

MARIANA NEVES CATRINCK

**MÉTODO VOLTAMÉTRICO PARA QUANTIFICAÇÃO DE
SULFENTRAZONE EM AMOSTRAS DE SOLO**

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
2014**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

C367m
2014 Catrinck, Mariana Neves, 1987-
 Método voltamétrico para quantificação de sulfentrazone
 em amostras de solo / Mariana Neves Catrinck. – Viçosa, MG,
 2014.
 xvii, 80f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Antônio Alberto da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Herbicidas. 2. Voltametria. 3. Sulfentrazone. 4. Eletrodo
de carbono vítreo. 5. Voltametria de pulso diferencial.

I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.

Programa de Pós-graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 632.954

MARIANA NEVES CATRINCK

**MÉTODO VOLTAMÉTRICO PARA QUANTIFICAÇÃO DE
SULFENTRAZONE EM AMOSTRAS DE SOLO**

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*.

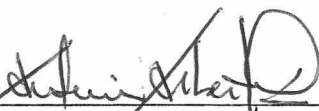
APROVADA: 18 de Junho de 2014.



Prof.ª Maria do Carmo H. da Silva



Prof.ª Edimar Aparecida F. Fontes



Prof. Antônio Alberto da Silva

(Orientador)

À minha família.

“As pessoas não carecem de força, carecem de determinação”.

(Victor Hugo)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que sempre me guiou e iluminou meu caminho.

Aos meus pais, Celeste e Rogério, por todo amor, orações, conselhos e apoio em todos os momentos.

Aos meus padrinhos, Margarida e Zezé, e meus irmãos, Ciça e Léo, por todo amor, orações e torcida.

Ao Felipe, por ser meu porto seguro, pela paciência, compreensão, e companheirismo que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Antônio Alberto da Silva e Prof. Dr. Leonardo Luiz Okumura, pela confiança e por acreditarem no trabalho, pelas oportunidades, valiosas sugestões, ensinamentos, apoio e atenção.

Aos membros dos grupos de Eletroquímica Aplicada (GEAP) e Manejo Integrado de Plantas Daninhas (MIPD), pelo ótimo convívio, amizade e ajuda no desenvolvimento deste trabalho. A todos os colegas e amigos, que contribuíram com carinho e motivação.

As Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Hespanhol da Silva e Dr^a. Edimar Aparecida Filomeno Fontes que, gentilmente aceitaram o convite para compor a banca examinadora.

À Universidade Federal de Viçosa, particularmente ao programa de Pós-Graduação em Agroquímica pela oportunidade oferecida para realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Capes, pela concessão da bolsa de estudos.

A todos que sempre desejaram o melhor pra mim.

Muito Obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS	xii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xvi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Agroquímicos: Considerações gerais.....	1
1.2 Características do solo que interferem no comportamento do herbicida	2
1.3 Sulfentrazone: Informações gerais e revisão bibliográfica	4
1.4 Metodologia eletroquímica para determinação de agroquímicos	6
2 OBJETIVOS	10
2.1 Objetivo Geral	10
2.2 Objetivos Específicos.....	10
3 MATERIAIS E MÉTODOS	11
3.1 Reagentes e soluções	11
3.1.1 Solução padrão de sulfentrazone (SFT).....	11
3.1.2 Eletrólito de suporte	11
3.1.3 Amostras	12
3.1.4 Instrumentação	13
3.2 Procedimento	15
3.2.1 Caracterização eletroquímica do SFT por voltametria cíclica – CV	15
3.3 Estudo das melhores condições experimentais	16
3.3.1 Determinação dos melhores parâmetros da voltametria de varredura linear - LSV	16
3.3.2 Determinação dos melhores parâmetros da voltametria de onda quadrada - SWV	16
3.3.3 Determinação dos parâmetros da voltametria de pulso diferencial - DPV	17
3.3.4 Correção da linha de base	17
3.3.5 Estudo de pré-concentração.....	17
3.4 Estudo da extração do SFT	18
3.5 Curva analítica	19
3.5.1 Curva analítica de SFT na ausência de matriz.....	19

3.5.2	Curva analítica de SFT na presença de matriz	19
3.5.3	Efeito de matriz	20
3.5.4	Ensaio de recuperação aparente	20
3.5.4.1	Método voltamétrico	20
3.5.4.2	Método cromatográfico	21
3.6	Validação	22
3.6.1	Seletividade	22
3.6.2	Linearidade	23
3.6.3	Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).....	23
3.6.4	Exatidão	24
3.6.5	Precisão	24
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1	Estudo do eletrólito de suporte.....	26
4.2	Estudo do eletrodo de trabalho	28
4.3	Caracterização eletroquímica do SFT por voltametria cíclica (CV).....	31
4.3.1	Comportamento eletroquímico do SFT	31
4.3.2	Estudo de ciclos sucessivos	31
4.3.3	Estudo da influência da velocidade de varredura de potencial.....	33
4.3.3.1	Mecanismo de transporte de massa	33
4.3.3.2	Reversibilidade do sistema redox	36
4.3.3.3	Numero de elétrons transferidos.....	39
4.4	Estudo das melhores condições experimentais	40
4.4.1	Comparação entre os métodos voltamétricos estudados	43
4.4.2	Estudo de pré-concentração.....	45
4.5	Estudo da extração do SFT	48
4.6	Curva analítica na ausência de matriz	51
4.7	Curva analítica na presença de matriz.....	53
4.8	Efeito de matriz	54
4.9	Validação	55
4.9.1	Seletividade – Estudo de possíveis interferentes presentes na matriz....	55
4.9.2	Linearidade	55
4.9.3	Limite de detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)	55
4.9.4	Exatidão	56
4.9.5	Precisão	61

5	CONCLUSÃO	63
6	PROPOSTAS FUTURAS.....	64
7	REFERÊNCIAS	65
	ANEXO I.....	71
	ANEXO II	76
	ANEXO III	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural do herbicida sulfentrazone.	5
Fgura 2. Instrumentação utilizada: a) potenciostato/galvanostato PGSTAT 302N e b) célula eletroquímica com arranjo de três eletrodos.	14
Figura 3. Voltametria cíclica de 1,0 mmol L ⁻¹ de SFT em eletrodo de carbono vítreo GCE em diferentes eletrólitos de suporte.....	28
Figura 4. Voltametria cíclica de 1,00 mmol L ⁻¹ de SFT em eletrodo GCE na presença (___) e na ausência (...) de SFT. Eletrólito de suporte: Tampão fosfato pH 7,0. Condições voltamétricas: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	30
Figura 5. Voltametria cíclica de 1,00 mmol L ⁻¹ de SFT em eletrodo de ouro na presença (___) e na ausência (...) de SFT. Eletrólito de suporte: Tampão fosfato pH 7,0. Condições voltamétricas: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	30
Figura 6. Voltamogramas cíclicos sucessivos de solução de SFT 1,00 mmol L ⁻¹ em eletrodo de carbono vítreo sem limpeza do eletrodo de trabalho entre as medidas, sendo: 1° ciclo (a); 2° ciclo (b) e 10° ciclo (c). Condições voltamétricas: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrólito de suporte: solução de KOH 0,10 mol L ⁻¹	32
Figura 7. Voltamogramas cíclicos sucessivos de solução de SFT 1,00 mmol L ⁻¹ em eletrodo de eletrodo de ouro sem limpeza do eletrodo de trabalho entre as medidas, sendo: 1° ciclo (a); 2° ciclo (b) e 10° ciclo (c). Condições voltamétricas: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrólito de suporte: solução de Tampão fosfato pH 7,0.....	32
Figura 8. Voltamogramas cíclicos de solução de SFT 1,00 mmol L ⁻¹ em KOH 0,10 mol L ⁻¹ em diferentes velocidades de varredura, utilizando eletrodo de carbono vítreo, GCE.....	33
Figura 9. Voltamogramas cíclicos de solução de SFT 1,00 mmol L ⁻¹ em Tampão de fosfato 0,10 mol L ⁻¹ pH 7,0 em diferentes velocidades de varredura, utilizando eletrodo de ouro, AuE.	34
Figura 10. Variação da intensidade da corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial para uma solução de SFT 1,00 mmol L ⁻¹ em (A) GCE em KOH 0,10 mol L ⁻¹ e em (B) AuE em solução tampão fosfato pH 7,0.	35
Figura 11. Variação do logaritmo da corrente de pico em função do logaritmo da velocidade de varredura de potencial para uma solução de SFT 1,00 mmol L ⁻¹ em (A) GCE em KOH 0,10 mol L ⁻¹ e em (B) AuE em Tampão fosfato pH 7,0.	35
Figura 12. Variação da função corrente ($I_p/v^{1/2}$) em relação à velocidade de varredura de potencial para uma solução de SFT 1,00 mmol L ⁻¹ em (A) GCE em KOH 0,10 mol L ⁻¹ e em (B) AuE em solução tampão fosfato pH 7,0.	37
Figura 13. Variação do potencial de pico (E_p) em função do aumento da velocidade de varredura de potencial para uma solução de SFT 1,00 mmol L ⁻¹	

em (A) GCE em KOH 0,10 mol L ⁻¹ e em (B) AuE em solução tampão fosfato pH 7,0.	38
Figura 14. Variação do potencial de pico (E _p) em função do logaritmo da velocidade de varredura de potencial para uma solução de SFT 1,00 mmol L ⁻¹ em (A) GCE em KOH 0,10 mol L ⁻¹ e em (B) AuE em solução tampão fosfato pH 7,0.	38
Figura 15. Voltamogramas referentes ao estudo da amplitude de pulso, A _p , da técnica DPV na análise de uma solução de SFT 1,00 mmol L ⁻¹ em KOH 0,10 mol L ⁻¹ em GCE.....	40
Figura 16. Voltamogramas referentes ao estudo da amplitude de pulso, A _p , da técnica DPV na análise de uma solução de SFT 1,00 mmol L ⁻¹ em KOH 0,10 mol L ⁻¹ em AuE.....	41
Figura 17. Gráfico das variáveis dependentes I _p e W _{1/2} versus a variável independente A _p , para a técnica DPV em GCE em KOH 0,10 mol L ⁻¹	41
Figura 18. Gráfico das variáveis dependentes I _p e W _{1/2} versus a variável independente A _p , para a técnica DPV em AuE em Tampão fosfato pH 7,0.	42
Figura 19. Voltamogramas de uma solução de SFT 1,00 mmol L ⁻¹ (A) em KOH 0,10 mol L ⁻¹ em GCE e (B) em solução tampão fosfato pH 7,0 em eletrodo de AuE.	44
Figura 20. Voltamogramas referentes ao estudo da aplicação de potenciais de depósito para a análise de uma solução de SFT 1,00 mmol L ⁻¹ em KOH molL ⁻¹ em GCE, t _d = 90s.	45
Figura 21. Voltamogramas referentes ao estudo da aplicação de potenciais de depósito para a análise de uma solução de SFT 1,00 mmol L ⁻¹ em solução tampão fosfato pH 7,0 em AuE, t _d = 90s.	46
Figura 22. Estudo da influência da aplicação do potencial de depósito na resposta eletroquímica da análise de uma solução de SFT utilizando DPV em (A) em KOH 0,10 mol L ⁻¹ em GCE e (B) em solução tampão fosfato pH 7,0 em AuE.	46
Figura 23. Comparação dos voltamogramas obtidos de uma solução de SFT (a) em KOH 0,10 mol L ⁻¹ em GCE e (b) em Tampão fosfato pH 7,0 em AuE, por DPV.....	47
Figura 24. Célula eletroquímica utilizada para o desenvolvimento do método para quantificação de SFT em amostras de solo.	48
Figura 25. Estudo da sorção/degradação do SFT em matriz de solo na presença de eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L ⁻¹ utilizando-se GCE e DPV. Condições voltamétricas: v = 40 mV s ⁻¹ ; A _p = 100 mV ; t _p = 2 ms.....	49
Figura 26. Estudo do tempo necessário para extração do SFT da matriz de solo em KOH 0,10 mol L ⁻¹ utilizando-se GCE e DPV. Condições voltamétricas: v = 40 mV s ⁻¹ ; A _p = 100 mV ; t _p = 2 ms.....	50
Figura 27. Distribuição da espécie protonada (a0) e desprotonada (a1) do SFT em diferentes valores de pH.....	51
Figura 28. Voltamogramas do pico de oxidação do SFT obtidos por DPV. Condições voltamétricas: v = 40 mV s ⁻¹ ; A _p = 100 mV ; t _p = 2 ms.....	52

Figura 29. Curva analítica de SFT por DPV na ausência de matriz de solo em eletrodo de carbono vítreo e solução de eletrólito suporte KOH 0,10 mol L ⁻¹ .	52
Figura 30. Voltamogramas do pico de oxidação do SFT na presença de matriz obtidos por DPV. Condições voltamétricas: $v = 40 \text{ mV s}^{-1}$; $A_p = 100 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$.	53
Figura 31. Curva analítica de SFT por DPV na presença de matriz de solo em eletrodo de carbono vítreo e solução de eletrólito suporte KOH 0,10 mol L ⁻¹ .	53
Figura 32. Curvas analíticas obtidas por DPV na ausência de matriz (■) e presença de matriz de solo (●).	54
Figura 33. A) Voltamogramas do pico de oxidação de SFT obtidos por DPV para o teste de recuperação na concentração de 5,0 mg L ⁻¹ . Branco (a); desconhecida e adições sucessivas nas concentrações de: (b); 5,0 mg L ⁻¹ (c); 10,0 mg L ⁻¹ (d); 15,0 mg L ⁻¹ (e); 20,0 mg L ⁻¹ (f); 25,0 mg L ⁻¹ (g) e (B) curva analítica de SFT por DPV obtida no teste de recuperação. Condições voltamétricas DPV: $v = 40 \text{ mVs}^{-1}$; $A_p = 100 \text{ mV}$; $t_p = 2\text{ms}$.	57
Figura 34. (A) Voltamogramas do pico de oxidação de SFT obtidos por DPV para o teste de recuperação na concentração de 40,0 mg L ⁻¹ . Branco (a); desconhecida e adições sucessivas nas concentrações de: (b) 5,0 mg L ⁻¹ (c); 10,0 mg L ⁻¹ (d); 15,0 mg L ⁻¹ (e); 20,0 mg L ⁻¹ (f); 25,0 mg L ⁻¹ (g) e (B) curva analítica de SFT por DPV obtida no teste de recuperação. Condições voltamétricas DPV: $v = 40 \text{ mVs}^{-1}$; $A_p = 100 \text{ mV}$; $t_p = 2\text{ms}$.	57
Figura 35. (A) Voltamogramas do pico de oxidação de SFT obtidos por DPV para o teste de recuperação na concentração de 75,0 mg L ⁻¹ . Branco (a); desconhecida; e adições sucessivas nas concentrações de: (b)5,0 mg L ⁻¹ (c); 10,0 mg L ⁻¹ (d); 15,0 mg L ⁻¹ (e); 20,0 mg L ⁻¹ (f); 25,0 mg L ⁻¹ (g) e (B) curva analítica de SFT por DPV obtida no teste de recuperação. Condições voltamétricas DPV: $v = 40 \text{ mVs}^{-1}$; $A_p = 100 \text{ mV}$; $t_p = 2\text{ms}$.	58
Figura 36. Curva analítica de SFT na presença de matriz por CLAE.	59
Figura 37. Cromatograma obtido do extrato do solo fortificado com 75 mg L ⁻¹ de sulfentrazone.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Métodos eletroquímicos para determinação de agroquímicos em matriz de solo.	8
Tabela 2. Composição química da camada arável (0-20 cm) do solo utilizado no experimento.....	13
Tabela 3. Composição física da camada arável (0-20 cm) do solo utilizado no experimento.....	13
Tabela 4. Teste de solubilidade do SFT em diferentes eletrólitos de suporte..	26
Tabela 5. Comportamento oxirredutivo do SFT nos diversos eletrólitos de suporte testados utilizando-se eletrodo de carbono vítreo.	27
Tabela 6. Comportamento oxirredutivo do SFT, testado com os eletrodos AuE, BDDE, GCE e PtE em NaOH 0,10 mol L ⁻¹ , KOH 0,10 mol L ⁻¹ e solução tampão fosfato pH 7,0.....	29
Tabela 7. Resumo das relações lineares entre I_p vs $v^{1/2}$ e $\log(I_p)$ vs. $\log(v)$, analisadas para GCE em KOH 0,10 mol L ⁻¹ e AuE em solução tampão fosfato pH 7,0.....	36
Tabela 8. Número de elétrons transferidos durante o processo redox do SFT em GCE em KOH 0,10 mol L ⁻¹ e em AuE em Tampão fosfato pH 7,0.	39
Tabela 9. Melhores condições experimentais obtidas para LSV, SWV e DPV para GCE em solução de eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L ⁻¹	43
Tabela 10. Melhores condições experimentais obtidas LSV, SWV e DPV para AuE em solução de eletrólito de suporte Tampão fosfato pH 7,0.....	43
Tabela 11. Valores de I_p , E_p e $W_{1/2}$ definidos por LSV, SWV e DPV, para GCE em KOH 0,10 mol L ⁻¹ e AuE em solução tampão fosfato pH 7,0,0.....	44
Tabela 12. Equação da curva analítica e coeficiente correlação linear (r^2) para as curvas analíticas de SFT obtidas por DPV na presença e ausência de matriz.	55
Tabela 13. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método.	56
Tabela 14. Equação da curva analítica e coeficiente correlação linear (r^2) para as curvas analíticas de SFT obtidas por DPV para os testes de recuperação aparente.....	58
Tabela 15. Resultados obtidos por DPV para ensaios de recuperação aparente de SFT para as amostras de solo.	58
Tabela 16. Resultados obtidos por CLAE para os ensaios de recuperação aparente de SFT para as amostras de solo.	60
Tabela 17. Resultados dos testes F (Fisher-Snedecor) e <i>t-student</i> para avaliação da exatidão.....	61
Tabela 18. Repetitividade, expressa pelo coeficiente de variação (CV) para as várias concentrações e amostras de solo analisadas no teste de recuperação.	61
Tabela 19. Precisão intermediária, expresso pelo coeficiente de variação (CV) para as várias concentrações e amostras de solo analisadas no teste de recuperação aparente.	62

