis*, 2000, 12, 1187-1194.

ANEXO I

Otimização das técnicas voltamétricas LSV e SWV para análise de uma solução de SUL e TBR 1 mmol L^{-1} em eletrólito de suporte KOH $0,10\text{ mol L}^{-1}$ utilizando eletrodo de pasta de carbono (75:25 / grafite: óleo mineral).

LSV

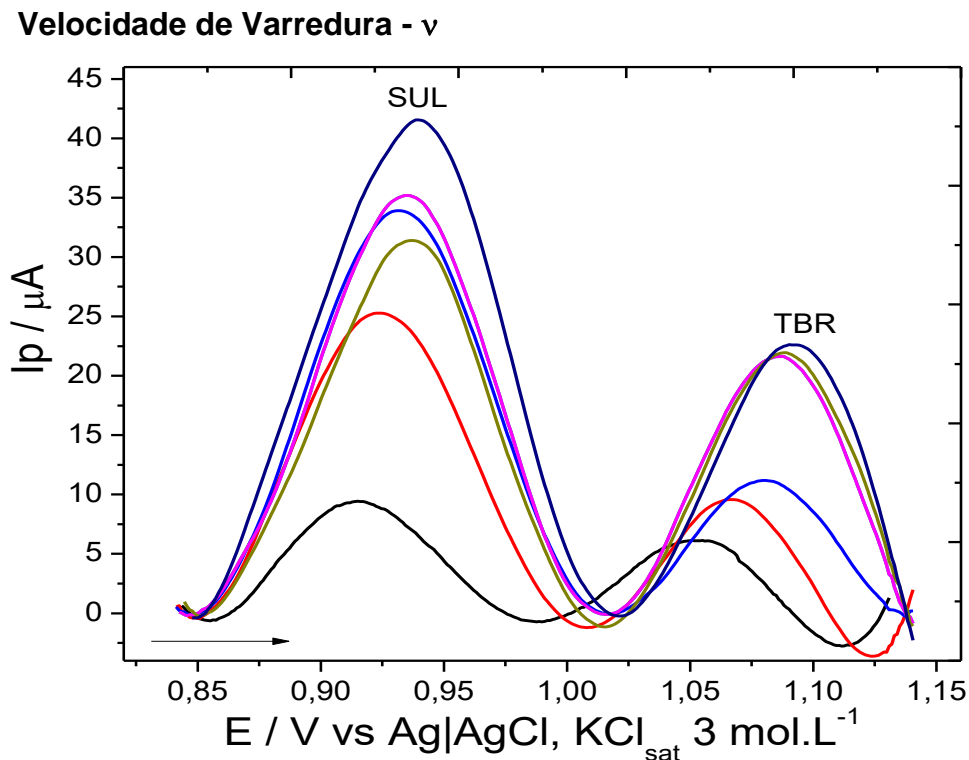


Figura 46. Voltamogramas referentes ao estudo da velocidade de Varredura, v , da técnica LSV na análise de uma solução de SUL e TBR $1,00\text{ mmol L}^{-1}$ em KOH $0,10\text{ mol L}^{-1}$ CPE grafite/óleo mineral (75:25) nos seguintes valores: 10 mV s^{-1} (—), 25 mV s^{-1} (—), 50 mV s^{-1} (—), 75 mV s^{-1} (—), 90 mV s^{-1} (—), 110 mV s^{-1} (—) e 135 mV s^{-1} . Condições experimentais: valor arbitrário: $I_v = 5\text{ mV}$.

Para definir o valor ótimo para o parâmetro estudado é necessário analisar os gráficos das Figuras 46 a 49.

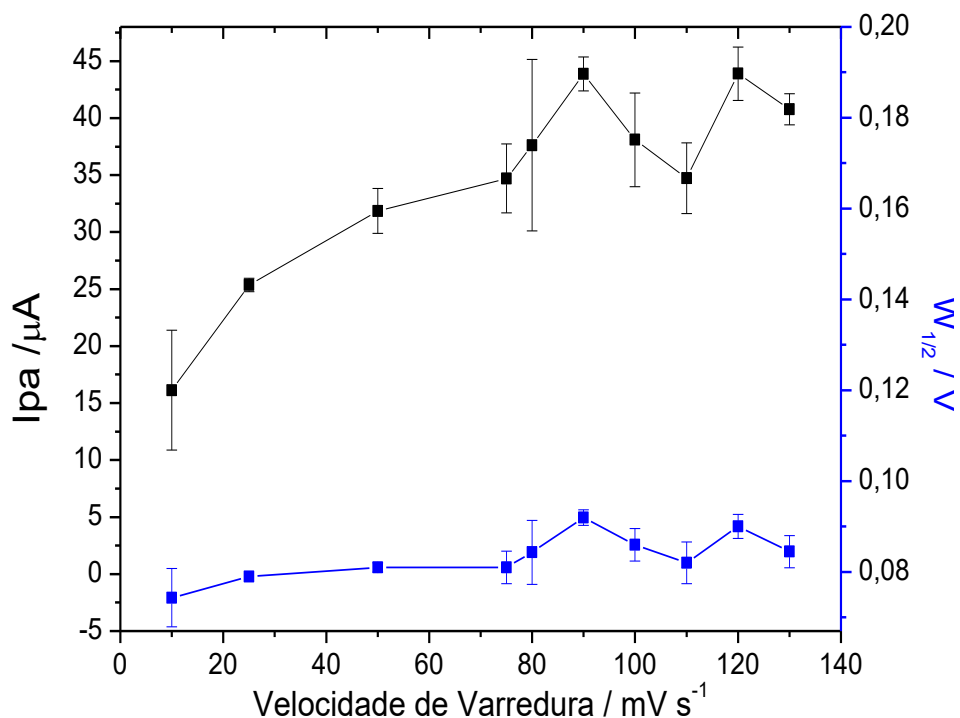


Figura 47. Gráfico das variáveis dependentes I_p (—) e $W_{1/2}$ (—) versus a variável independente v para o analito SUL na técnica LSV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: parâmetro arbitrário: $lv = 5$ mV.

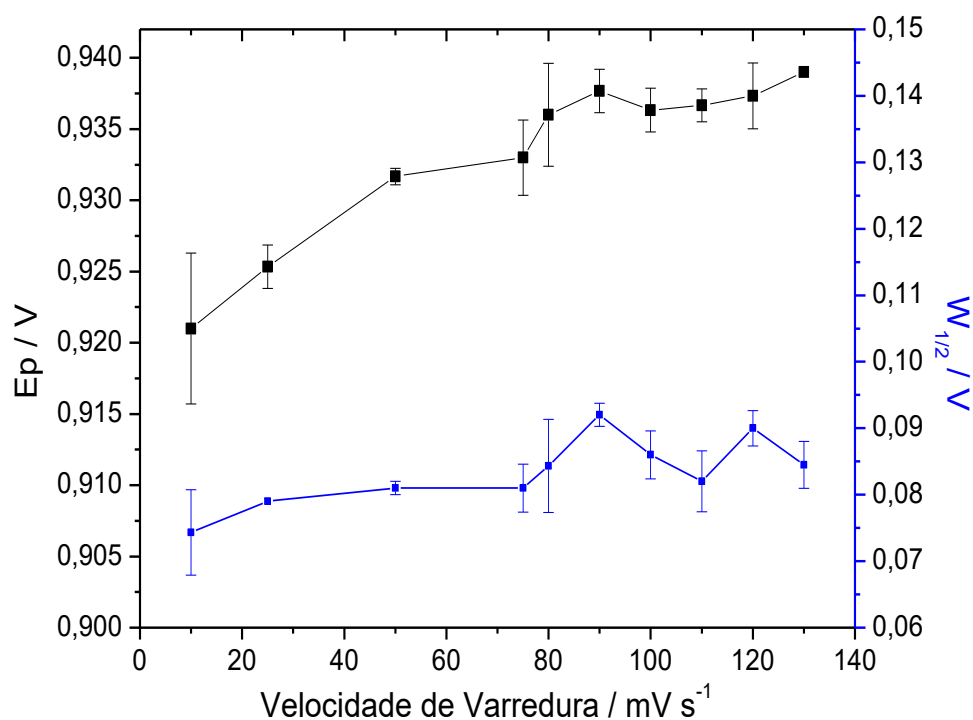


Figura 48. Gráfico das variáveis dependentes E_p (—) e $W_{1/2}$ (—) versus a variável independente v para o analito SUL na técnica LSV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: parâmetro arbitrário: $lv = 5$ ms.