LISTA DE ABREVIATURAS

CF-SWV-HDME –	<i>Continuous flow-Square wave voltammetry-Hanging mercury drop electrode</i>
f –	Frequência
ANDEF	Associação nacional de Defesa Vegetal
ANVISA –	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
A_p –	Amplitude de pulso
AuE –	Eletrodo de ouro
BDDE –	Eletrodo de diamante dopado com boro
CLAE UV-vis –	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector ultravioleta visível
CV –	Voltametria cíclica
DPA _{ad} SV-CMCPE –	<i>Differential pulse adsorptive stripping voltammetric-Clay modified carbon paste electrode</i>
DPA _{ad} SV-HMDE –	<i>Differential pulse adsorptive stripping voltammetry-Hanging mercury drop electrode</i>
DPP-HMDE –	<i>Differential pulse polarograms-Hanging mercury drop electrode</i>
DPSV-HMDE –	<i>Differential pulse stripping voltammetry-Hanging mercury drop electrode</i>
DPV –	Voltametria de pulso diferencial
DPV-HMDE –	<i>Differential pulse polarography-Hanging mercury drop electrode</i>
E_d –	Potencial de depósito
E_p –	Potencial de pico
GCE –	Eletrodo de carbono vítreo
ICH –	<i>International Conference on Harmonization</i>
I_v –	Incremento de varredura
INMETRO -	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
I_p –	Corrente de pico
IUPAC –	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LD –	Limite de detecção
LMR –	Limite máximo de resíduos
LQ –	Limite de quantificação
MAPA –	Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
v –	Velocidade de varredura de potencial
PtE –	Eletrodo de platina
RA(%) –	Porcentagem de recuperação aparente
RSD –	Desvio padrão relativo
S_b –	Desvio padrão do branco
SFT –	Sulfentrazone
SINDAG –	Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola

SWCSV-SHMDE –	<i>Square wave cathodic stripping voltammetric-Static hanging mercury drop electrode</i>
SWSV-SDME –	<i>Square wave stripping voltammetry-Static mercury drop electrode</i>
SWV –	Voltametria de onda quadrada
t_p –	Tempo de pulso
t_r –	Tempo de retenção
α_0 –	Espécie protonada
α_1 –	Espécie desprotonada

RESUMO

CATRINCK, Mariana Neves, M Sc., Universidade Federal de Viçosa, Fevereiro de 2014, **Método voltamétrico para quantificação de sulfentrazone em amostras de solo**. Orientador: Antônio Alberto da Silva. Coorientador: Leonardo Luiz Okumura.

O sulfentrazone é um herbicida que vem sendo aplicado em grandes áreas agrícolas do Brasil, principalmente nas culturas da cana-de-açúcar, soja e reflorestamento. Possui longa meia-vida e pode contaminar o solo para cultivos sucessivos e águas superficiais e subterrâneas. Todavia, faltam estudos sobre o comportamento desse herbicida em solos tropicais; pois, a metodologia para estes estudos é onerosa e, ainda está pouco disponível na maioria dos laboratórios por falta de equipamentos e recursos humanos qualificados. Na busca de soluções para este problema, neste trabalho, foi desenvolvida e validada uma metodologia eletroanalítica para quantificação de sulfentrazone em amostras de solo. Inicialmente, o sistema foi caracterizado qualitativamente por voltametria cíclica (CV). Os estudos sugerem que o transporte de massa do analito é regido por difusão e que a oxidação de sulfentrazone ocorre por meio de transferência irreversível de um elétron entre o analito e o eletrodo de trabalho, próximo ao potencial +0,936 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat} 3 mol L⁻¹ quando foi utilizando o eletrodo de carbono vítreo (GCE) em KOH 0,10 mol L⁻¹. Observou-se, também, resultados semelhantes próximo ao potencial +0,972 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat} 3 mol L⁻¹ quando se utilizou o eletrodo de ouro (AuE) em solução tampão fosfato pH 7,0,0. A quantificação do herbicida foi realizada pelo sistema composto por GCE em KOH 0,10 mol L⁻¹ o qual se mostrou mais sensível e seletivo para quantificação; sendo, a voltametria de pulso diferencial (DPV) a técnica mais sensível e seletiva, com limites de detecção de 3,75 e 4,24 mg kg⁻¹ e quantificação de 12,5 e 14,2 mg kg⁻¹, na ausência e presença de matriz de solo, respectivamente. O método apresentou repetibilidade entre 2,65 e 4,20 %, precisão intermediária entre 5,32 e 10,9 % e recuperação entre 88,5 e 103 %. Adicionalmente, a exatidão do método eletroanalítico proposto foi validada por comparação dos resultados com a metodologia padrão de análise (cromatografia líquida de alta eficiência, CLAE). Estes resultados indicam que a

metodologia desenvolvida apresenta seletividade, simplicidade e baixo custo para quantificação de sulfentrazone em amostras de solo.

ABSTRACT

CATRINCK, Mariana Neves, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February 2014, **Voltammetric method for quantification of sulfentrazone in soil samples**. Supervisor: Antônio Alberto da Silva. Advisor: Leonardo Luiz Okumura.

Sulfentrazone has been applied to broad areas in Brazil, especially in cultures of sugar cane, soy and reforestation. The herbicide has a long half-life in soil and may contaminate the soil for subsequent crops and surface waters and groundwaters. However, there are no reports on its systematic investigation in tropical soils, therefore the methodology for these studies is costly and is still not available in most laboratories due to lack of equipment and qualified human resources. In this work, an electroanalytical methodology to quantify Sulfentrazone in soil samples was developed and validated. Initially, the system was qualitatively characterized using cyclic voltammetry (CV). The studies suggest that oxidation of Sulfentrazone occurs by means of the irreversible transfer of one electron between the analyte and the working electrode, close to the potential +0.936 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat} 3 mol L⁻¹, using a glassy carbon electrode (GCE) in KOH 0.10 mol L⁻¹, and close to the potential +0.972 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat} 3 mol L⁻¹, using a gold electrode (AuE) in phosphate buffer at pH 7,0,0. The mass transport of analyte is governed by diffusion in both electrochemical systems. Because of the GCE system in KOH 0.10 mol L⁻¹ proved to be more sensitive and selective in the quantification of the herbicide, the quantitative techniques were optimized in these conditions. Among the techniques investigated, it was confirmed that differential pulse voltammetry (DPV) was more sensitive and selective, with detection limits of 3.75 and 4.24 mg kg⁻¹, and quantification of 12.5 and 14.2 mg kg⁻¹, in the absence and presence of soil matrix, respectively. The reproducibility of the method ranged between 2.65 and 4.2 %, with intermediate precision between 5.32 and 10.9 %, and recovery between 88.5 and 103.2 %. Additionally, the accuracy of the electroanalytical method was validated by comparing the results with a standard analysis methodology (High-Performance Liquid Chromatography, HPLC). These results indicate that the methodology proposed for the quantification of

Sulfentrazone in soil samples is selective, simple and non-expensive.

1 INTRODUÇÃO

1.1 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 herbicidas, 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 dessecantes (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). Todos estes agroquímicos compreendem larga variedade de substâncias químicas com diferentes grupos funcionais e, conseqüentemente, com diferentes mecanismos de ação, biotransformação e eliminação. Algumas classes químicas são compostas por organoclorados, carbamatos, organofosforados, piretróides, derivados de uréia, bupiridílios e nitrocompostos, sendo que alguns deles podem causar riscos à saúde e ao meio ambiente (UNNEVEHR; PINGALI; ZILBERMAN, 1997).

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 herbicidas; estes corresponderam com cerca de 34 % do volume total de agrotóxicos comercializados neste mesmo período (SINDAG, 2011). Porém estes herbicidas quando aplicados inadequadamente, podem apresentar baixa eficiência no controle das plantas daninhas e ocasionar a contaminação do solo, águas superficiais e subterrâneas.

Apesar da crescente preocupação quanto à contaminação dos recursos naturais, devido as práticas agrícolas inadequadas, cerca de 60 a 70 % do total dos agroquímicos aplicados nos campos agrícolas não atingem a superfície alvo de interesse (LAW, 2001) e acabam alcançando direta ou indiretamente o solo, o qual atua como principal receptor e acumulador desses compostos (SILVA et al,2007). Neste ambiente, estes produtos estão sujeitos a processos de sorção, lixiviação e / ou degradação por processos físicos, químicos e biológicos, sendo que sua permanência no solo depende das condições edafoclimáticas locais (WERLANG, 2005).

Uma parte dos herbicidas 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).

1.2 Características do solo que interferem no comportamento do herbicida

O sistema solo é composto pelas fases sólida, líquida e gasosa. Os principais componentes são: água, ar, materiais minerais e orgânicos. A proporção relativa desses componentes afeta a classificação e, conseqüentemente, o comportamento do solo (BRADY; WEIL, 1996).

A fração sólida é composta por materiais minerais e orgânicos. A fração mineral é representada pelos minerais constituintes do material de origem do solo, e pelos minerais formados como resultado do seu intemperismo. A fração orgânica é formada a partir da decomposição de plantas e animais, sendo reduzida após a introdução de sistemas agrícolas (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011).

A fração líquida, conhecida como solução do solo, é constituída pela mistura de água, sais minerais, aminoácidos, peptídeos, açúcares e substâncias húmicas nela dissolvidas. As propriedades desta solução, como o pH, força iônica e potencial redox influenciam na atividade e destino das moléculas dos herbicidas (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011).

O destino final de todo herbicida, independente da forma de aplicação, é sempre o solo. Em contato com o solo, o herbicida está sujeito a processos físico-químicos e biológicos, como sorção, lixiviação e / ou degradação (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011; ROOWELL, 1994; SILVA et al, 2007).

Sorção refere-se a um processo geral, sem distinção entre os processos específicos de adsorção, absorção e precipitação. As forças responsáveis pelas reações e sorção dos herbicidas são ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, forças eletrostáticas, ligações covalentes e interações hidrofóbicas (SILVA et al, 2007).

A lixiviação por sua vez, pode ser compreendida como o movimento de percolação do herbicida, juntamente com a água de precipitação ou de irrigação artificial. Este processo, além de reduzir a eficiência do herbicida no controle das plantas daninhas, tem sido apontado como principal via de contaminação de águas superficiais e subterrâneas (INOUE et al, 2003).

A degradação, de modo geral, reduz os níveis de resíduos do agroquímico no solo (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011). Esse processo refere-se à quebra das moléculas do agrotóxico em moléculas menores, de forma biótica ou abiótica, tornando-as, na maioria dos casos, menos tóxicas que as moléculas originais.

A grande extensão territorial do Brasil é caracterizada pela presença de solos de diferentes classes, que apresentam variações em suas propriedades físicas e químicas. Além da variação entre solo, as propriedades físicas, químicas e biológicas no mesmo solo podem se alterar com a profundidade,

esta variação afeta a retenção e degradação dos herbicidas (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011).

1.3 Sulfentrazone: Informações gerais e revisão bibliográfica

Dentre os herbicidas 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).

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 dissociação 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, 5 mg L^{-1}) à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 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).

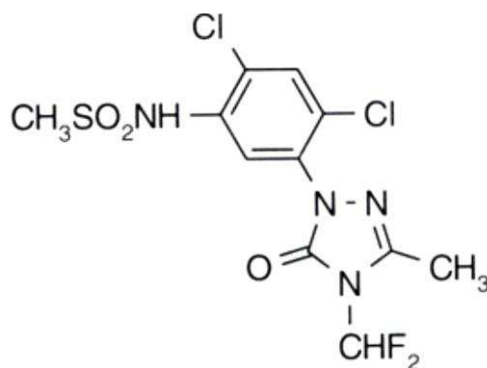


Figura 1. Fórmula estrutural do herbicida sulfentrazone.

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).

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).

Uma busca pelo termo análise voltamétrica de amostras de agroquímicos na base de dados *Web of Science* retorna um número de mais de 69 artigos publicados entre os anos de 1994 e 2013, e tal fato corrobora a importância e validade da utilização de tal técnica, como técnica alternativa, para a determinação de agroquímicos. Para que se possa determinar uma espécie química por eletroquímica, tal espécie deve ser eletroativa, ou seja, deve possuir um potencial de redução e / ou oxidação característico.

Apesar de existirem algumas publicações sobre a determinação de amostras de agroquímicos em diversas matrizes por métodos eletroquímicos, há até o momento apenas um trabalho publicado sobre o estudo eletroanalítico do sulfentrazone. Neste trabalho, o objetivo foi a caracterização do comportamento eletroquímico do herbicida em meio prático, bem como caracterizar seus produtos de degradação e avaliação do seu efeito tóxico utilizando DNA de cadeia única como biosensor (LIMA et. al., 2012).

1.4 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 herbicidas 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.

Há diversos trabalhos descritos na literatura acerca da determinação de contaminantes presentes em matrizes naturais, na Tabela 1 encontram-se alguns estudos eletroquímicos para determinação de agroquímicos em solo. Uma busca realizada na base de dados da American Chemical Society (SciFinder) com os termos de pesquisa descritos como “*Voltammetry method for determination of pesticides in soil*” retornou como resultado 10 artigos. Todos se encontram listados na Tabela 1.

Tabela 1. Métodos eletroquímicos para determinação de agroquímicos em matriz de solo.

Agroquímico	Métodos	LD / LQ	Referência
Amitraz	DPSV-HMDE	$2,3 \times 10^{-9} / 5,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	IBRAHIM et al, 2001
Atrazine	CF-SWV-HMDE	0,030 / 0,10 ppm	SANTOS et al, 2006
Chlorpyrifos	DPAdSV-CMCPE	0,00008 / 0,0009 ppb	SIRISHA, 2007
Cyclosulfamuron	SWSV-SDME	3,5 / 10,0 ppb	SARIGÜL et al, 2009a
Cypermethrin / Deltamethrin	DPV-HMDE	NR	OUDOU et al, 2000
Diafenthiuron	SWCSV-SHMDE	9,1 / 30,4 ppb	INAM; TEKALP, 2012
Methylparation	DPP-HDME	22,0 ppb / NR	CASTANHO; MACHADO, 2003
Methiocarb	DPAdSV-HMDE	$1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ / NR	RAJASEKHAR, 2011
Triasulfuron	DPP-HMDE	0,06 / 0,19 ppm	SARIGÜL, 2009b

NR = Não Relatado

Apesar de se encontrar algumas publicações envolvendo técnicas eletroquímicas para determinação de agroquímicos em matriz de solo, a grande maioria envolve métodos polarográficos, os quais se utiliza uma gota pendente de mercúrio como eletrodo de trabalho. Apesar das inúmeras vantagens que esse tipo de eletrodo oferece, sua utilização tem se tornado obsoleta devido à elevada toxicidade do metal, Hg, além da limitação para intervalos de potenciais positivos, que exclui sua utilização no monitoramento de compostos oxidáveis (BRETT; BRETT, 1993). Assim, eletrodos sólidos que, além de atóxicos ou pouco tóxicos, possuem uma janela de potencial positiva têm considerável aplicabilidade em determinações analíticas. Alguns materiais frequentemente utilizados para construção de eletrodos sólidos são platina, ouro, carbono, irídio, ródio, paládio, níquel, ferro, cobre e tungstênio (GALLI et al., 2006).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver e validar método voltamétrico para detecção e quantificação do sulfentrazone em amostras de solo.

2.2 Objetivos Específicos

- Escolher o eletrodo e eletrólito de suporte mais adequados para observação dos processos redox do SFT;
- Caracterizar o sistema redox qualitativamente através do emprego da voltametria cíclica (estudo da influência da velocidade de varredura de potencial, ciclos sucessivos, n° de elétrons) e quantitativamente através das técnicas voltamétricas de varredura linear, pulso diferencial onda quadrada;
- Aplicar e validar a metodologia desenvolvida para quantificação do sulfentrazone em amostras de solo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico de pureza (P.A.).

O SFT, grau de pureza 92,01 % (m/m) foi fornecido por FMC do Brasil. 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 sódio e cloreto de potássio obtidos da SYNTH com grau de pureza de respectivamente 97,0 e 99,0 %, hidróxido de potássio da SIGMA com grau de pureza de 99,99 %, nitrato de potássio e dimetilformamida (DMF) obtidos da VETEC com grau de pureza de 97 e 99,8 %, respectivamente. Ácido clorídrico e ácido nítrico, obtidos da VETEC com grau de pureza de 36,5-38,0 % e 65 %, respectivamente. Solução tampão fosfato (pH 7,0,0) e solução tampão acetato (pH 5,0,0) obtidas da ACROS ORGANICS

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 (SFT)

A solução padrão, ou estoque, contendo o SFT foi preparada em metanol a uma concentração de 20,00 mmol L⁻¹, armazenada em frasco de vidro e acondicionada em dessecador. Todas as outras soluções de SFT foram preparadas no mesmo dia em que foram utilizadas, mediante diluição adequada da solução estoque.

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).

Inicialmente foram testadas oito composições de soluções de eletrólitos de suporte: hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, cloreto de potássio, nitrato de potássio, ácido clorídrico, ácido sulfúrico, tampão acetato (pH 5,0,0) e tampão fosfato (pH 7,0,0), todas em concentrações de 0,10 mol L⁻¹.

Como critérios de avaliação e escolha do eletrólito de suporte mais adequado foram observados, visualmente, a formação de precipitado ao se adicionar o SFT à solução de eletrólito de suporte. Posteriormente, todas as soluções foram analisadas por voltametria cíclica no sentido anódico e catódico para verificar a presença de pico de corrente que pudesse elucidar a ocorrência de uma transferência eletrônica entre o analito e a superfície eletródica, utilizando um eletrodo de carbono vítreo. Sempre foi analisado o branco para assegurar que a presença do pico observado fosse referente ao comportamento redox do analito em estudo.

Foram estabelecidos como critérios para a escolha do melhor eletrólito de suporte: correntes faradáicas estáveis e reprodutíveis, voltamogramas com picos bem definidos, correntes de maior intensidade e menor valor de potencial de pico. Todos os testes foram realizados em triplicata.

3.1.3 Amostras

As amostras de solo foram provenientes do campo experimental Diogo Alves de Mello, localizado na Universidade Federal de Viçosa, Latitude: 20° 46' 3" N, Longitude: 42° 52' 20". Todas as amostras foram coletadas na camada de 0,0 a 20,0 cm de profundidade do solo, secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm e, posteriormente, armazenadas em embalagens de polietileno escuro em freezer à temperatura de -20 °C.

A Tabela 1 apresenta os resultados das análises químicas da amostra.

Tabela 2. Composição química da camada arável (0-20 cm) do solo utilizado no experimento.

pH	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	CTC (t)	CTC (T)	V	M	MO	
H ₂ O	--mg/dm ³ --		----- cmol _c /dm ³ -----								----%----		dag/kg
6,4	4,7	112	3,6	0,9	0	2,81	4,79	4,79	7,6	63	0	3,5	

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997).

A Tabela 2 apresenta os resultados das análises granulométricas da amostra.

Tabela 3. Composição física da camada arável (0-20 cm) do solo utilizado no experimento.

Argila	Silte	Areia	Classificação Textural
-----g kg ⁻¹ -----			
190	230	580	Franco arenoso

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997).

3.1.4 Instrumentação

As medidas voltamétricas foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato modular, modelo PGSTAT 128N (Metrohm Pensalab), interfaciado a um computador pelo software General Purpose Electrochemical System (GPES), versão 4.9, utilizando uma célula eletroquímica de 50 mL com arranjo de três eletrodos, 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 2).



Figura 2. Instrumentação utilizada: a) potenciostato / galvanostato PGSTAT 302N e b) célula eletroquímica com arranjo de três eletrodos.

Foram realizados testes com dois eletrodos de carbono vítreo de áreas $0,071 \text{ cm}^2$ e $0,034 \text{ cm}^2$, eletrodo de ouro de área $0,196 \text{ cm}^2$ e eletrodo de platina de área $0,034 \text{ cm}^2$, todos fabricados pela Metrohm®. Também foi testado o eletrodo de diamante dopado com boro, de área de $0,071 \text{ cm}^2$, da Windsor Scientific. No intuito de avaliar qual a superfície eletródica onde o analito exibiria melhor resposta voltamétrica, os eletrodos foram avaliados através de CV. Foi considerado como critério de avaliação: maior intensidade de corrente e menor valor de potencial de pico, além da repetibilidade da medida. Sendo que quanto menor for o potencial de pico maior será a seletividade do método, pois, em condições experimentais específicas, a seletividade do eletrodo, também evita que a corrente faradáica proveniente de substâncias potencialmente interferentes se manifestem (PACHECO, 2004).

A limpeza da superfície dos eletrodos foi realizada com o polimento mecânico por aproximadamente um minuto, antes de cada medida, utilizando-se um feltro metalográfico (Buehler, microcloth PSA 2), contendo uma suspensão de α -alumina (Buehler, micropolish) com granulometria de 0,3 e $0,05 \mu\text{m}$. Todas as análises foram realizadas com no mínimo três replicatas.

As análises cromatográficas foram realizadas utilizando-se um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência, modelo Shimadzu LC 20AT, detector UV-Vis (Shimadzu SPD 20A), coluna C18 de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 150 mm x 4,6 mm d.i.).

3.2 Procedimento

Para determinar as condições experimentais ótimas para quantificação sensível e seletiva do SFT na matriz de interesse, foram realizados experimentos preliminares utilizando métodos voltamétricos específicos.

Durante todo o desenvolvimento da metodologia, antes do início de todas as análises, foi borbulhado gás nitrogênio na solução contida na célula eletroquímica para remover o oxigênio dissolvido que pudesse interferir nas respostas voltamétricas. Todas as análises, realizadas ao longo do desenvolvimento da metodologia eletroquímica, foram feitas no mínimo em triplicata e analisadas contra o branco.

3.2.1 Caracterização eletroquímica do SFT por voltametria cíclica – CV

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

A partir do estudo do efeito da velocidade de varredura de potencial (v) 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 (v) em um intervalo de 10 a 500 mV s⁻¹, em uma janela de potencial que variou entre 0 a 1,2 V vs Ag|AgCl, KCl_{sat} 3 mol L⁻¹.

Para verificar a passivação da superfície eletródica foi realizado o estudo de ciclos sucessivos, sendo registrados 10 ciclos voltamétricos sucessivos sem que houvesse nenhum tipo de limpeza mecânica ou eletroquímica da superfície eletródica entre as medidas.

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 e todas as análises foram realizadas no mínimo em triplicata, utilizando uma solução padrão de SFT de concentração de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em eletrólito de suporte e eletrodo de trabalho adequados.

Os critérios avaliados para obtenção das melhores condições dos parâmetros instrumentais visaram à obtenção de maior intensidade da corrente de pico (I_p) no menor potencial de pico (E_p) e menor largura do pico a meia altura ($W_{1/2}$), considerando o menor desvio padrão das medidas.

3.3.1 Determinação dos melhores 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 o I_v mantendo-se fixo v em um valor arbitrário. Posteriormente foi estudado v mantendo-se fixo o valor de I_v escolhido.

3.3.2 Determinação dos melhores 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 , fixando arbitrariamente os valores de f e I_v . Posteriormente foi estudada a f , fixando-se valor de I_v (arbitrário) e A_p (otimizado anteriormente). Por último, estudou-se o I_v , 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 para DPV foram a velocidade de varredura de potencial (v), amplitude de pulso (A_p) e tempo de pulso (t_p).

O primeiro parâmetro estudado foi a v , fixando-se valores de A_p e t_p arbitrariamente. Posteriormente foi estudada a A_p , fixando-se valor de t_p (arbitrário) e v (otimizado anteriormente). Por último foi estudado o t_p , fixando-se os valores de v e A_p anteriormente definidos.

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.

3.3.5 Estudo de pré-concentração

A pré-concentração do analito na superfície do eletrodo de trabalho é realizada com aplicação de potenciais de deposição (E_d), que são potenciais aplicados ao eletrodo de trabalho antes de se iniciar a medida voltamétrica. Com a aplicação deste potencial altera-se o valor da capacitância da dupla camada, alterando, também, a capacidade que o analito tem de adsorver ou se pré-concentrar na superfície do eletrodo de trabalho (PACHECO, 2004).

Este estudo foi realizado, de forma univariada, aplicando-se diferentes potenciais de depósito ao eletrodo de trabalho e fixando o tempo e, após fixado o potencial, fez-se variar o tempo, antes da realização da medida voltamétrica, utilizando os parâmetros definidos nos itens 3.3.1 a 3.3.3. A influência da pré-concentração foi avaliada através da variação na intensidade da corrente de pico (I_p), repetibilidade das medidas voltamétricas e deslocamento do potencial de pico (E_p).

3.4 Estudo da extração do SFT

Todos os experimentos foram realizados em triplicata e analisados contra um branco.

Inicialmente, para avaliar a possibilidade de análise direta do herbicida na matriz de solo, foi adicionado à célula eletroquímica 2 g de solo fortificado com SFT $50,0 \text{ mg L}^{-1}$, em seguida, adicionou-se 10 mL do eletrólito de suporte KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, foi borbulhado gás N_2 por 15 min. e, após esse tempo, realizou-se a medida voltamétrica.

Com o intuito de verificar a ocorrência de sorção, ou degradação, do analito nas condições de análise, fez-se o estudo da estabilidade do SFT. Para este estudo foi adicionado 10 mL do eletrólito de suporte KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em tubos de ensaio rosqueáveis contendo 2 g de solo fortificado com o padrão de SFT $50,0 \text{ mg L}^{-1}$, em seguida, os tubos foram submetidos a agitação vertical a 80 rpm por 0, 4, 8, 12 e 24 horas a temperatura ambiente. Após cada período de agitação, o conteúdo do tubo foi transferido para a célula eletroquímica, e realizada a medida voltamétrica, sendo os resultados plotados em um gráfico de I_p versus tempo.

Para o estudo do tempo de extração, foi adicionado, em tubos de ensaio rosqueáveis, 2 g de solo fortificados com o padrão de SFT $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ e, após 14 horas a temperatura ambiente, foi adicionado 10 mL do eletrólito de suporte KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, os tubos foram submetidos à agitação vertical a 80 rpm por 1, 2, 3, 4 e 5 horas a temperatura ambiente. Após cada período de agitação, o conteúdo do tubo de ensaio foi centrifugado, a 3500 rpm por 7 minutos, e o sobrenadante foi transferido para a célula eletroquímica, e realizada a medida voltamétrica, sendo os resultados plotados em um gráfico de I_p versus tempo. O experimento foi repetido e após cada agitação, o conteúdo do tubo foi transferido diretamente para a célula eletroquímica e realizada a medida voltamétrica. Por fim, as respostas voltamétricas, do sobrenadante e da análise direta, foram comparadas.

3.5 Curva analítica

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. Através dessa relação plotou-se um gráfico e o ajuste dos pontos foi realizado através de 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.

3.5.1 Curva analítica de SFT na ausência de matriz

Para a construção da curva analítica na ausência de matriz para SFT utilizando a técnica DPV, foram preparadas soluções de eletrólito de suporte, KOH 0,10 mol.L⁻¹, com diferentes níveis de concentração da solução padrão de SFT, variando de 1,0 a 100,0 mg L⁻¹, para um volume final na célula eletroquímica de 10 mL.

3.5.2 Curva analítica de SFT na presença de matriz

Para a construção da curva analítica na presença de matriz para SFT utilizando a técnica DPV, foi adicionado 10 mL do eletrólito de suporte contendo solução de KOH 0,10 mol L⁻¹ em tubo de ensaio rosqueável contendo 2 g de solo, em seguida, submetido à agitação vertical por 1 hora a temperatura ambiente. Após agitação, o conteúdo do tubo foi transferido para a célula eletroquímica, sem nenhuma etapa de filtração ou separação, e foram realizadas 12 medidas do branco e, em seguida, foram adicionadas alíquotas da solução estoque de SFT a fim de se obter as concentrações desejadas, variando-se de 1,0 a 100,0 mg L⁻¹.

3.5.3 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 do SFT, foram comparadas as curvas analíticas construídas na presença e ausência de matriz de solo. Para avaliação de sua influência foi utilizado o teste estatístico de identidade de modelo proposto por Regazzi (1996).

3.5.4 Ensaio de recuperação aparente

Os testes de recuperação foram realizados na presença de matriz de solo coletado no campo experimental Diogo Alves de Mello, localizado no Campus Universitário da UFV.

A recuperação, ou recuperação aparente, foi calculada segundo recomendação da ANVISA, MAPA, INMETRO e IUPAC, utilizando a equação 1 (ANVISA, 2003; INMETRO, 2010; MAPA, 2011a e BURNS et al., 2002):

$$R. A. (\%) = \frac{C_E}{C_T} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

onde C_E é a concentração média calculada experimentalmente e C_T é a concentração teórica.

3.5.4.1 Método voltamétrico

Para o estudo da recuperação aparente, foram adicionados, em tubos ensaio rosqueáveis com 50,0 mL de capacidade, 2 g de solo fortificados com alíquotas do padrão de SFT a fim de se obter as concentrações desejadas de 5,0; 40,0 e 75,0 mg L⁻¹, após 14 horas a temperatura ambiente, foi adicionado 10 mL do eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹. Em seguida, os tubos foram

submetidos à agitação vertical a 80 rpm por 1 hora a temperatura ambiente, após esse tempo, o conteúdo do tubo foi transferido para a célula eletroquímica e realizada a medida voltamétrica.

3.5.4.2 Método cromatográfico

A extração do herbicida das amostras do solo foi realizada utilizando-se a técnica de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (ESL-PBT) e, em seguida a quantificação dos extratos foi realizada por CLAE UV-vis, de acordo com a metodologia proposta por Passos (2011).

Foram adicionados, em tubos ensaio rosqueáveis com 50,0 mL de capacidade, 2,00 g de solo fortificados com alíquotas do padrão de SFT a fim de se obter as concentrações desejadas de 5,0; 40,0 e 75,0 mg L⁻¹, após 14 horas a temperatura ambiente, foi adicionado 12,0 mL da mistura extratora, composta por 4,0 mL de água e 8 mL de acetonitrila. Os frascos foram submetidos a agitação vertical durante 30 minutos. Posteriormente, as amostras foram deixadas por volta de 12 horas em freezer à temperatura de aproximadamente -20 °C. Após este período, as frações que continham solo e água congelada foram descartadas e a fração não congelada, extrato orgânico contendo o herbicida, foi transferida para um balão de fundo redondo com 10,0 mL de capacidade, para evaporação dos solventes em evaporador rotatório, à temperatura de 50 ± 1 °C. Após a evaporação, o balão de fundo redondo foi cuidadosamente lavado com três alíquotas de 0,50 mL de acetonitrila e o extrato final filtrado em membrana de 0,45 µm e armazenado em *vials* de 1,5 mL para posterior análise por CLAE.

As condições cromatográficas para a análise foram: fase móvel composta de água (acidificada com 0,01% de ácido fosfórico) e acetonitrila na proporção 50:50 (v/v); fluxo de 1,0 mL min⁻¹; volume de injeção de 20 µL; temperatura da coluna de 30 °C; comprimento de onda: 214 nm. As análises foram realizadas em triplicata. A identificação do sinal do sulfentrazone foi feita por comparação do tempo de retenção e a quantificação foi realizada por meio da comparação das áreas obtidas nos cromatogramas dos extratos com os do

padrão pelo método de calibração externa. Para interpretação dos resultados, todos os dados obtidos foram submetidos à análise de regressão linear.