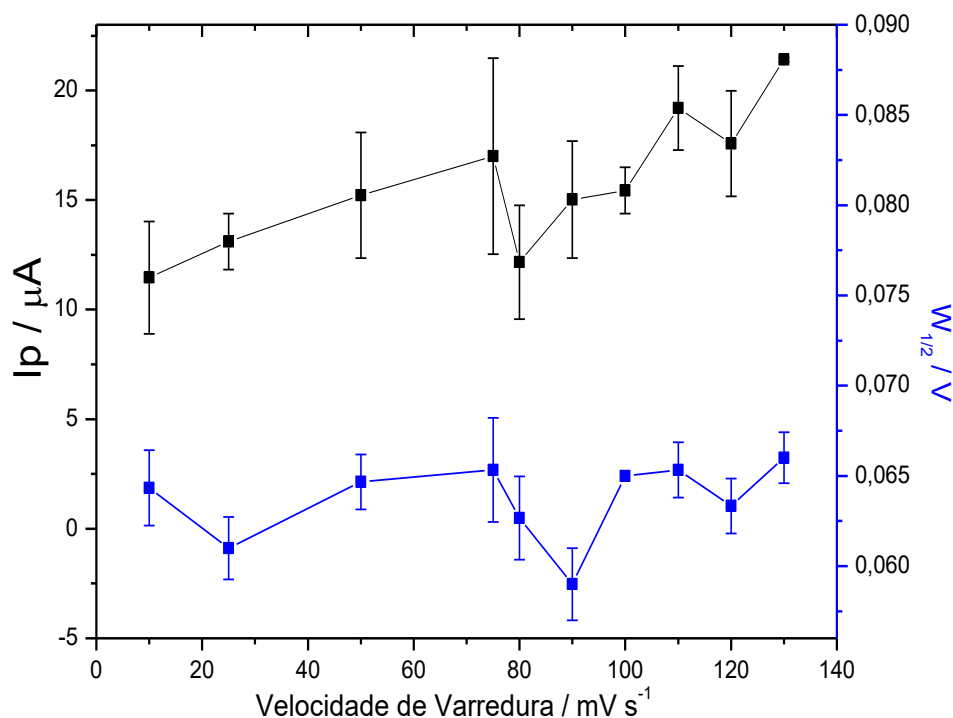


Figura 49. Gráfico das variáveis dependentes I_p (□) e $W_{1/2}$ (□) versus a variável independente v para o analito TBR na técnica LSV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: parâmetro arbitrário: $lv = 5$ mV.

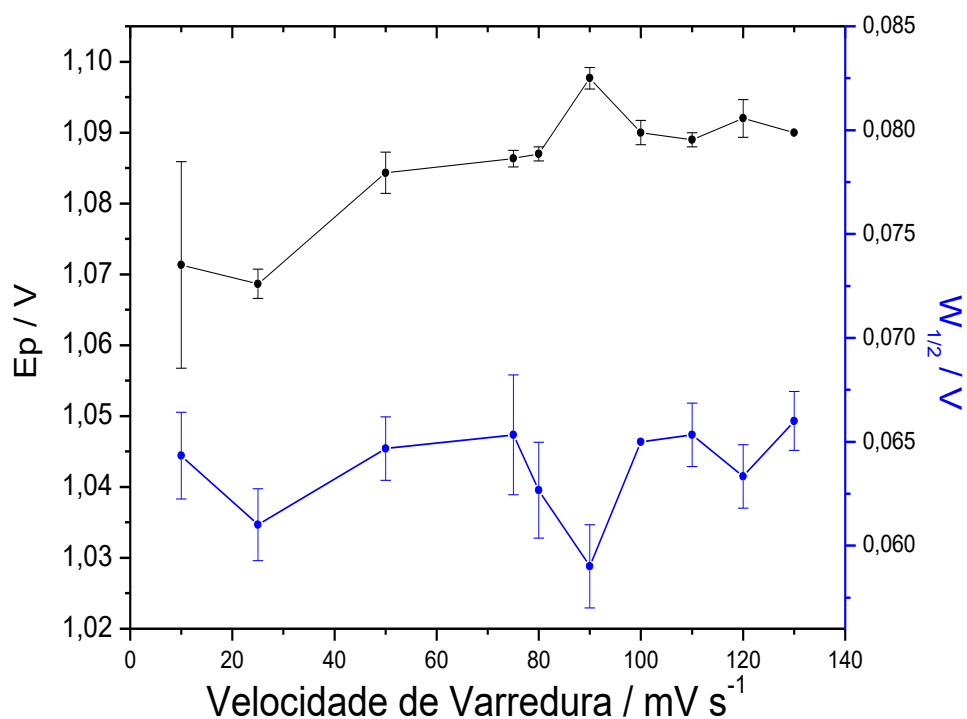


Figura 50. Gráfico das variáveis dependentes E_p (●) e $W_{1/2}$ (●) versus a variável independente v para o analito TBR na técnica LSV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: parâmetro arbitrário: $lv = 2$ mV.

Incremento de Varredura - Iv

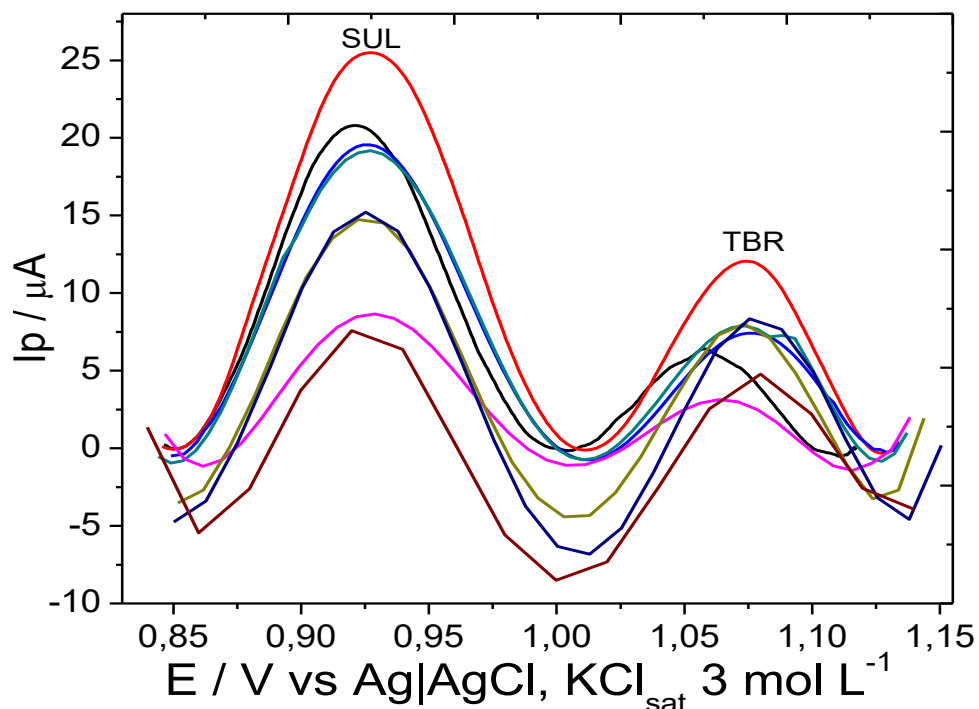


Figura 51. Voltamogramas referentes ao estudo da Incremento de varredura, I_v , da técnica LSV na análise de uma solução de SUL e TBR $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ CPE grafite/óleo mineral (75:25) nos seguintes valores: 0,5 mV(—), 1 mV(—), 2 mV(—), 5 mV(—), 7,5 mV(—), 10 mV(—), 12,5 mV(—) e 20 mV(—). Condições experimentais: parâmetro otimizado: Velocidade de varredura 135 mV s^{-1} .

Para definir o valor ótimo para o parâmetro estudado é necessário analisar os gráficos das Figuras 51 a 54.