Os resultados obtidos a partir do teste de recuperação aparente pelo método voltamétrico foram comparados, estatisticamente pelos testes F (Fisher-Snedecor) e *t-student* a 95% de confiança, com os obtidos a partir da análise cromatográfica.

3.6 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 seja 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 SFT, foram avaliados os seguintes parâmetros: seletividade, linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ). Estes estudos foram conduzidos de acordo com as normas, nacionais e internacionais, estabelecidas.

3.6.1 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 do SFT, 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.

3.6.2 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 como e sem a presença de matriz.

3.6.3 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

O Limite de detecção (LD) 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 (LQ) 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 2 e 3:

$$LD = 3 \times \frac{S_b}{b} \quad \text{Equação 2}$$

$$LQ = 10 \times \frac{S_b}{b} \quad \text{Equação 3}$$

onde S_b é o valor do desvio padrão referente à medida da intensidade de corrente de 12 leituras do branco medida exatamente no potencial de pico de oxidação do SFT. E b é o coeficiente angular da curva analítica (IUPAC, 1978).

3.6.4 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).

3.6.5 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 mesmo 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 através do coeficiente de variação (CV), calculado pela equação 4:

$$CV = \frac{S}{CMD} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

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

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo do eletrólito de suporte

Inicialmente, foram feitos ensaios qualitativos de solubilidade do SFT em oito soluções de composição de eletrólito de suporte diferentes e um solvente orgânico. Para isso foi adicionada uma alíquota de 100 μL de solução estoque de SFT a um tubo de ensaio contendo 1 mL de eletrólito de suporte, 100 vezes mais concentrado que o analito. A solução foi homogeneizada e a solubilidade foi determinada visualmente. Os resultados estão listados na Tabela 2.

Tabela 4. Teste de solubilidade do SFT em diferentes eletrólitos de suporte.

Eletrólito de suporte / ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$)	Solvente	Resultado
NaOH	Água	Solúvel
KOH	Água	Solúvel
KCl	Água	Solúvel
KNO ₃	Água	Solúvel
HCl	Água	Solúvel
H ₂ SO ₄	Água	Solúvel
Tampão acetato pH 5,0	Água	Solúvel
Tampão fosfato pH 7,0	Água	Solúvel
DMF	Água	Solúvel

De acordo com os resultados da Tabela 2, o SFT permaneceu solúvel (visualmente) em todas as soluções de eletrólitos de suporte testadas. Portanto, todas as composições de soluções de eletrólitos de suporte foram analisadas por CV, no sentido anódico e catódico, utilizando um eletrodo de carbono vítreo (GCE - *glassy carbon electrode*), como eletrodo de trabalho, um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de referência de Ag|AgCl, KCl_{sat} 3 mol L⁻¹.

Para esse experimento adicionou-se 10,00 mL do eletrólito de suporte de concentração molar igual a 0,1 mol L⁻¹ na célula eletroanalítica. Foram registrados os voltamogramas de cada solução de eletrólito de suporte com o objetivo de verificar a ocorrência de algum processo oxirredutivo que pudesse interferir na análise do herbicida. Em seguida, foi adicionada uma alíquota da

solução estoque do SFT, concentração final de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, à célula eletroquímica e registrados os voltamogramas no mesmo intervalo de potencial. Todas as análises foram realizadas em no mínimo triplicata.

A Tabela 3 mostra o resumo dos resultados observados para cada composição de eletrólito testado.

Tabela 5. Comportamento oxirredutivo do SFT nos diversos eletrólitos de suporte testados utilizando-se eletrodo de carbono vítreo.

Eletrólito de suporte / ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$)	$I_{pc} / \mu\text{A}$	E_{pc} / V	$I_{pa} / \mu\text{A}$	E_{pa} / V
NaOH	NO	NO	4,95	+0,937
KOH	NO	NO	6,80	+0,931
KCl	NO	NO	NO	NO
KNO_3	NO	NO	1,64	+1,104
HCl	NO	NO	NO	NO
H_2SO_4	NO	NO	2,40	+1,285
Tampão acetato pH 5,0	NO	NO	3,19	+1,039
Tampão fosfato pH 7,0	NO	NO	3,25	+0,936
DMF	NO	NO	NO	NO

pc = pico catódico; pa = pico anódico; NO = Não Observado.

A Figura 3 evidencia os voltamogramas cíclicos do SFT registrados nas diferentes soluções de eletrólitos de suporte onde o herbicida apresentou comportamento oxirredutivo. No intervalo de 0,00 a +2,00 V avaliado, o potencial de pico de oxidação (anódico) do analito é observado próximo de +0,940 V.

O potencial de pico de oxidação em, aproximadamente, +1,4 V observado para os eletrólitos de suporte contendo soluções de NaOH e KOH refere-se à oxidação do radical hidroxila.

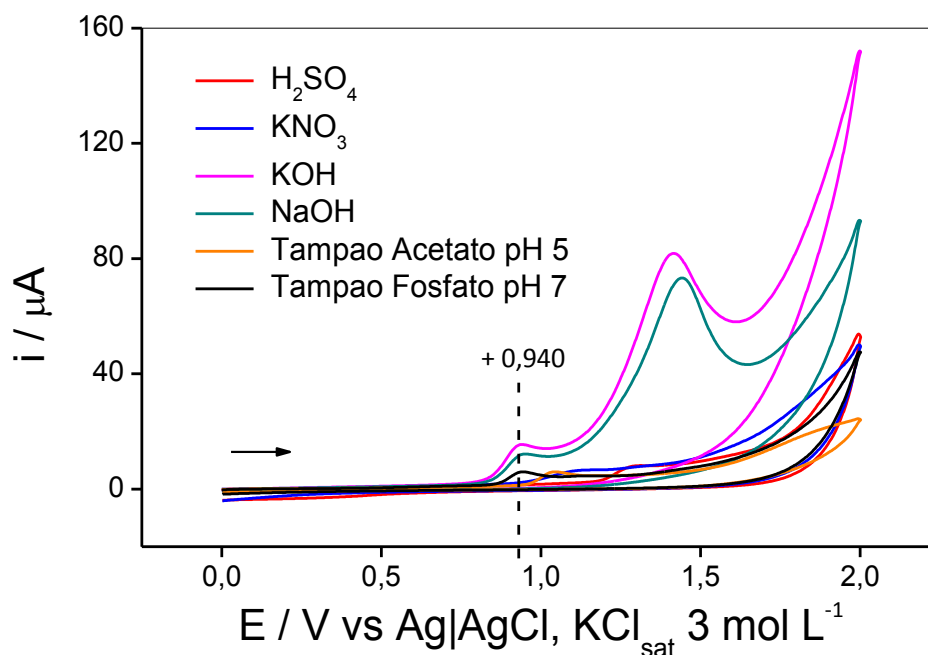


Figura 3. Voltametria cíclica de 1,0 mmol L⁻¹ de SFT em eletrodo de carbono vítreo GCE em diferentes eletrólitos de suporte

De acordo com os dados da Tabela 3 e com os voltamogramas cíclicos da Figura 2, verifica-se que os três eletrólitos de suporte que apresentaram maior valor de I_p e menor valor de E_p , para a oxidação do SFT, foram o KOH, NaOH e solução tampão fosfato (pH 7,0). Assim, o comportamento oxirredutivo do herbicida, nessas soluções de eletrólitos de suporte, foi testado também com outros três eletrodos de trabalho.

Os resultados obtidos neste estudo foram importantes para se estabelecer o intervalo de potencial de trabalho para o monitoramento do pico de oxidação do SFT, o qual foi definido de 0,0 a +1,2 V.

4.2 Estudo do eletrodo de trabalho

A partir dos resultados obtidos no estudo anterior, foram testados outros três eletrodos de trabalho, sendo eles: eletrodo de diamante dopado com boro-BDDE, eletrodo de ouro-AuE e eletrodo de platina-PtE. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 6. Comportamento oxirredutivo do SFT, testado com os eletrodos AuE, BDDE, GCE e PtE em NaOH 0,10 mol L⁻¹, KOH 0,10 mol L⁻¹ e solução tampão fosfato pH 7,0

Eletrodo de trabalho	Eletrólito de suporte	I_{pa} / μA	E_{pa}/ V
AuE	NaOH	NO	NO
	KOH	NO	NO
	Tampão fosfato pH 7,0	9,77	0,972
BDDE	NaOH	NO	NO
	KOH	NO	NO
	Tampão fosfato pH 7,0	NO	NO
GCE	NaOH	4,95	+0,937
	KOH	6,80	+0,931
	Tampão fosfato pH 7,0	3,25	+0,936
PtE	NaOH	NO	NO
	KOH	NO	NO
	Tampão fosfato pH 7,0	NO	NO

NO = Não Observado.

As Figuras 4 e 5 mostram a presença de um pico de oxidação em, aproximadamente, +0,936 V, com a utilização do eletrodo de carbono vítreo-GCE na presença de SFT em eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹ e a presença de um pico de oxidação em, aproximadamente, +0,972 V, com a utilização do eletrodo de ouro-AuE na presença de SFT em eletrólito de suporte Tampão fosfato pH 7,0,0, respectivamente.

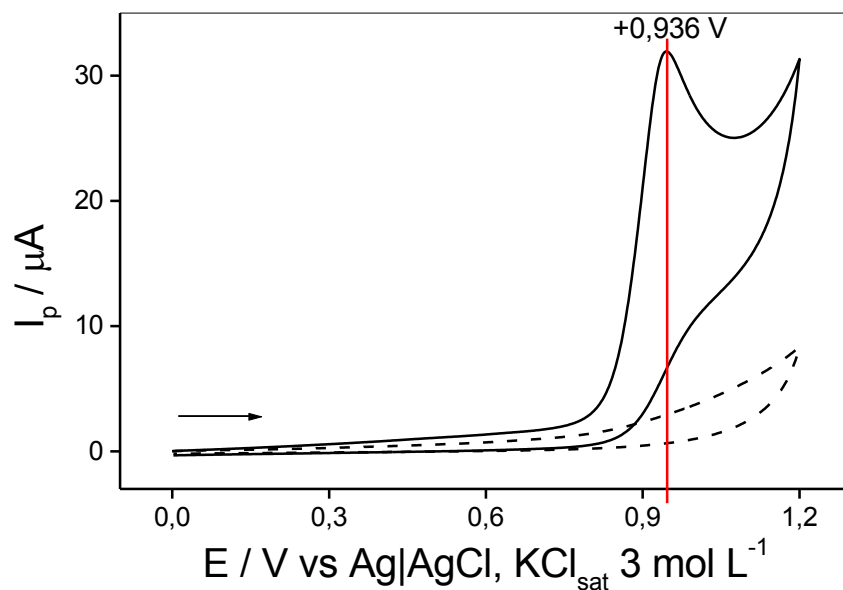


Figura 4. Voltametria cíclica de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de SFT em eletrodo GCE na presença (—) e na ausência (....) de SFT. Eletrólito de suporte: Tampão fosfato pH 7,0. Condições voltamétricas: $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

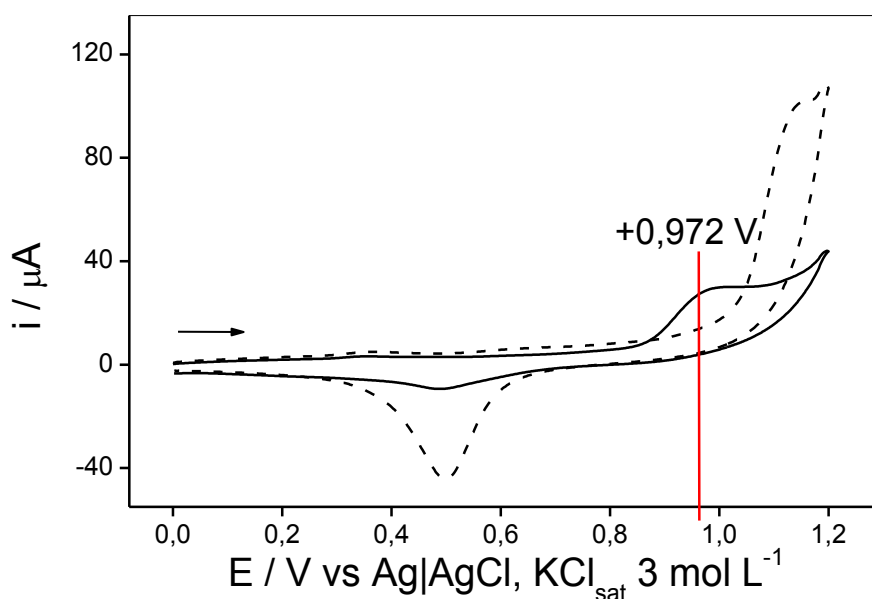


Figura 5. Voltametria cíclica de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de SFT em eletrodo de ouro na presença (—) e na ausência (....) de SFT. Eletrólito de suporte: Tampão fosfato pH 7,0,0. Condições voltamétricas: $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

A partir da análise dos resultados da Tabela 4 e dos voltamogramas cíclicos das Figuras 4 e 5, foram escolhidos os eletrodos de carbono vítreo - GCE e de ouro - AuE em eletrólito de suporte de KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e em solução tampão fosfato pH 7,0,0, respectivamente, 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 do SFT, além da isenção de picos de outros compostos interferentes.

4.3 Caracterização eletroquímica do SFT por voltametria cíclica (CV)

4.3.1 Comportamento eletroquímico do SFT

A partir da análise dos resultados anteriores, este estudo foi realizado em uma janela de potencial que variou entre 0,0 V à +1,2 V, utilizando os eletrodos de carbono vítreo (GCE) e de ouro (AuE) como eletrodos de trabalho e em solução de KOH 0,10 mol L⁻¹ e solução tampão fosfato pH 7,0 como eletrólitos de suporte, respectivamente. Nessas condições, para ambos os eletrodos e suas respectivas soluções de eletrólito de suporte, foi monitorado um pico de corrente anódica próximo ao potencial +0,936 V, atribuído ao processo de oxidação do herbicida em estudo.

4.3.2 Estudo de ciclos sucessivos

Para verificar se ocorre a passivação da superfície eletródica 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. Os voltamogramas, para os eletrodos de GCE e AuE, estão ilustrados nas Figuras 6 e 7, respectivamente.

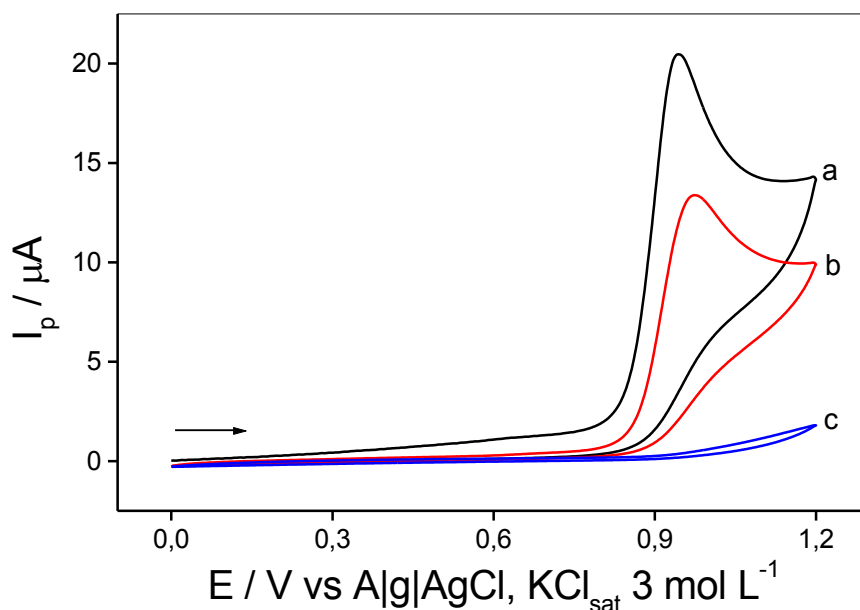


Figura 6. Voltamogramas cíclicos sucessivos de solução de SFT 1,00 mmol L⁻¹ em eletrodo de carbono vítreo sem limpeza do eletrodo de trabalho entre as medidas, sendo: 1° ciclo (a); 2° ciclo (b) e 10° ciclo (c). Condições voltamétricas: $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrólito de suporte: solução de KOH 0,10 mol L⁻¹.

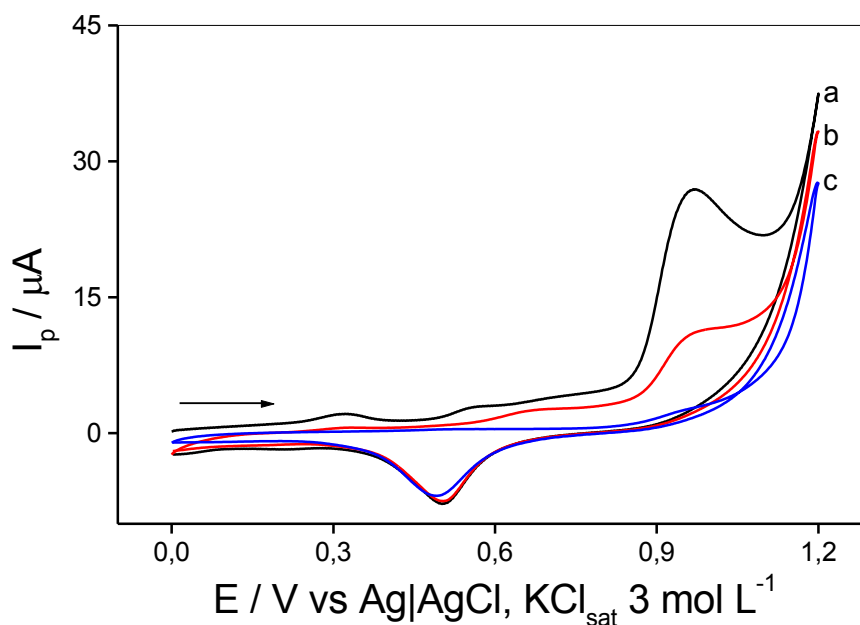


Figura 7. Voltamogramas cíclicos sucessivos de solução de SFT 1,00 mmol L⁻¹ em eletrodo de eletrodo de ouro sem limpeza do eletrodo de trabalho entre as medidas, sendo: 1° ciclo (a); 2° ciclo (b) e 10° ciclo (c). Condições voltamétricas: $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrólito de suporte: solução de Tampão fosfato pH 7,0.

A partir da observação dos voltamogramas acima, para ambos os eletrodos, 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 ciclo de 63 % para GCE em KOH 0,10 mol L⁻¹ e de 21 % para AuE em solução tampão fosfato pH 7,0. Ao final do décimo ciclo, a identificação do pico de oxidação do analito é impossível em ambas às condições de análise. Tal comportamento sugere que a superfície do eletrodo foi passivada pela adsorção do SFT 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.

4.3.3 Estudo da influência da velocidade de varredura de potencial

4.3.3.1 Mecanismo de transporte de massa

A Figura 8 apresenta os voltamogramas cíclicos registrados para uma mesma solução de SFT 1,00 mmol L⁻¹ em KOH 0,10 mol L⁻¹ em GCE, variando a v entre 10 e 500 mV s⁻¹. É observado aumento linear na intensidade de corrente de pico (i_p) em função do aumento de v .

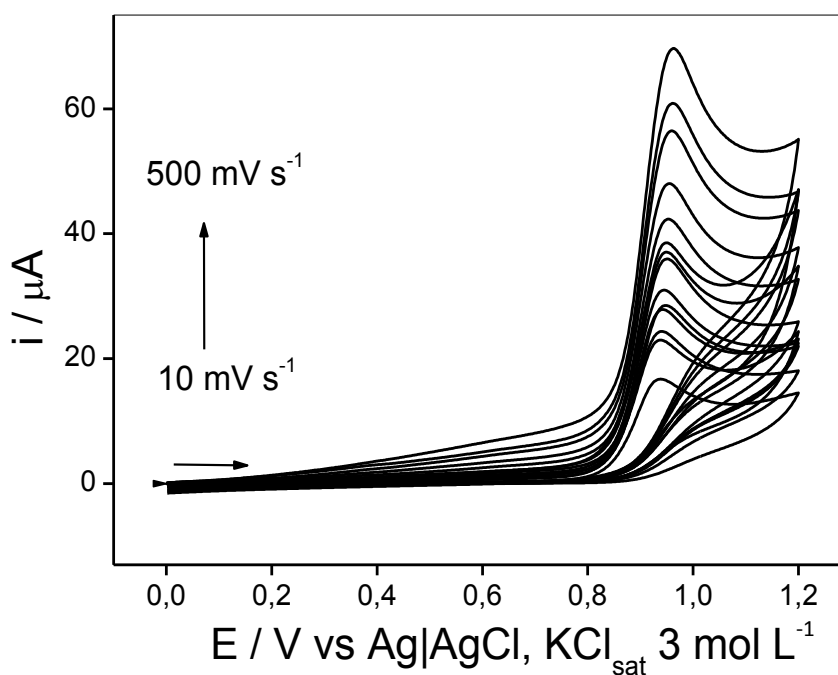


Figura 8. Voltamogramas cíclicos de solução de SFT 1,00 mmol L⁻¹ em KOH 0,10 mol L⁻¹ em diferentes velocidades de varredura, utilizando eletrodo de carbono vítreo, GCE.

Para o eletrodo AuE, a Figura 9 apresenta os voltamogramas cíclicos registrados para uma mesma solução de SFT $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato pH 7,0, variando a v entre 10 e 500 mV s^{-1} . Também se observa um aumento linear na I_p em função do aumento de v .

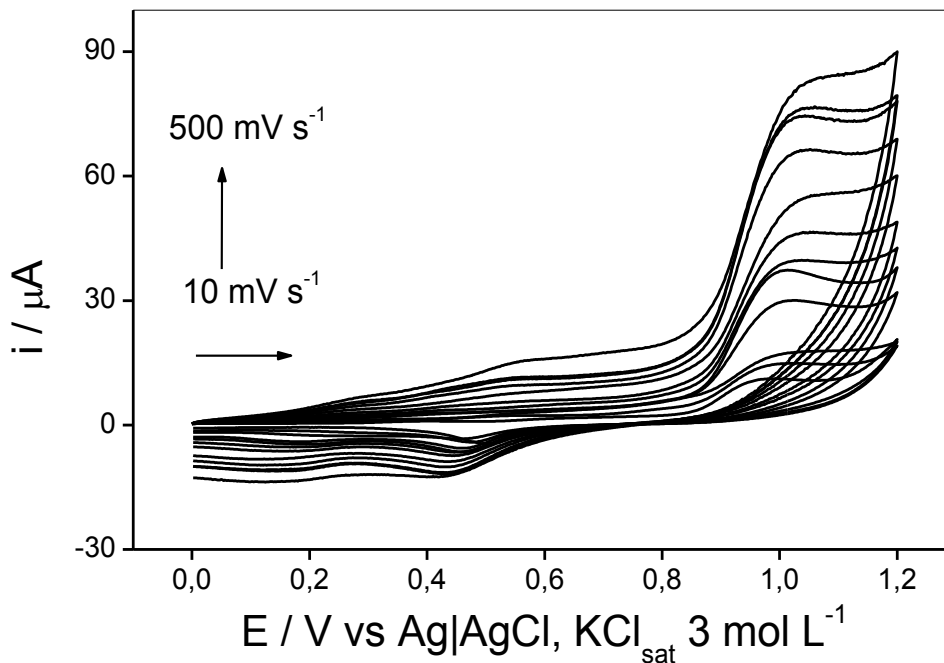


Figura 9. Voltamogramas cíclicos de solução de SFT $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em Tampão de fosfato $0,10 \text{ molL}^{-1}$ pH 7,0 em diferentes velocidades de varredura, utilizando eletrodo de ouro, AuE.

As Figuras 10A e 10B evidenciam a linearidade entre os parâmetros voltamétricos de I_p e a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial ($v^{1/2}$). A relação linear entre I_p vs $v^{1/2}$, como mostra a Tabela 5, 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.

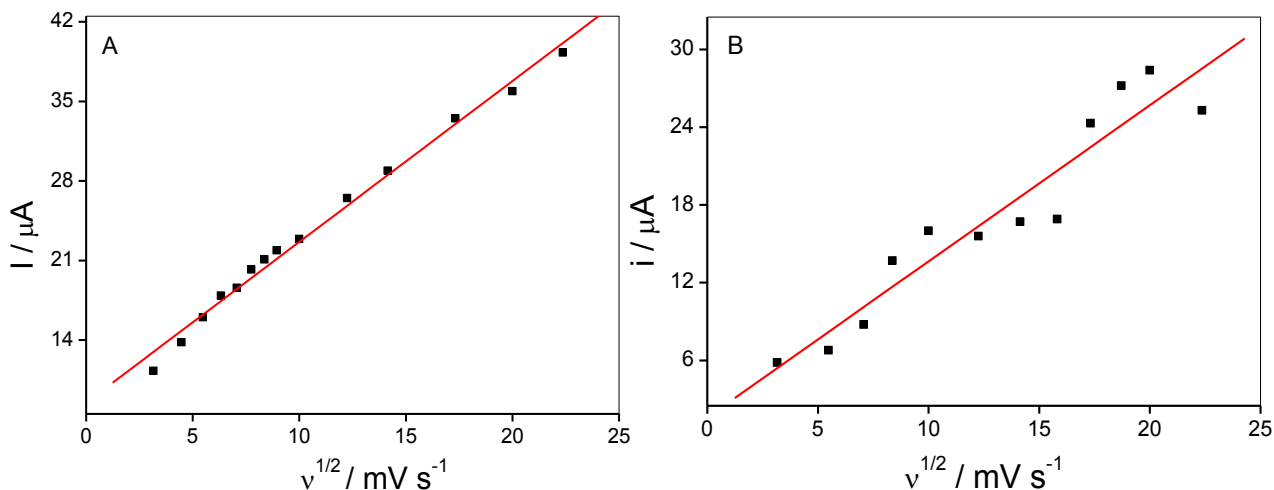


Figura 10. Variação da intensidade da corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial para uma solução de SFT 1,00 mmol L⁻¹ em (A) GCE em KOH 0,10 mol L⁻¹ e em (B) AuE em solução tampão fosfato pH 7,0.

Outro estudo que corrobora essa proposição é a análise dos valores do coeficiente angular do ajuste linear entre $\log(I_p)$ vs. $\log(v)$ (Figuras 11A e 11B). 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.

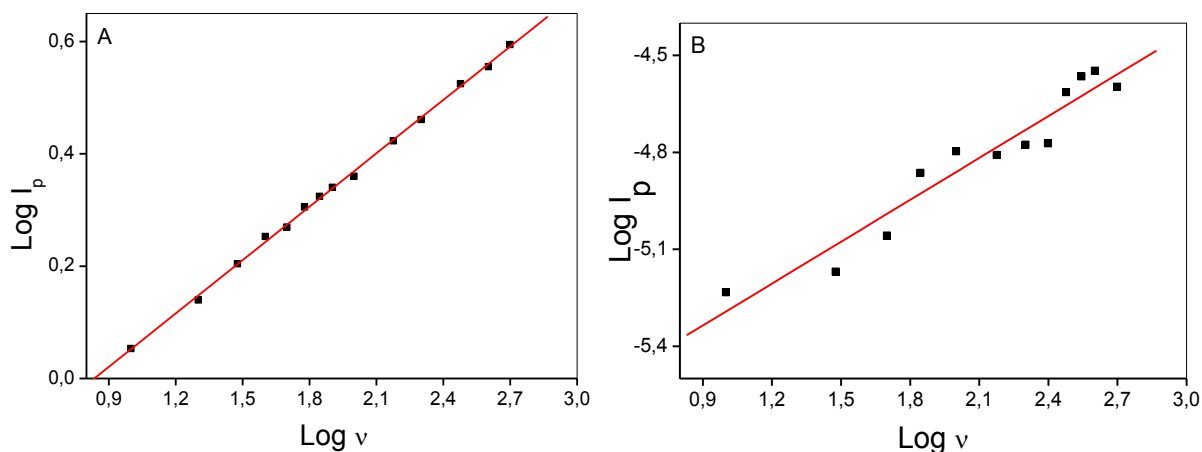


Figura 11. Variação do logaritmo da corrente de pico em função do logaritmo da velocidade de varredura de potencial para uma solução de SFT 1,00 mmol L⁻¹ em (A) GCE em KOH 0,10 mol L⁻¹ e em (B) AuE em Tampão fosfato pH 7,0.

Mais uma vez os resultados observados são coerentes, como pode ser visto pela equação da reta expressa na Tabela 5.

Tabela 7. Resumo das relações lineares entre I_p vs $v^{1/2}$ e $\log(I_p)$ vs. $\log(v)$, analisadas para GCE em KOH 0,10 mol L⁻¹ e AuE em solução tampão fosfato pH 7,0.

Eletrodo	Relação	Equação	r ²
AuE	I_p vs $v^{1/2}$	I_p (A) = 1,599 + 1,205 [$v^{1/2}$]	0,900
	$\log(I_p)$ vs. $\log(v)$	$\log(I_p)$ = -5,725 + 0,432 [$\log(v)$]	0,921
GCE	I_p vs $v^{1/2}$	I_p (A) = 8,492 + 1,415 [$v^{1/2}$]	0,990
	$\log(I_p)$ vs. $\log(v)$	$\log(I_p)$ = -0,265 + 0,317 [$\log(v)$]	0,999

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 CV. 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 CV 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 nas Figuras 12A e 12B.

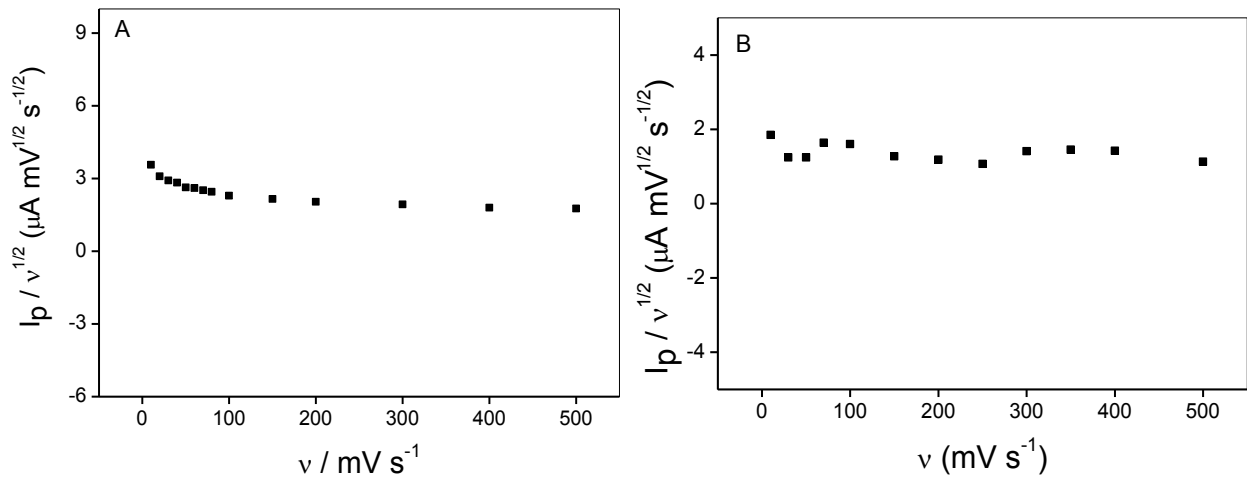


Figura 12. Variação da função corrente ($I_p/v^{1/2}$) em relação à velocidade de varredura de potencial para uma solução de SFT 1,00 mmol L^{-1} em (A) GCE em KOH 0,10 mol L^{-1} e em (B) AuE em solução tampão fosfato pH 7,0.

Outros estudos que corroboram esta proposição são o deslocamento de E_p para potenciais mais positivos com o aumento da v (Figuras 13A e 13B) e a linearidade entre E_p vs. $\log(v)$ (BRETT; BRETT, 1993) expressa por $E_p = 0,909 + 0,0179 [\log(v)]$, $r^2 = 0,994$ e $E_p = 0,921 + 0,059 [\log(v)]$, $r^2 = 0,935$, para GCE e AuE, respectivamente. Este comportamento foi observado nas Figuras 14A e 14B.