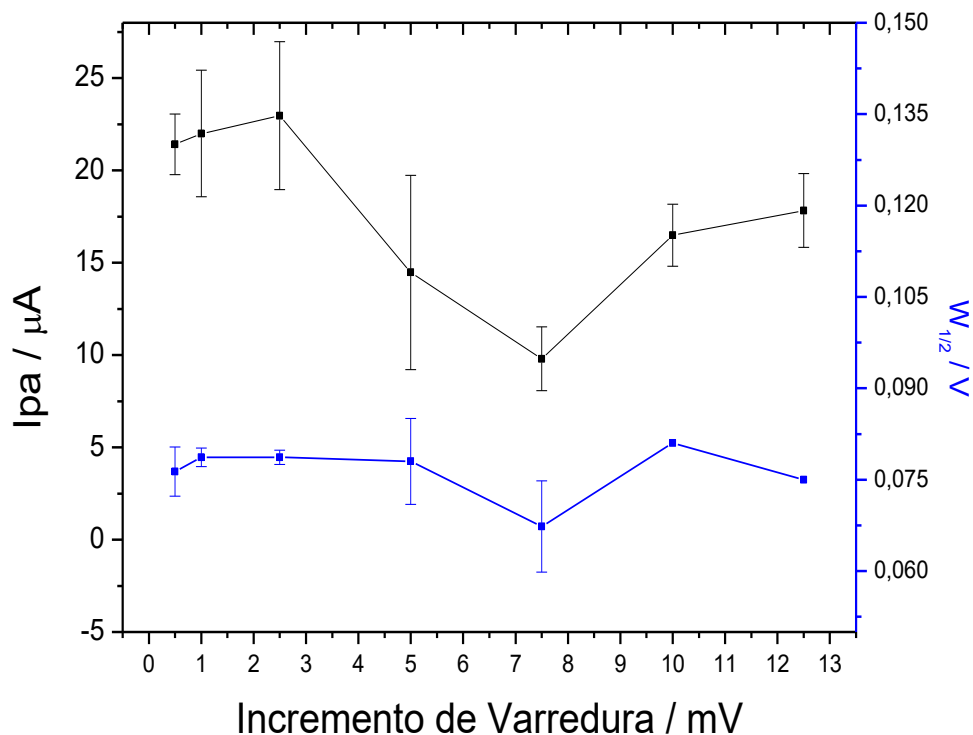


Figura 52. Gráfico das variáveis dependentes I_p (___) e $W_{1/2}$ (___) do analito SUL versus a variável independente I_v , para a técnica LSV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valor otimizado $\nu = 135 \text{ mV s}^{-1}$

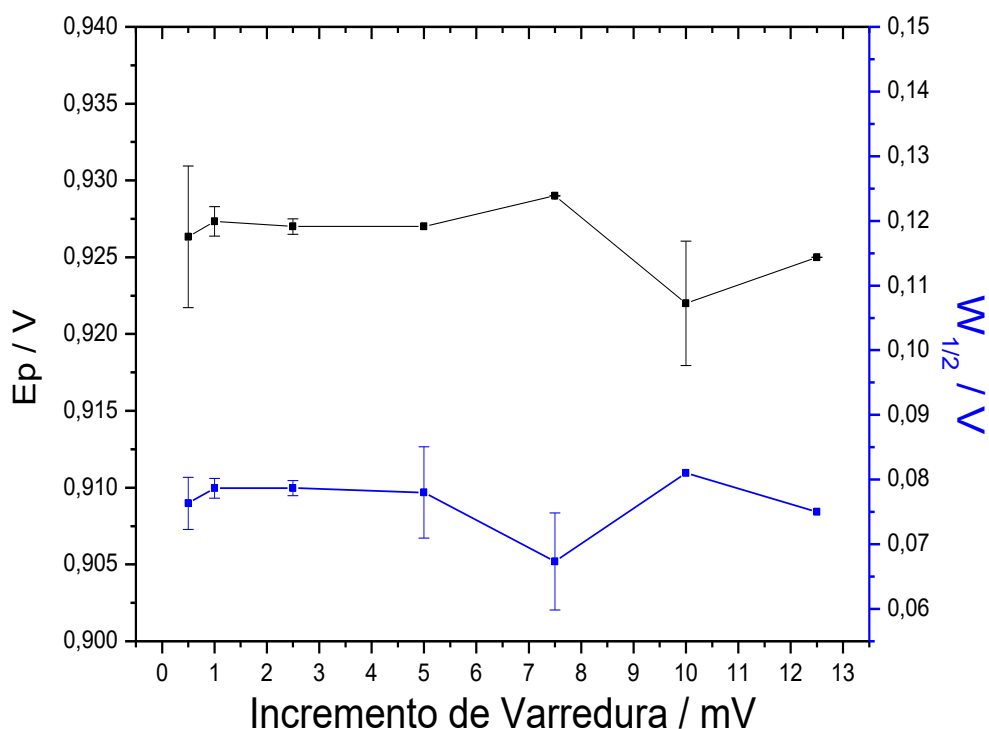


Figura 53. Gráfico das variáveis dependentes E_p (___) e $W_{1/2}$ (___) versus a variável independente I_v para o analito SUL na técnica LSV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valor otimizado $\nu = 135 \text{ mV s}^{-1}$.

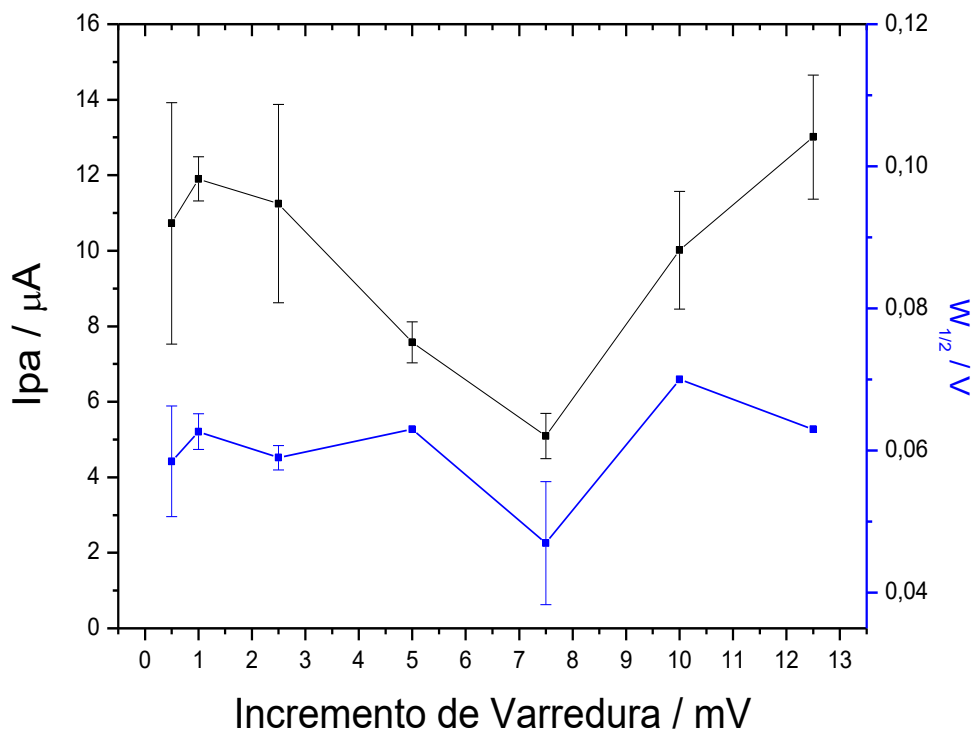


Figura 54. Gráfico das variáveis dependentes I_p (___) e $W_{1/2}$ (___) do analito TBR versus a variável independente Δv , para a técnica LSV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valores otimizado $\nu = 135\text{mV s}^{-1}$.