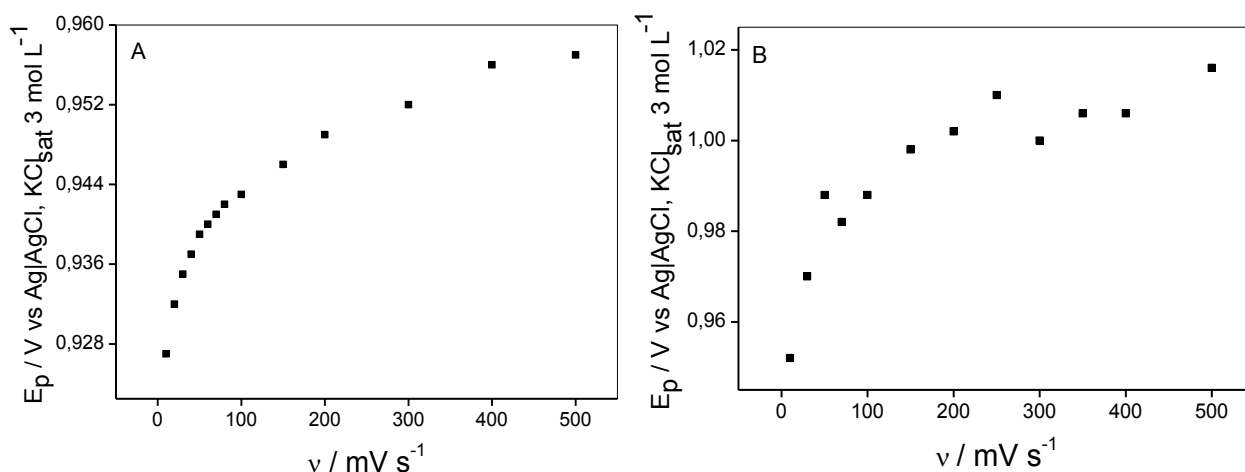


Figura 13. Variação do potencial de pico (E_p) em função do aumento da velocidade de varredura de potencial para uma solução de SFT $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em (A) GCE em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e em (B) AuE em solução tampão fosfato pH 7,0.

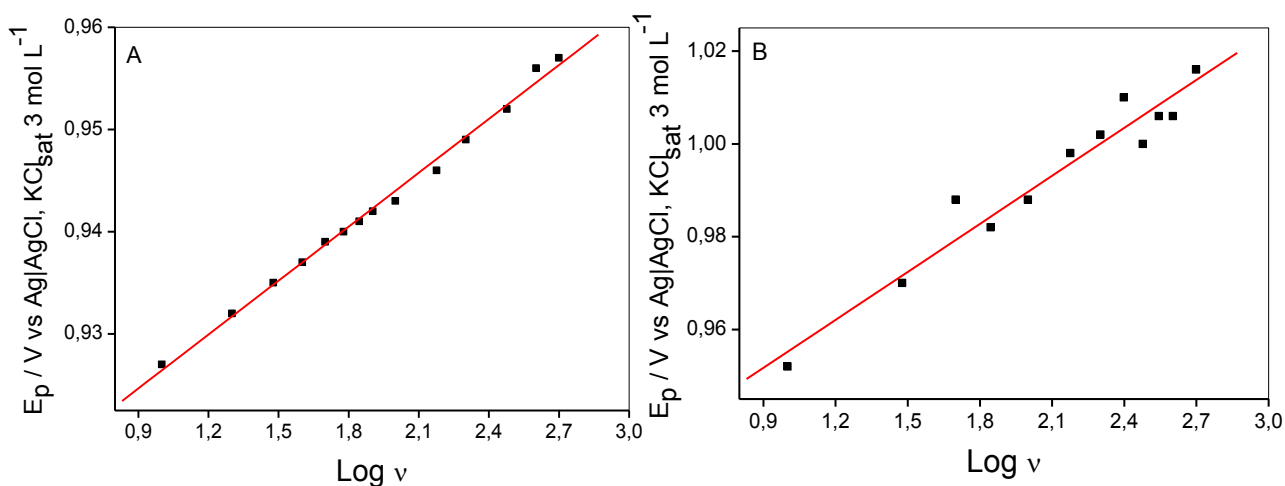


Figura 14. Variação do potencial de pico (E_p) em função do logaritmo da velocidade de varredura de potencial para uma solução de SFT $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em (A) GCE em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e em (B) AuE em solução tampão fosfato pH 7,0.

De acordo com os resultados obtidos anteriormente, o sistema estudado composto por uma solução de SFT $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em GCE em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e em AuE em solução tampão fosfato pH 7,0, podem ser 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 Numero 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 eletródico, obtido experimentalmente.

A Tabela 6 resume os valores encontrados para o GCE em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e para AuE em solução tampão fosfato pH 7,0.

Tabela 8. Número de elétrons transferidos durante o processo redox do SFT em GCE em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e em AuE em Tampão fosfato pH 7,0.

Eletrodo	$W_{1/2} / \text{mV}$	Número de elétrons calculado
GCE	0,099	0,9
AuE	0,081	1,1

Os estudos indicaram que a oxidação do herbicida ocorre com a transferência de um elétron de maneira irreversível, para GCE e AuE, 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 através do uso de CLAE ou RMN. Portanto, como essa etapa do trabalho não foi realizada, sugere-se que o mecanismo de oxidação do sulfentrazone seja aquele que envolve apenas os aspectos voltamétricos teóricos aqui calculados.

4.4 Estudo das melhores condições experimentais

O estudo das melhores condições experimentais para LSV, SWV e DPV, foi feito para os eletrodos de trabalho GCE em eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹ e em AuE em eletrólito de suporte contendo uma solução tampão fosfato pH 7,0.

Nas Figuras 15 e 16 estão representados os voltamogramas obtidos para a otimização do parâmetro amplitude de pulso, A_p , para a técnica DPV utilizando como eletrodo de trabalho o GCE e o AuE, respectivamente.

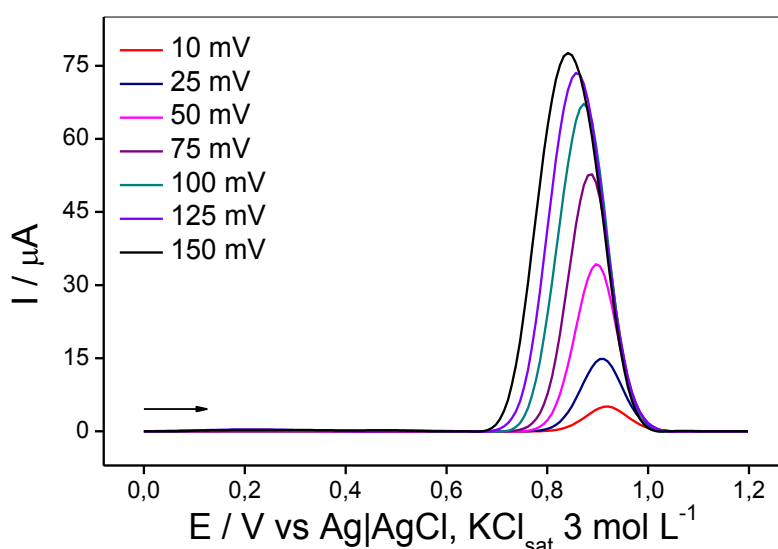


Figura 15. Voltamogramas referentes ao estudo da amplitude de pulso, A_p , da técnica DPV na análise de uma solução de SFT 1,00 mmol L⁻¹ em KOH 0,10 mol L⁻¹ em GCE.

Monitorou-se o sulfentrazone em potencial de pico de +0,936 V e verificou-se que quando o estudo foi realizado na presença de solução de KOH em eletrodo de trabalho GCE, nenhum outro pico de oxidação foi visualizado no intervalo de potencial avaliado, enquanto que para o eletrodo de AuE na presença de solução tampão fosfato, pelo menos dois outros picos de oxidação foram obtidos ($E_p = +0,320$ V e $E_p = +0,516$ V. Sugere-se que a presença desses picos de oxidação deve-se a produtos da reação redox da solução do eletrólito de suporte ou, mesmo, formação de novos produtos provenientes da reação redox do sulfentrazone. No entanto, verifica-se que a otimização da técnica voltamétrica não é afetada, pois monitorou-se apenas o pico de oxidação do SFT.

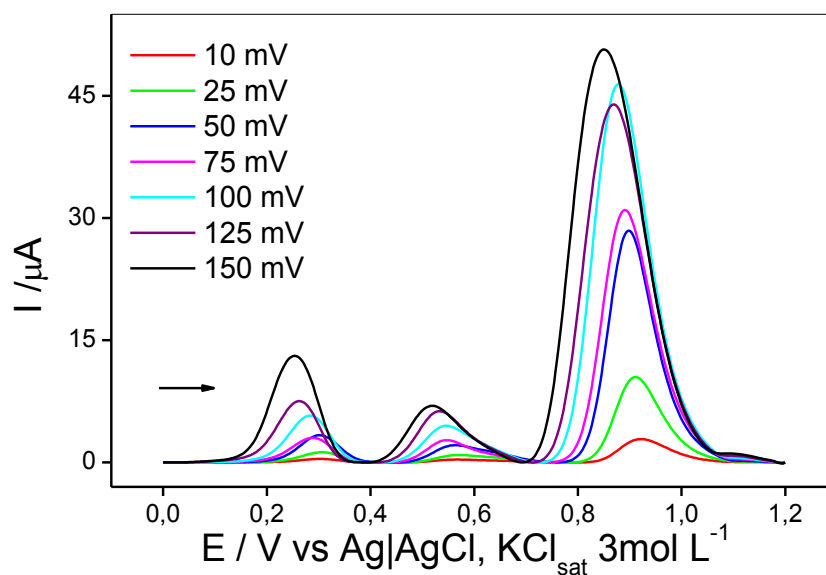


Figura 16. Voltamogramas referentes ao estudo da amplitude de pulso, A_p , da técnica DPV na análise de uma solução de SFT $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em AuE.

Em ambos os voltamogramas foi observado um deslocamento de E_p para valores menores e aumento na intensidade de I_p com o aumento no valor do parâmetro A_p . Para definir o valor ótimo para o parâmetro estudado é necessário analisar os gráficos das Figuras 17 e 18.

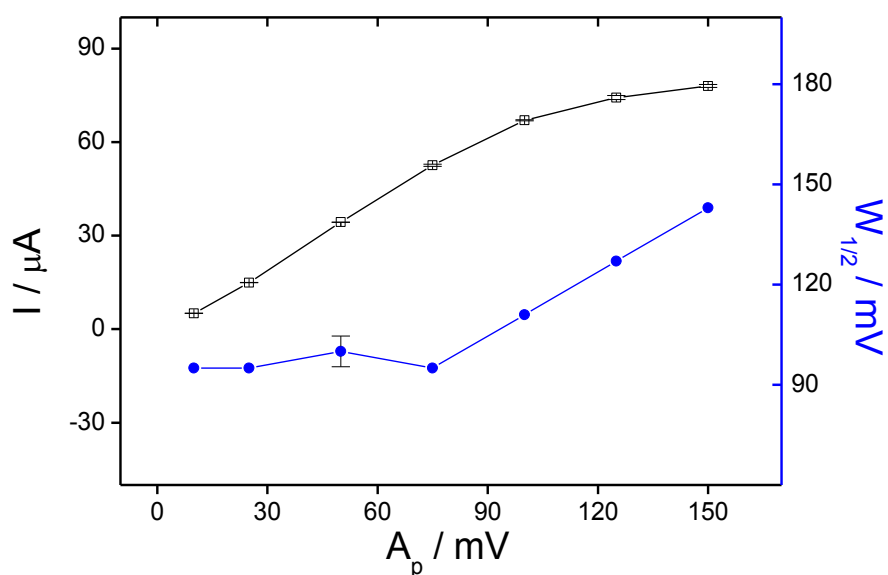


Figura 17. Gráfico das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente A_p , para a técnica DPV em GCE em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

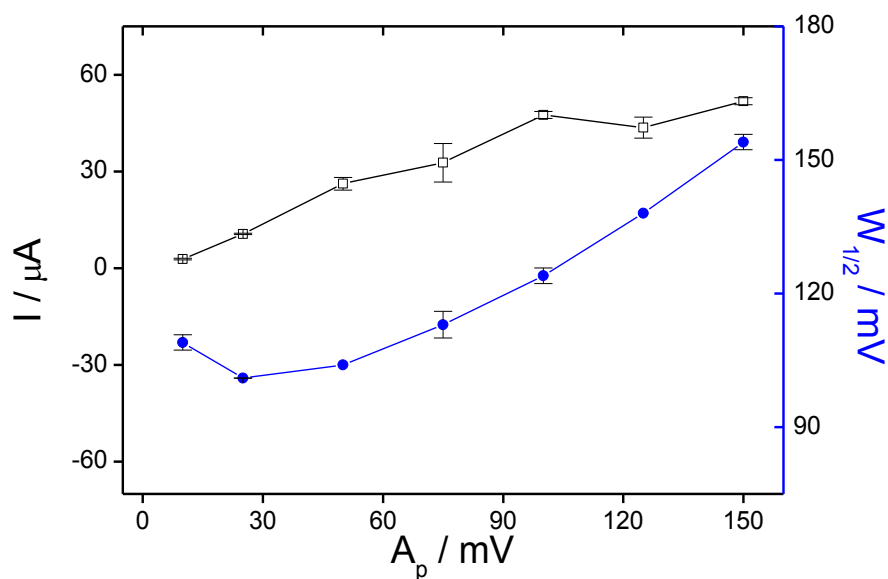


Figura 18. Gráfico das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente A_p , para a técnica DPV em AuE em Tampão fosfato pH 7,0.

A partir da análise dos gráficos acima, o valor definido como ótimo para o parâmetro A_p foi de 100 mV, para ambas as condições de análise, uma vez que para este valor foi obtida a melhor relação entre I_p e $W_{1/2}$, ou seja, com pequenos desvios padrão entre as medidas eletroquímicas.

Os demais voltamogramas e gráficos, obtidos para todos os outros parâmetros avaliados e de todas as técnicas, encontram-se nos ANEXOS I e II. O mesmo estudo e critério de escolha da variável foi realizado para a determinação dos valores ótimos de todos os outros parâmetros estudados.

As Tabelas 7 e 8 apresenta o resumo da otimização dos parâmetros das técnicas LSV, SWV e DPV, tanto para o eletrodo de GCE quanto o de AuE, respectivamente.

Tabela 9. Melhores condições experimentais obtidas para LSV, SWV e DPV para GCE em solução de eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹.

Eletrodo de carbono vítreo – GCE			
Técnica	Parâmetro	Faixa de otimização	Valor ótimo
LSV	I_v	1 – 30 mV	1 mV
	v	10 – 200 mVs ⁻¹	200 mVs ⁻¹
	A_p	10 – 100 mV	40 mV
SWV	f	10 – 275 Hz	100 Hz
	I_v	1 – 15 mV	10 mV
	v	2 – 75 mVs ⁻¹	40 mVs ⁻¹
DPV	A_p	10 – 150 mV	100 mV
	t_p	2 – 20 ms	2 ms

Tabela 10. Melhores condições experimentais obtidas LSV, SWV e DPV para AuE em solução de eletrólito de suporte Tampão fosfato pH 7,0.

Eletrodo de Au – que			
Técnica	Parâmetro	Faixa de otimização	Valor ótimo
LSV	I_v	1 – 30 mV	1 mV
	v	10 – 150 mVs ⁻¹	100 mVs ⁻¹
	A_p	10 – 100 mV	40 mV
SWV	f	10 – 100 Hz	75 Hz
	I_v	1 – 10 mV	4 mV
	v	2 – 25 mVs ⁻¹	15 mVs ⁻¹
DPV	A_p	10 – 150 mV	100 mV
	t_p	2 – 20 ms	2 ms

4.4.1 Comparação entre os métodos voltamétricos estudados

No intuito de comparar e avaliar as respostas voltamétricas dos três métodos para estudo do sulfentrazone, foi realizada a análise de uma solução de SFT 1,00 mmol L⁻¹, usando as melhores condições dos três métodos, tanto por GCE em KOH 0,10 mol L⁻¹ quanto por AuE em solução tampão fosfato pH 7,0,0.

Os voltamogramas obtidos para a oxidação do herbicida nas condições definidas estão ilustrados nas Figura 19 (A e B).

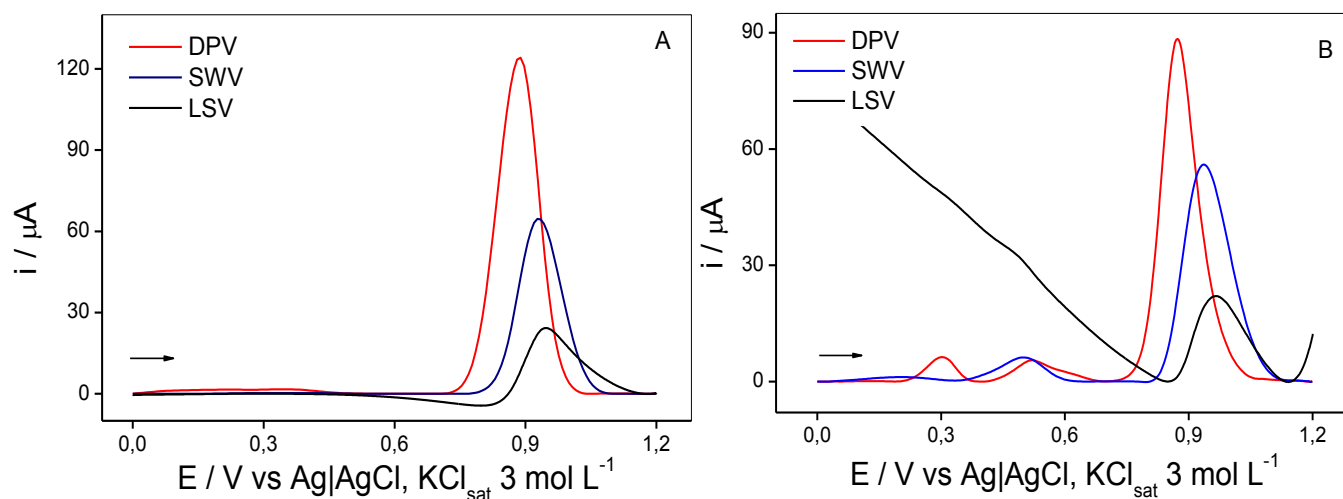


Figura 19. Voltamogramas de uma solução de SFT $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ (A) em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em CGE e (B) em solução tampão fosfato pH 7,0 em eletrodo de AuE.

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.

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

Tabela 11. Valores de I_p , E_p e $W_{1/2}$ definidos por LSV, SWV e DPV, para GCE em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e AuE em solução tampão fosfato pH 7,0,0.

Eletrodo	Técnica	$I_p / \mu\text{A}$	E_p / V	$W_{1/2} / \text{V}$
GCE	LSV	2,21	0,944	0,117
	SWV	6,14	0,932	0,115
	DPV	11,5	0,886	0,108
AuE	LSV	1,76	0,972	0,144
	SWV	5,58	0,936	0,128
	DPV	7,82	0,874	0,102

Diante das informações obtidas experimentalmente para cada método, a DPV foi selecionada para dar prosseguimento aos estudos voltamétricos da

determinação de sulfentrazone, uma vez que ela apresentou maior sensibilidade e seletividade quando comparada com as técnicas LSV e SWV, para ambas as condições de análise.

4.4.2 Estudo de pré-concentração

Foi realizado o estudo de pré-concentração do SFT no intuito de melhorar a sensibilidade do método proposto.

Este estudo foi realizado utilizando-se o método DPV nas melhores condições, onde se analisou uma solução de SFT $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ com eletrodo de carbono vítreo e em solução tampão fosfato para o eletrodo de ouro.

Inicialmente, fez-se o estudo do potencial de deposição, E_d . Para isso, o valor de tempo de deposição, t_d , foi fixado em 90 s e E_d variando de $-0,4$ a $+0,8$ V, para GCE, e de $-0,4$ a $+1,4$ V para AuE.

Os voltamogramas registrados estão ilustrados na Figura 20, para GCE e na Figura 21, para AuE.

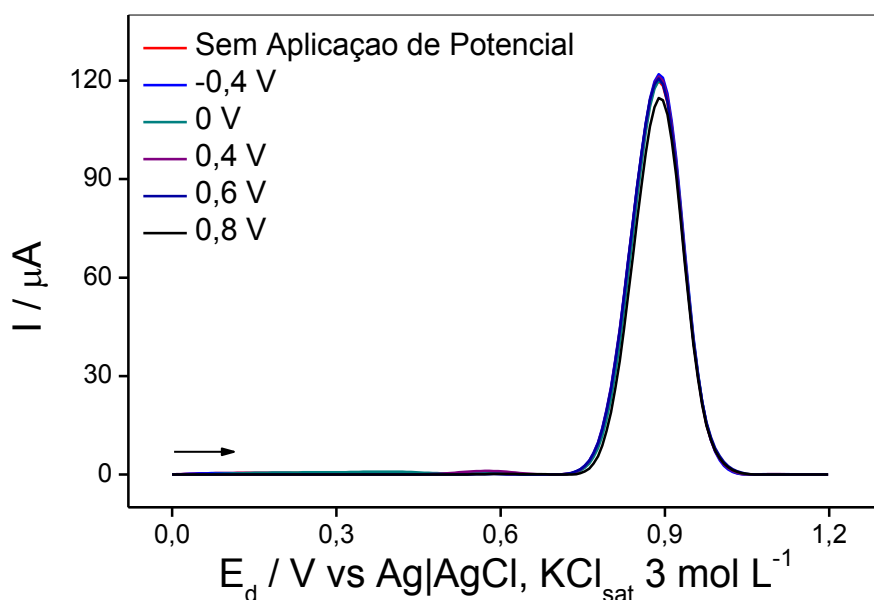


Figura 20. Voltamogramas referentes ao estudo da aplicação de potenciais de depósito para a análise de uma solução de SFT $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em GCE, $t_d = 90\text{s}$.

A aplicação de E_d sobre o GCE em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, até o valor $+0,6 \text{ V}$, não provocou diferença no valor de I_p do herbicida, no entanto, a partir desse valor de potencial, verificou-se que a intensidade de I_p diminuiu (Figura 22 A).

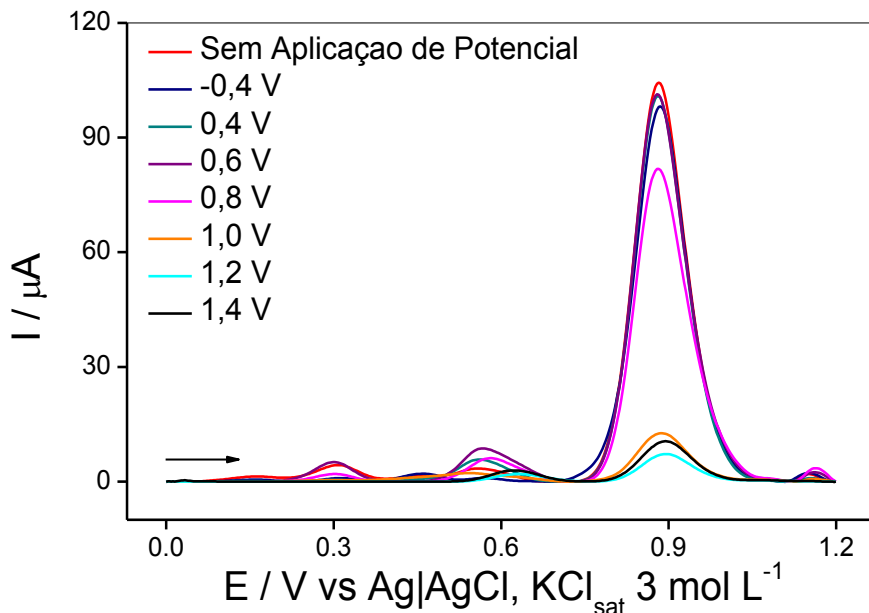


Figura 21. Voltamogramas referentes ao estudo da aplicação de potenciais de depósito para a análise de uma solução de SFT $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato pH $7,0,0$ em AuE, $t_d = 90\text{s}$.

A aplicação de E_d sobre o AuE em solução tampão fosfato pH $7,0,0$ ocasionou decréscimo na intensidade de I_p referente à oxidação do analito com acréscimo no valor de E_d (Figura 22 B).

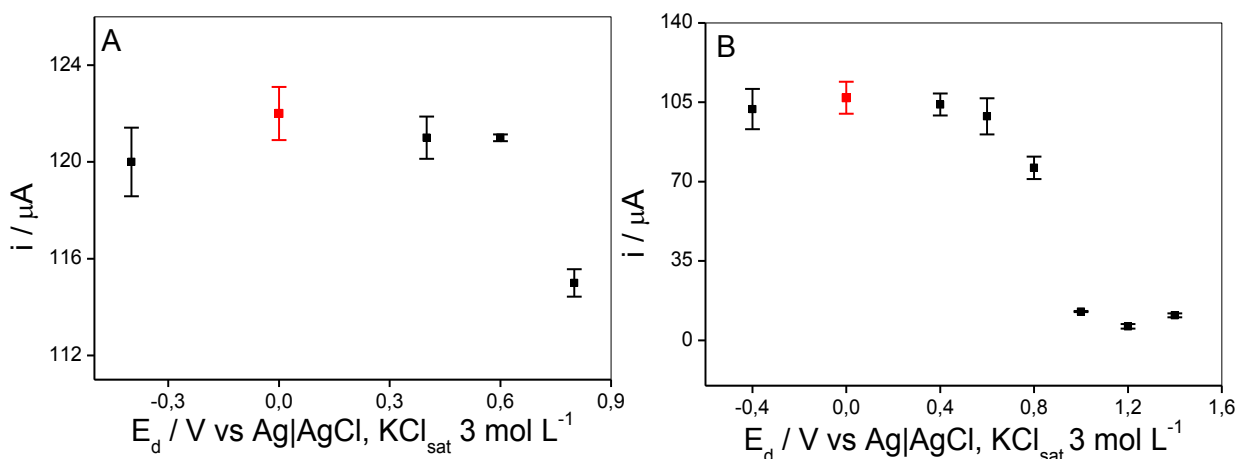


Figura 22. Estudo da influência da aplicação do potencial de depósito na resposta eletroquímica da análise de uma solução de SFT utilizando DPV em (A) em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em GCE e (B) em solução tampão fosfato pH $7,0,0$ em AuE.

A partir da análise das Figuras 20, 21 e 22 A e 22 B, referentes ao uso dos eletrodos de GCE e AuE, respectivamente, é possível perceber que a não aplicação de E_d , em ambas condições de análise, gera melhores resultados de intensidade de I_p do que os obtidos com aplicação de E_d , para a resposta voltamétrica do sulfentrazone.

Não foi realizado o estudo posterior do tempo de deposição, pois os resultados evidenciaram que não há melhora nos valores de I_p para a resposta voltamétrica da SFT com a utilização de pré-concentração por eletrólise. Assim, optou-se por não utilizar a etapa de pré-concentração no desenvolvimento desta metodologia voltamétrica.

A Figura 23 mostra uma comparação dos voltamogramas obtidos por DPV, nas condições otimizadas, de uma solução de SFT $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em GCE e em solução tampão de fosfato pH 7,0 em AuE.

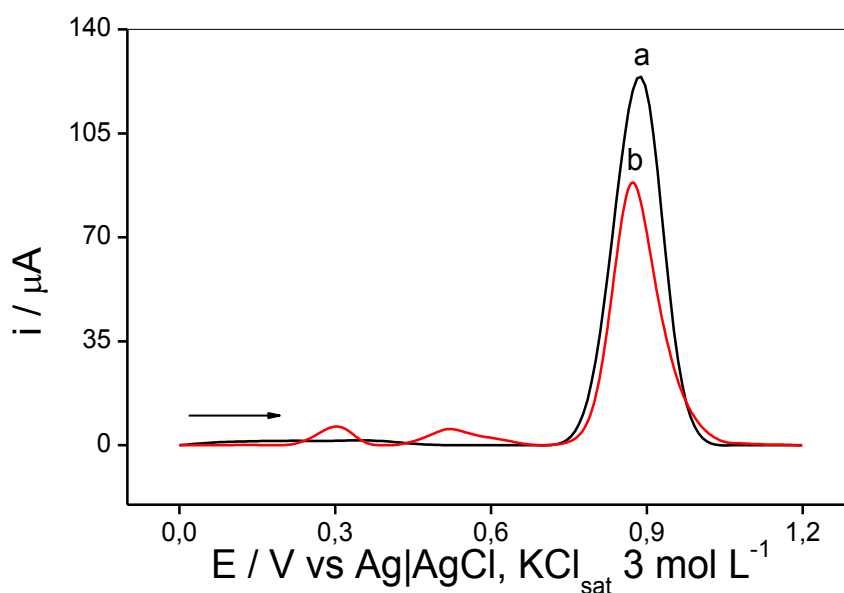


Figura 23. Comparação dos voltamogramas obtidos de uma solução de SFT (a) em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em GCE e (b) em Tampão fosfato pH 7,0 em AuE, por DPV.

A intensidade de corrente (I_p) obtida pelo uso do eletrodo de GCE em solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi 68 % maior do que a obtida por AuE em solução tampão de fosfato. Assim, optou-se por utilizar somente o GCE em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em todos os demais estudos realizados para a análise de sulfentrazone.

4.5 Estudo da extração do SFT

A Figura 24 ilustra a célula eletroquímica utilizada para desenvolvimento do método proposto.

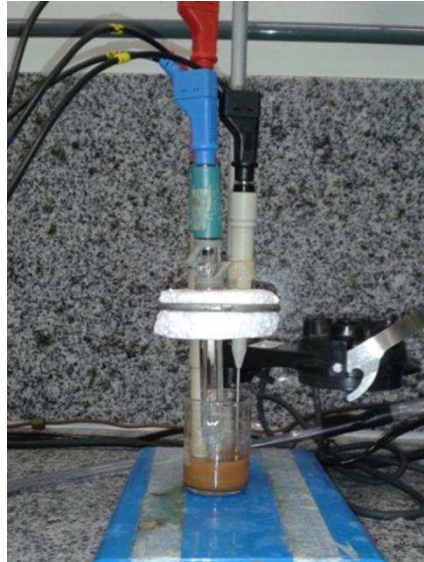


Figura 24. Célula eletroquímica utilizada para o desenvolvimento do método para quantificação de SFT em amostras de solo.

Após verificar a possibilidade de análise direta do herbicida na matriz de solo, avaliou-se a possível sorção e / ou degradação do SFT nas condições de análise. A Figura 25 mostra o gráfico de I_p em função do tempo utilizado para esse estudo.

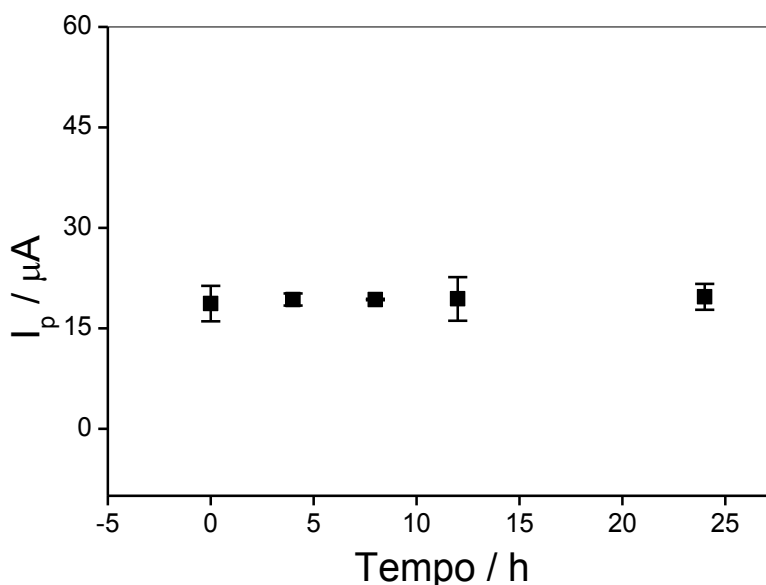


Figura 25. Estudo da sorção/degradação do SFT em matriz de solo na presença de eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹ utilizando-se GCE e DPV. Condições voltamétricas: $v = 40 \text{ mV s}^{-1}$; $A_p = 100 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$.

Analisando o gráfico da Figura 25 é possível perceber que a intensidade de corrente (I_p) permanece praticamente constante com o tempo de agitação, indicando que não houve sorção e / ou degradação do herbicida nas condições de análise por um período de 24 horas. No entanto, ocorreu decomposição da matéria orgânica do solo, provavelmente devido à reação química da solução do eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹, desprendendo um odor desagradável.

Após verificar que não ocorreu a sorção e/ou degradação do herbicida no período de tempo estudado, foi investigado o tempo necessário para extração do analito da matriz de solo. A Figura 26 ilustra esse estudo.