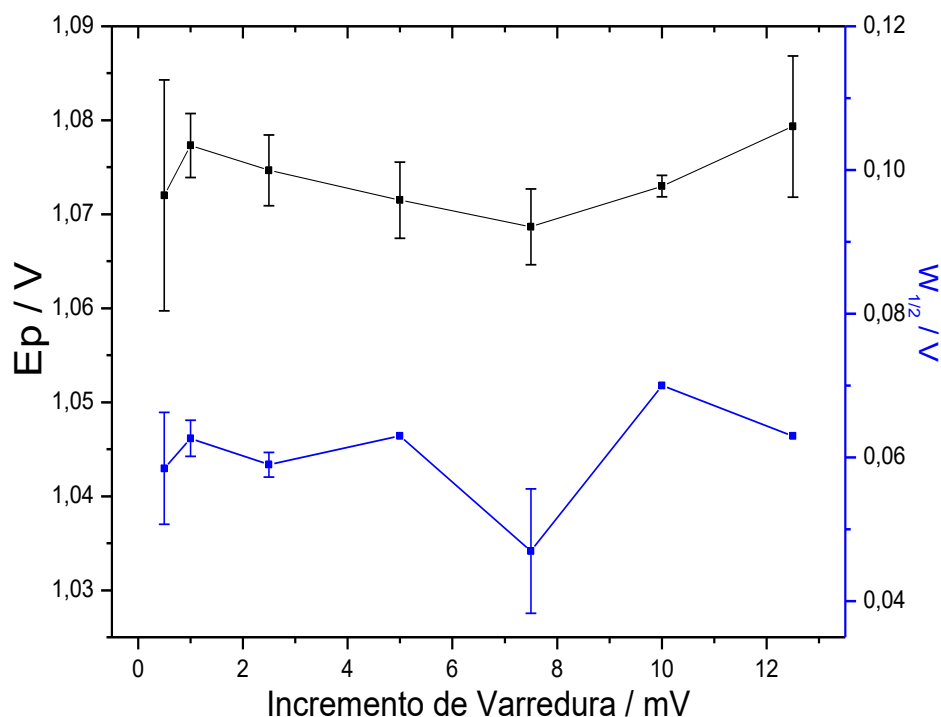


Figura 55. Gráfico das variáveis dependentes E_p (___) e $W_{1/2}$ (___) do analito TBR versus a variável independente Δv , para a técnica LSV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valor otimizado $\nu = 135\text{mV s}^{-1}$.

SWV

Amplitude de pulso - A_p

Nas Figura 55 estão representados os voltamogramas obtidos para a otimização do parâmetro amplitude de pulso, A_p .

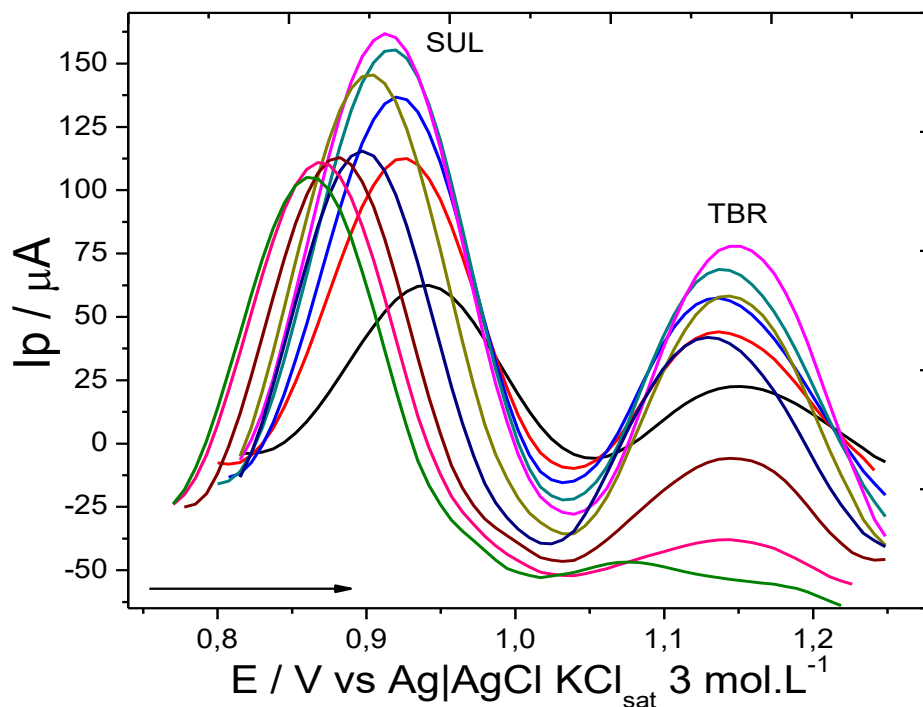


Figura 56. Voltamogramas referentes ao estudo da amplitude de pulso, A_p , da técnica SWV na análise de uma solução de SUL e TBR $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ CPE (75:25 / grafite:óleo mineral) nos seguintes valores: 10 mV(—), 20 mV(—), 30 mV(—), 40 mV(—), 50 mV(—), 60 mV(—), 70 mV(—), 80 mV(—), 90 mV(—) e 100 mV(—). Condições experimentais: valores arbitrários de $f = 100 \text{ Hz}$ e $lv = 7,5 \text{ mV}$.

Para definir o valor ótimo para o parâmetro estudado é necessário analisar os gráficos das Figuras 56 a 59.

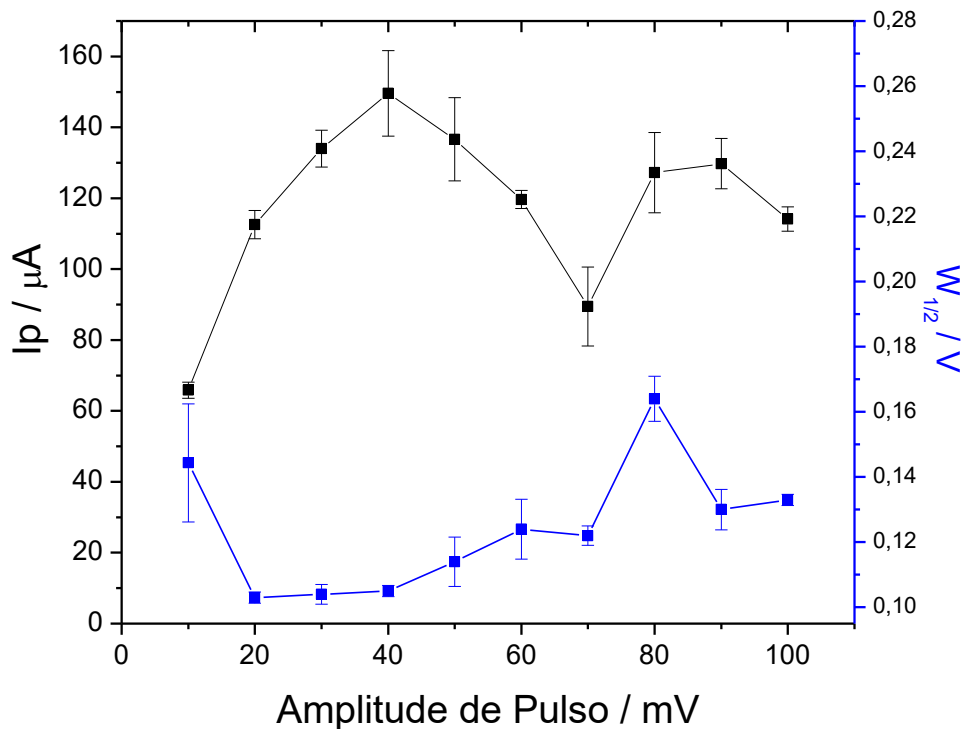


Figura 57. Gráfico das variáveis dependentes I_p (—) e $W_{1/2}$ (—) do analito SUL versus a variável independente A_p , para a técnica em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valores arbitrários de $f = 100$ Hz e $i_v = 7,5$ mV.

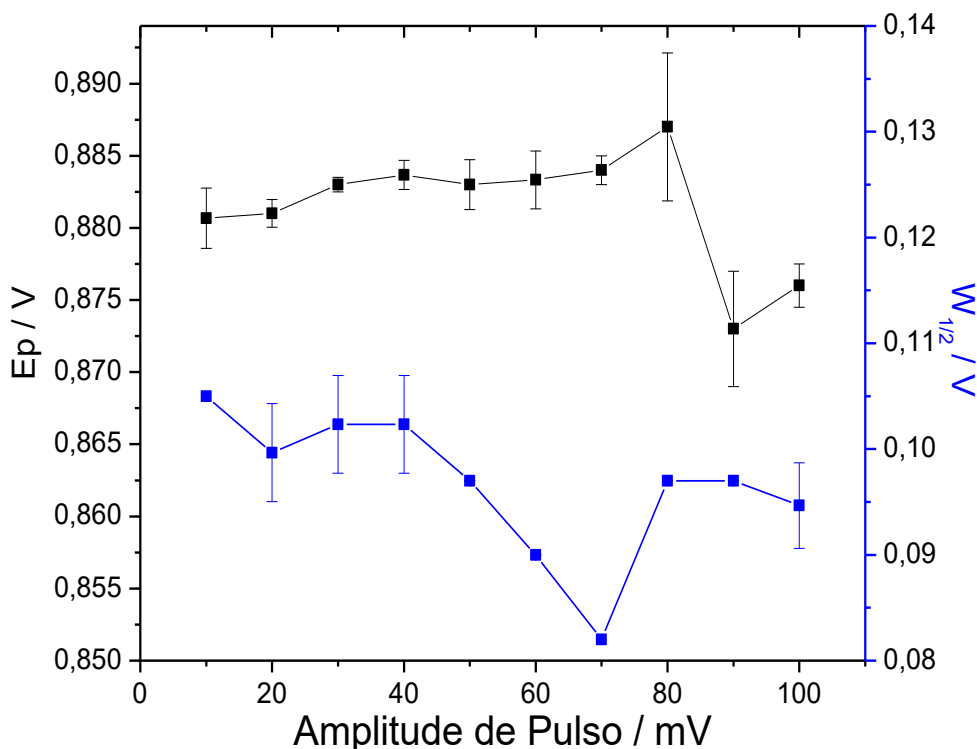


Figura 58. Gráfico das variáveis dependentes E_p (—) e $W_{1/2}$ (—) versus a variável independente A_p para o analito SUL na técnica SWV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valores arbitrários de $f = 10$ Hz $i_v = 7,5$ mV.

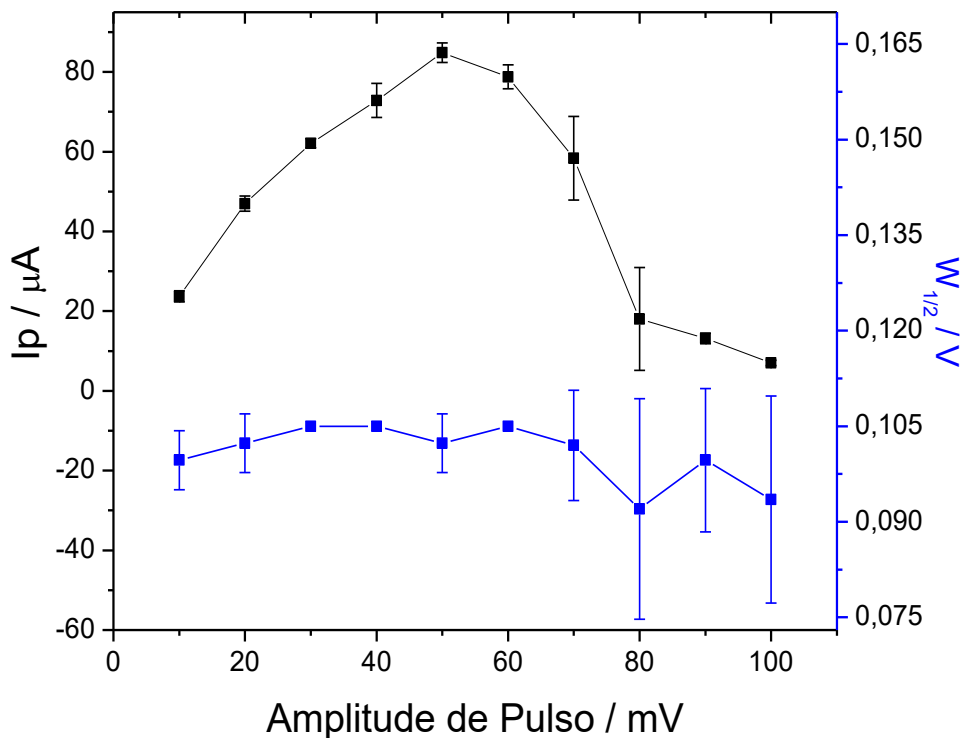


Figura 59. Gráfico das variáveis dependentes I_p (—) e $W_{1/2}$ (—) do analito TBR versus a variável independente A_p , para a técnica SWV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valores arbitrários de $f = 100$ Hz, $\nu = 7,5$ mV.

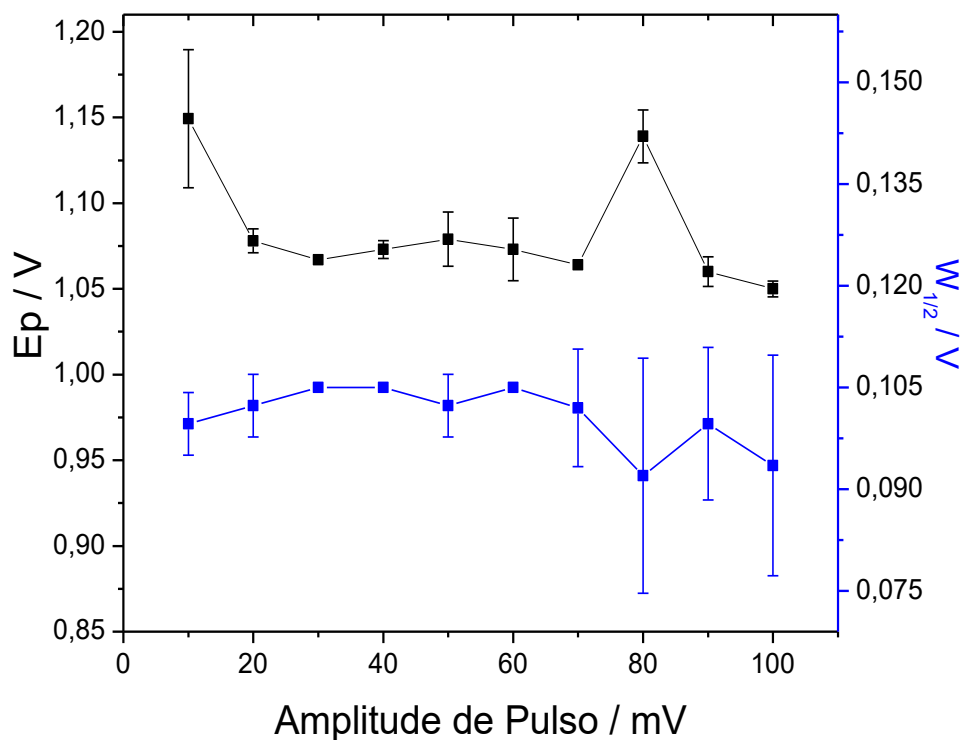


Figura 60. Gráfico das variáveis dependentes E_p (—) e $W_{1/2}$ (—) do analito TBR versus a variável independente A_p , para a técnica SWV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valores arbitrários de $f = 100$ Hz, $\nu = 7,5$ mV.

Frequência - f

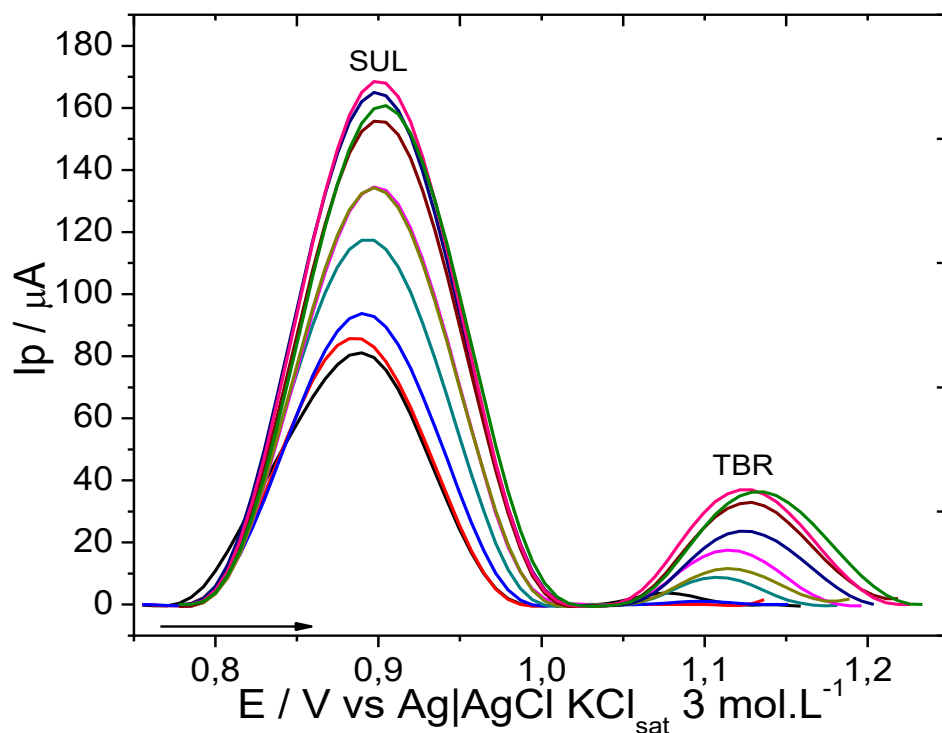


Figura 61. Voltamogramas referentes ao estudo da frequência, f , da técnica SWV na análise de uma solução de SUL e TBR $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ CPE grafite/óleo mineral (75:25) nos seguintes valores: 10 Hz(—), 20 Hz(—), 30 Hz(—), 40 Hz(—), 50 Hz(—), 60 Hz(—), 70 Hz(—), 80 Hz(—), 90 Hz(—) e 100 Hz(—). Condições experimentais: valores arbitrários, $v_s = 7,5 \text{ mV}$. Parâmetro ajustado $A_p = 50 \text{ mV}$.

Para definir o valor ótimo para o parâmetro estudado é necessário analisar os gráficos das Figuras 61 a 64.

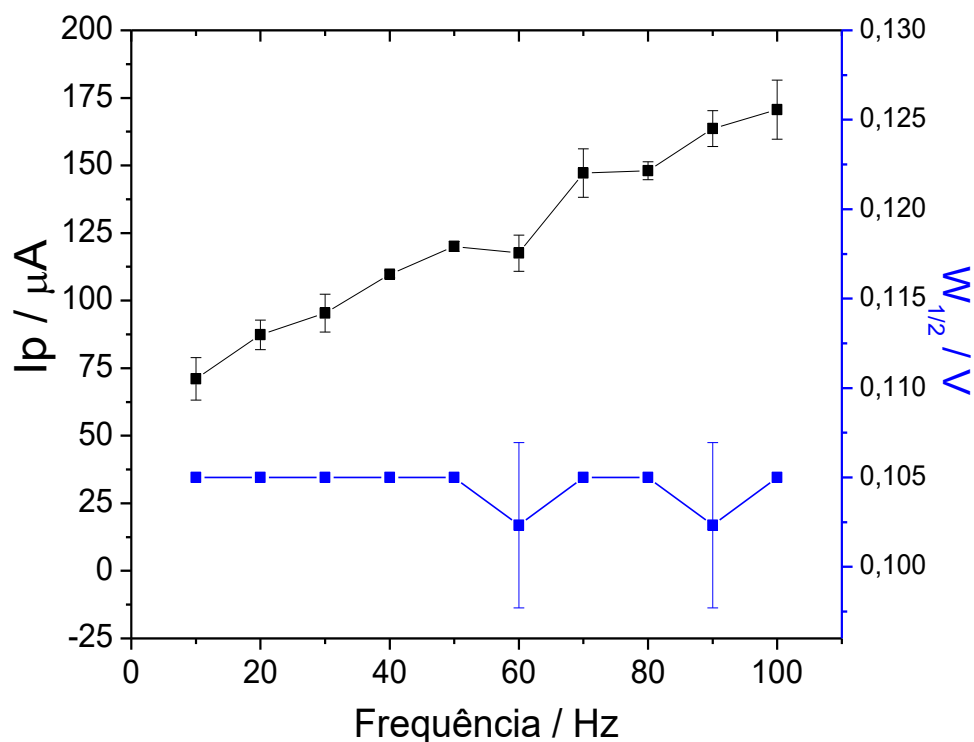


Figura 62. Gráfico das variáveis dependentes I_p (___) e $W_{1/2}$ (___) versus a variável independente f para o analito SUL na técnica SWV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valores arbitrários, $\nu = 7,5$ mV. Parâmetro otimizado: $A_p=50$ mV.

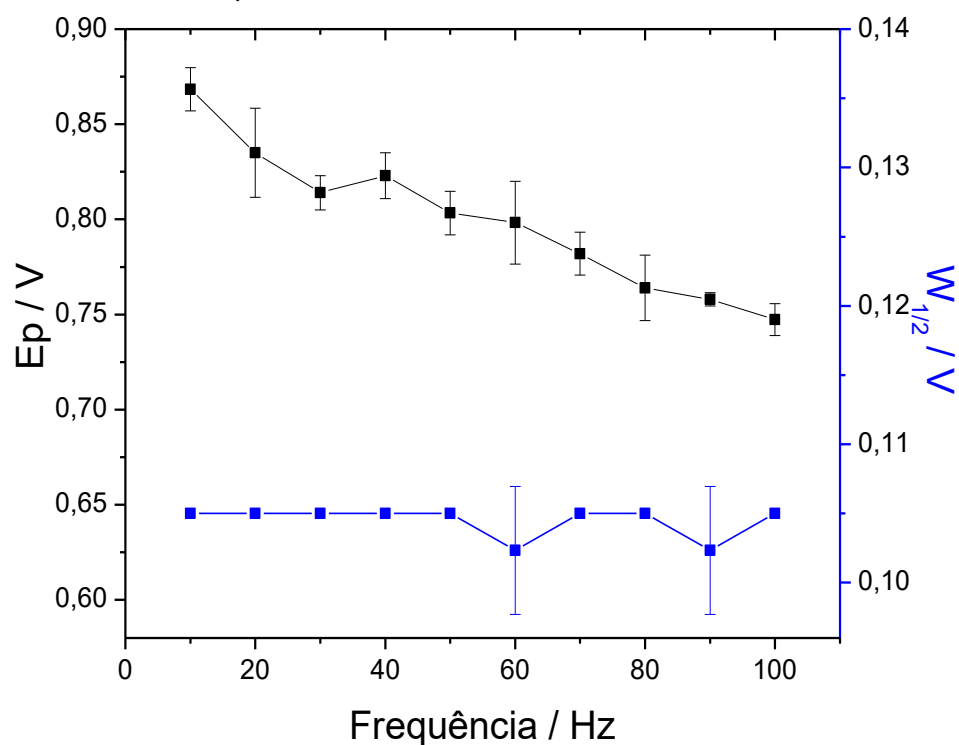


Figura 63. Gráfico das variáveis dependentes E_p (___) e $W_{1/2}$ (___) versus a variável independente f para o analito SUL na técnica SWV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valores arbitrários, $\nu = 7,5$ mV. Parâmetro otimizado: $A_p=50$ mV.

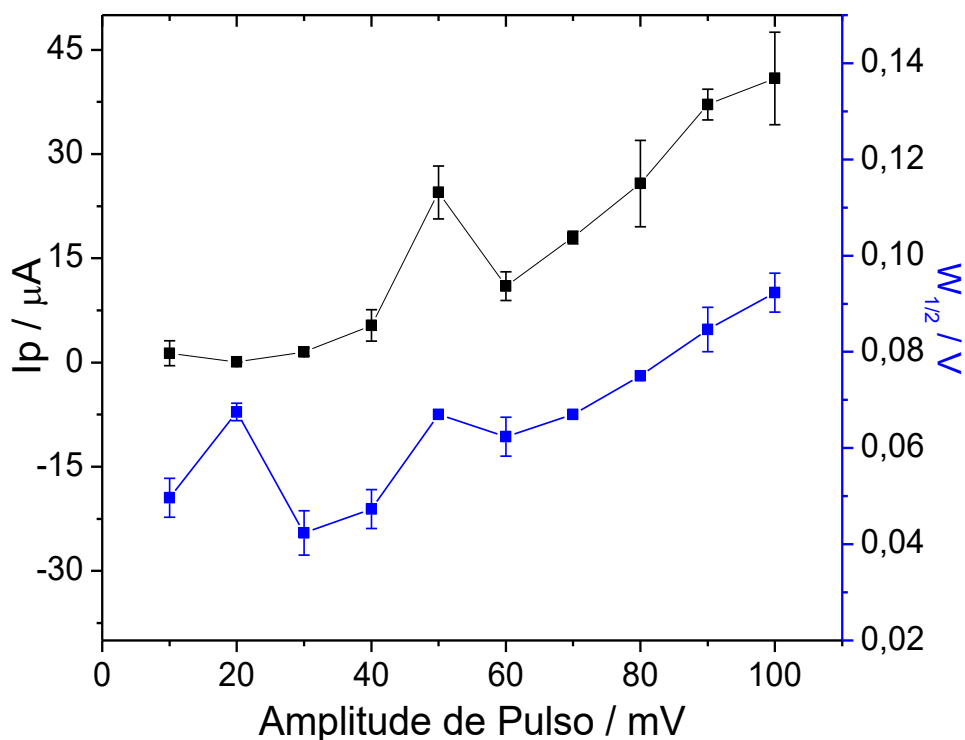


Figura 64. Gráfico das variáveis dependentes I_p (\blacksquare) e $W_{1/2}$ (\blacksquare) versus a variável independente f para o analito TBR na técnica SWV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: valores arbitrários, $i_v = 7,5$ mV. Parâmetro otimizado: $A_p=50$ mV.

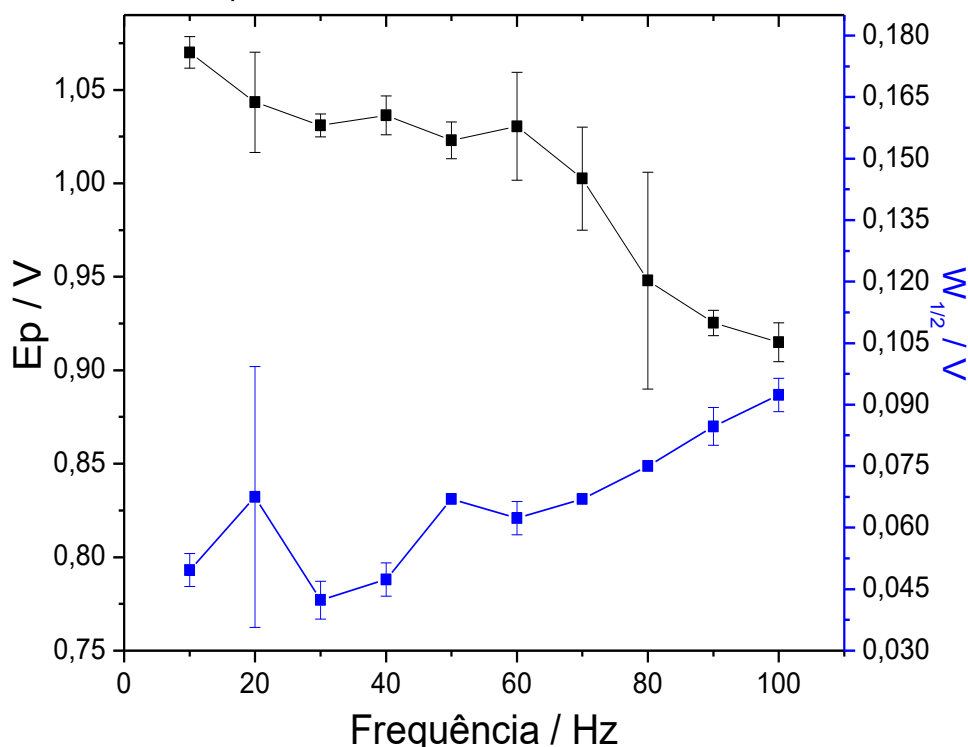


Figura 65. Gráfico das variáveis dependentes E_p (\blacksquare) e $W_{1/2}$ (\blacksquare) versus a variável independente ν para o analito TBR na técnica SWV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais valores arbitrários, $i_v = 7,5$ mV. Parâmetro otimizado: $A_p=50$ mV.

Incremento de Varredura - Iv

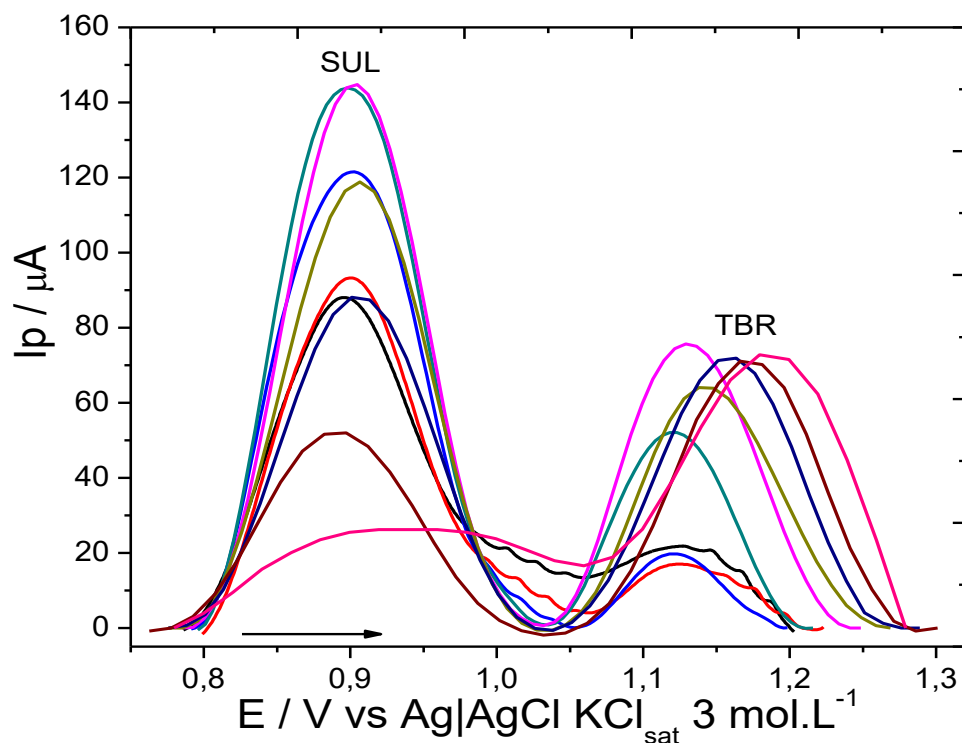


Figura 66. Voltamogramas referentes ao estudo do incremento de varredura, I_v , da técnica SWV na análise de uma solução de SUL e TBR $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ CPE grafite/óleo mineral (75:25) nos seguintes valores: $0,5 \text{ mV}$ (), 1 mV (), $2,5 \text{ mV}$ (), 5 mV (), $7,5 \text{ mV}$ (), 10 mV (), $12,5 \text{ mV}$ (), 15 mV (), 20 mV () . Condições experimentais: Parâmetros ajustados: $A_p = 50 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ Hz}$.

Para definir o valor ótimo para o parâmetro estudado é necessário analisar os gráficos das Figuras 66 a 69.

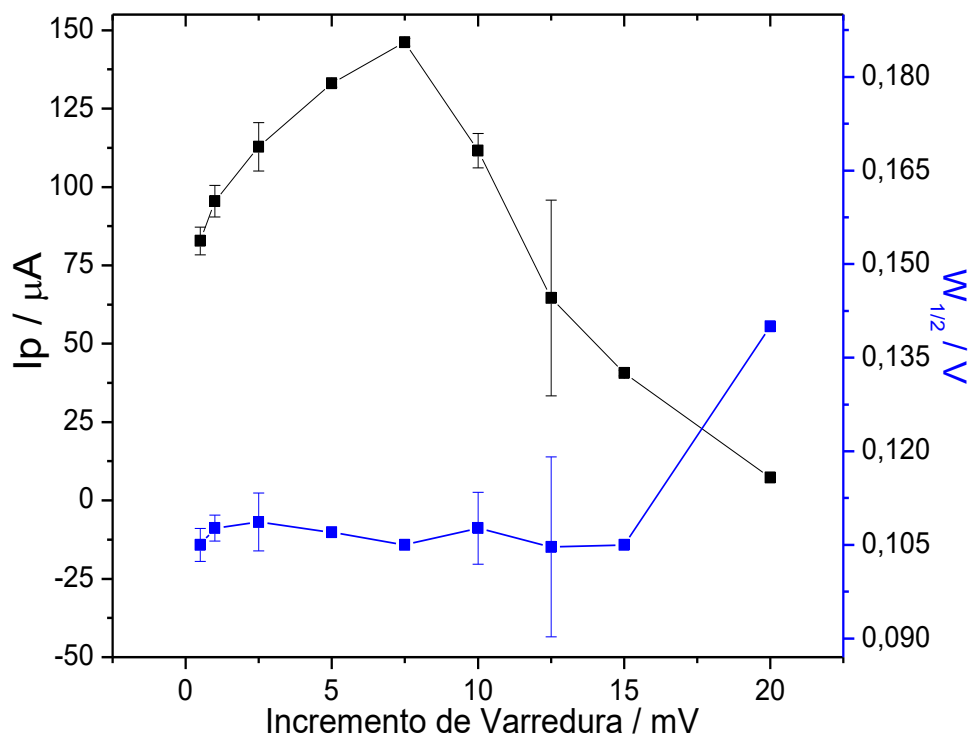


Figura 67. Gráfico das variáveis dependentes I_p () e $W_{1/2}$ () versus a variável independente I_v para o analito SUL na técnica SWV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais: $A_p = 50$ mV, $f = 100$ Hz.

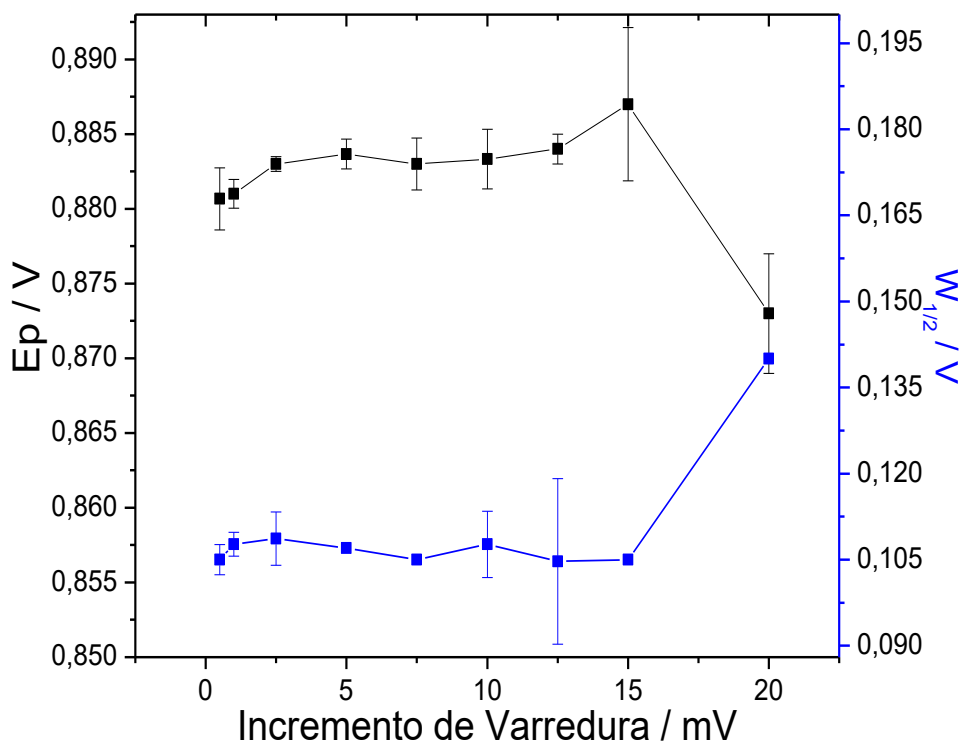


Figura 68. Gráfico das variáveis dependentes E_p () e $W_{1/2}$ () versus a variável independente I_v para o analito SUL na técnica SWV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais $A_p = 50$ mV, $f = 100$ Hz.

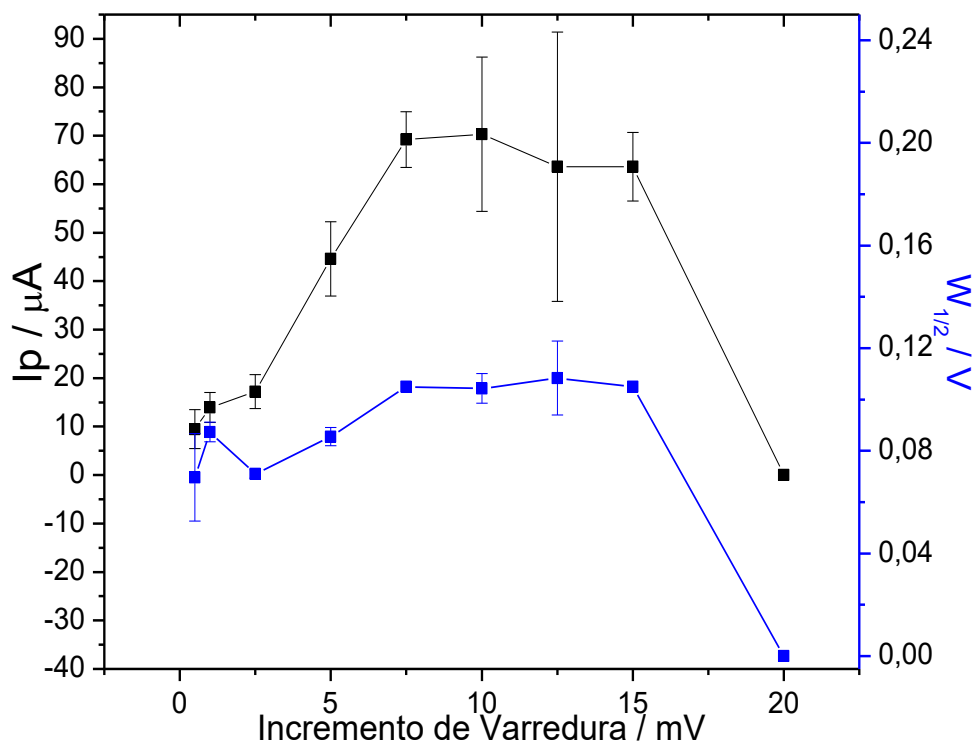


Figura 69. Gráfico das variáveis dependentes I_p (—) e $W_{1/2}$ (—) versus a variável independente I_v para o analito TBR na técnica SWV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais $A_p = 50$ mV, $f = 100$ Hz.

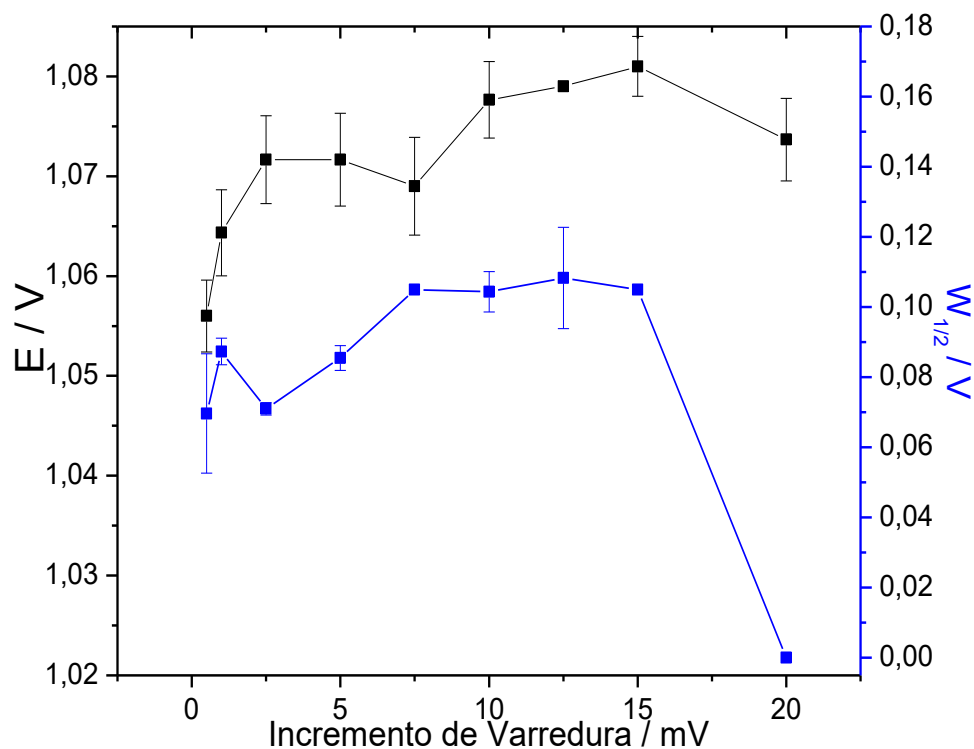


Figura 70. Gráfico das variáveis dependentes E_p (—) e $W_{1/2}$ (—) versus a variável independente I_v para o analito TBR na técnica SWV em KOH 0,10 mol L⁻¹ CPE grafite/óleo mineral (75:25). Condições experimentais $A_p = 50$ mV, $f = 100$ Hz.