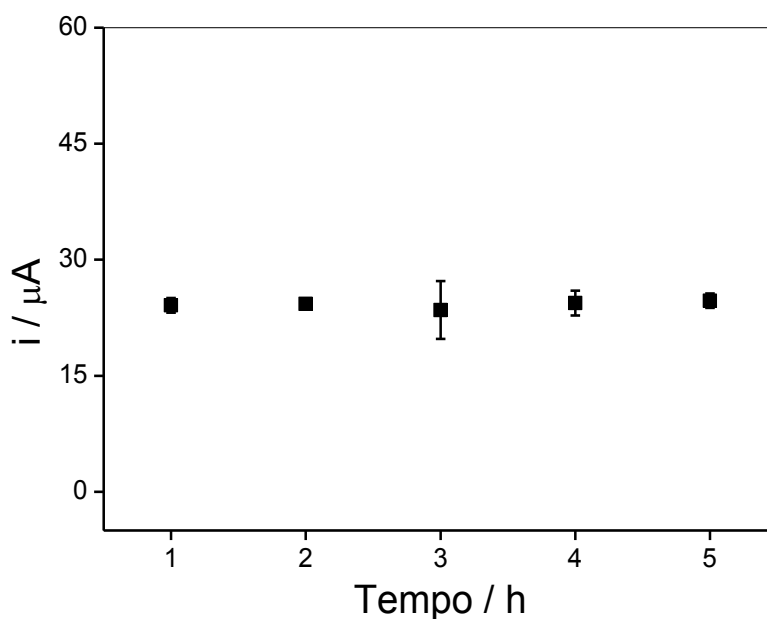


Figura 26. Estudo do tempo necessário para extração do SFT da matriz de solo em KOH 0,10 mol L⁻¹ utilizando-se GCE e DPV. Condições voltamétricas: $v = 40 \text{ mV s}^{-1}$; $A_p = 100 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$.

De acordo com o gráfico da Figura 26, a dessorção do SFT ocorre imediatamente após o contato com a solução de eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹, sendo que a intensidade de corrente (I_p) permanece praticamente constante durante o período de 5 horas.

O comportamento observado nos dois estudos pode estar relacionado ao pK_a do SFT e ao pH da solução do eletrólito de suporte. O pK_a desse herbicida é de 6,56 e o pH da solução KOH 0,10 mol L⁻¹ é 13. De acordo com os cálculos realizados utilizando a planilha AlfaDist.12v.7 (OLIVEIRA, s.d.), após o pH 8 praticamente todo o analito em solução está sob a forma molecular α_1 (Figura 27).

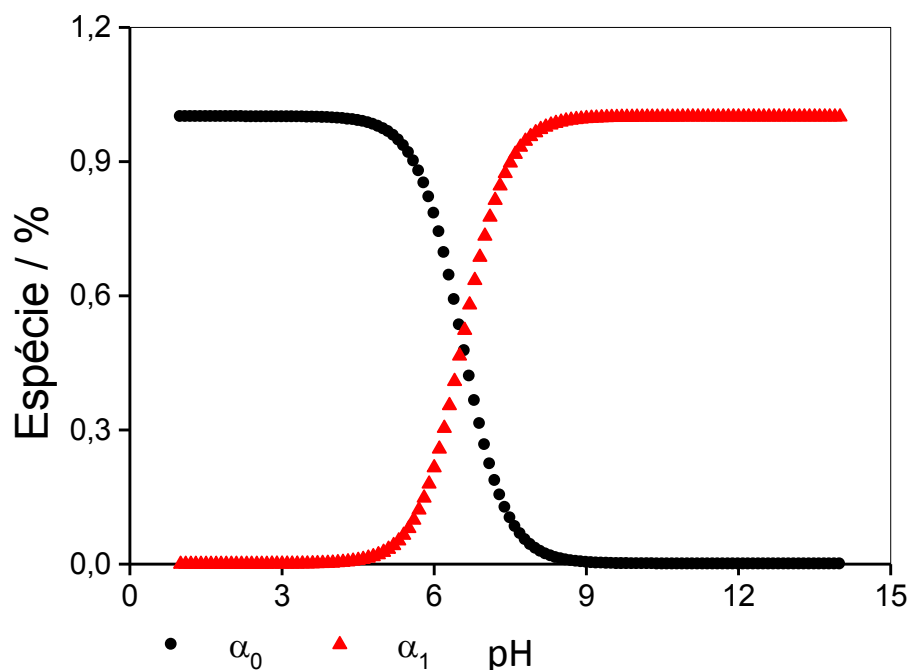


Figura 27. Distribuição da espécie protonada (α_0) e desprotonada (α_1) do SFT em diferentes valores de pH.

Há diversos estudos que afirmam que o pH e a mineralogia do solo são os atributos de maior importância na sorção dos herbicidas de caráter ácido (GUO, 2003; OLIVEIRA JR; REGITANO, 2009). Observa-se que quanto maior o pH em relação ao pK_a do herbicida, menor é a quantidade sorvida do herbicida no material coloidal, o qual permanece disponível na solução do solo, sendo este comportamento observado para os seguintes herbicidas: imazaquin (GOETZ et al., 1986), imazetaphyr (OLIVEIRA JR., 1999b), 2,4-D (SPADOTTO et al., 2003), picloran (ASSIS et al., 2011a), dentre outros.

Conclui-se, portanto, pelos estudos de extração e de sorção do sulfentrazone no solo, que é possível fazer o monitoramento voltamétrico desse herbicida na presença e ausência de matriz.

4.6 Curva analítica na ausência de matriz

A Figura 28 mostra os voltamogramas obtidos para cada solução de SFT no intervalo de potencial definido no item 4.1.

A curva analítica apresentada na Figura 29 foi construída pelo ajuste linear da relação entre I_p versus a concentração analítica de SFT e pode ser

descrita pela seguinte equação: $i_p \text{ (A)} = 3,22654 \times 10^{-6} + 2,8246 \times 10^{-7} C_{\text{SFT}}$ (mg L^{-1}) com $r^2 = 0,997$.

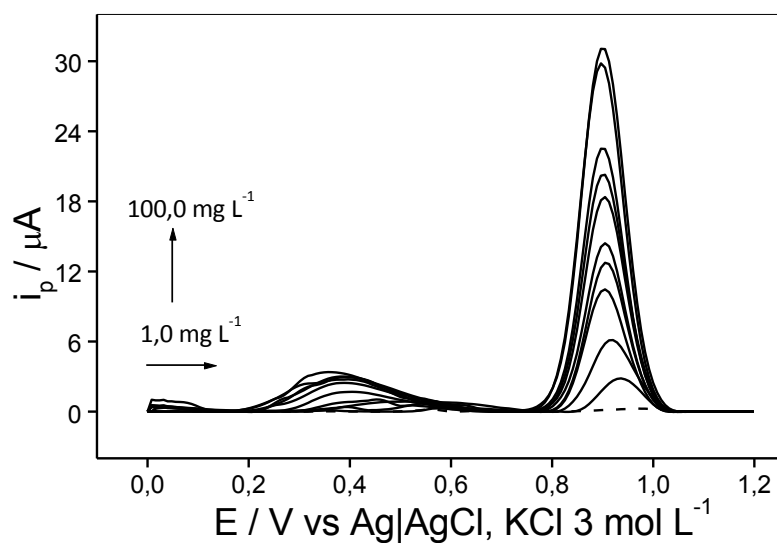


Figura 28. Voltamogramas do pico de oxidação do SFT obtidos por DPV. Condições voltamétricas: $v = 40 \text{ mV s}^{-1}$; $A_p = 100 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$.

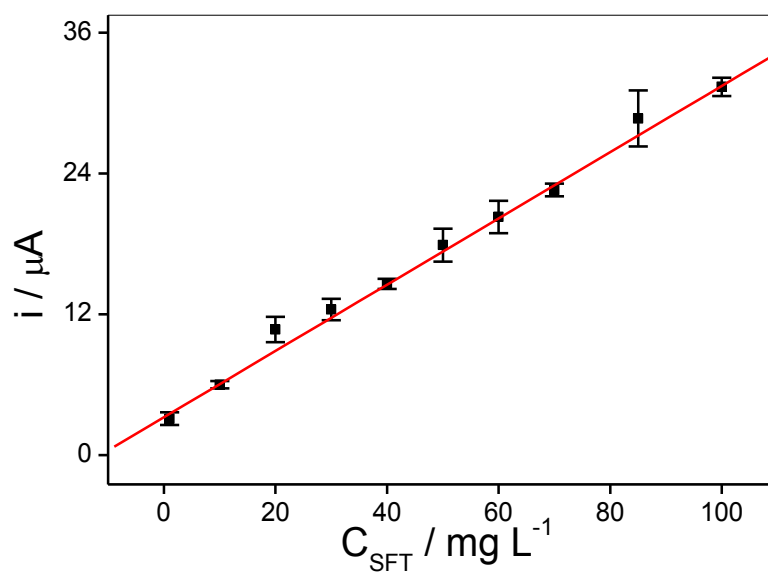


Figura 29. Curva analítica de SFT por DPV na ausência de matriz de solo em eletrodo de carbono vítreo e solução de eletrólito suporte KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

4.7 Curva analítica na presença de matriz

A Figura 30 mostra os voltamogramas obtidos para cada concentração de SFT no intervalo de potencial definido no item 4.1.

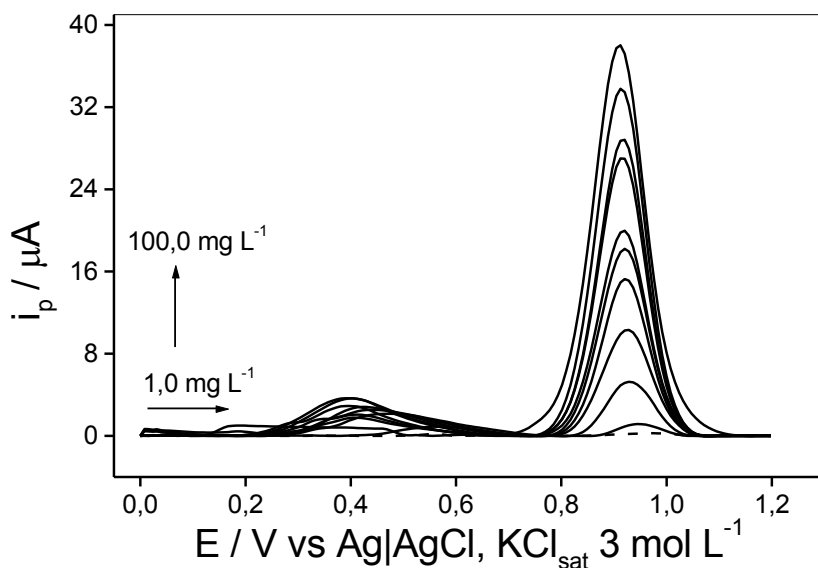


Figura 30. Voltamogramas do pico de oxidação do SFT na presença de matriz obtidos por DPV. Condições voltamétricas: $\nu = 40 \text{ mV s}^{-1}$; $A_p = 100 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$.

A curva analítica apresentada na Figura 31 foi construída pelo ajuste linear da relação entre I_p versus a concentração analítica de SFT e pode ser descrita pela seguinte equação: $I_p \text{ (A)} = 2,3779 \times 10^{-6} + 3,54637 \times 10^{-7} C_{\text{SFT}}$ (mg L^{-1}), com $r^2 = 0,990$.

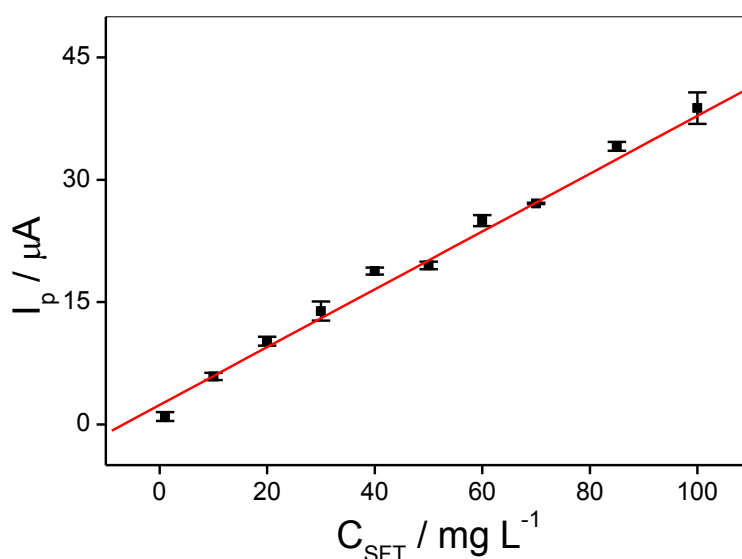


Figura 31. Curva analítica de SFT por DPV na presença de matriz de solo em eletrodo de carbono vítreo e solução de eletrólito suporte KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

4.8 Efeito de matriz

O efeito de matriz foi avaliado, estatisticamente, pelo teste de identidade de modelo. Segundo Regazzi (1996), aplica-se o teste de identidade de modelo a fim de avaliar se um conjunto de equações pode ser representado por uma equação comum.

Desta forma recorreu-se a utilização do teste de identidade de modelo para verificar se as curvas na ausência e na presença de matriz, representadas na Figura 32 são semelhantes.

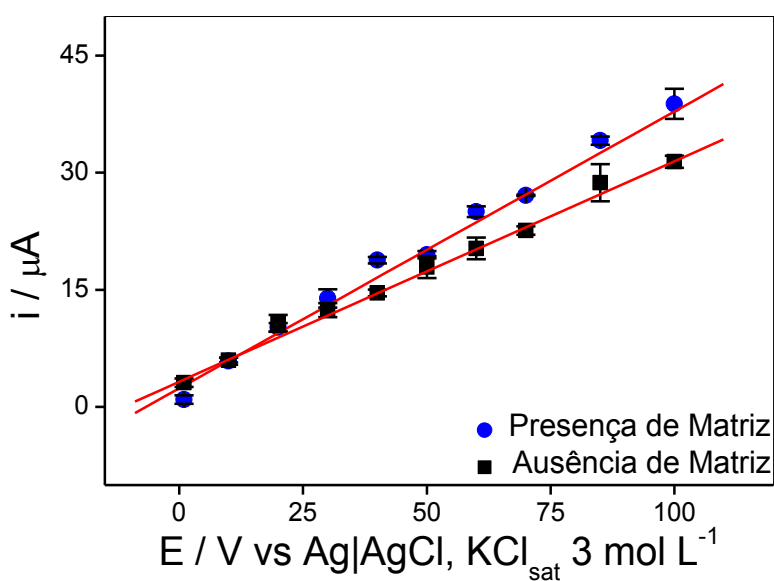


Figura 32. Curvas analíticas obtidas por DPV na ausência de matriz (■) e presença de matriz de solo (●).

Contudo, verificou-se que existe diferença significativa entre ambas as curvas analíticas ($p < 0,001$), 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 do analito, em nenhuma das situações de análise. Este resultado pode ser visto nas Figuras 3, 4, 5, 26 e 27 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 correlação 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 12. Equação da curva analítica e coeficiente correlação linear (r^2) para as curvas analíticas de SFT obtidas por DPV na presença e ausência de matriz.

Matriz	Equação da curva analítica	r^2
Ausência	$I_p (A) = 3,22654 \times 10^{-6} + 2,8246 \times 10^{-7} C_{SFT} (mg L^{-1})$	0,997
Solo	$I_p (A) = 2,3779 \times 10^{-6} + 3,54637 \times 10^{-7} C_{SFT} (mg L^{-1})$	0,990

Em ambos os casos os valores são aceitáveis segundo a ANVISA, que estabelece como critério mínimo aceitável $r \geq 0,99$.

4.9.3 Limite de detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

Os limites de detecção, LD, e quantificação, LQ, 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 LD e LQ.

Os resultados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 13. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método.

Matriz	b	S_b	LD		LQ	
			(mg L ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)
Ausência	$2,825 \times 10^{-7}$	$7,063 \times 10^{-8}$	0,750	3,75	2,50	12,5
Solo	$3,546 \times 10^{-7}$	$1,004 \times 10^{-7}$	0,849	4,24	2,83	14,2

Não há, na legislação brasileira, até o presente momento um valor de limite máximo de resíduo (LMR) para o SFT no solo.

Segundo a ANVISA o LMR para a cultura do café é de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$, valor esse abaixo dos limites de detecção e quantificação do método proposto, no entanto, devido a forma de aplicação do SFT, pode-se esperar encontrar maior concentração deste no solo do que na cultura. A permanência do herbicida no solo pode também ocasionar contaminação de outras culturas, quando há rotação de cultura, e contaminação de lençóis de águas subterrâneas. Assim, em um solo contaminado com SFT, provavelmente, será possível detectá-lo ou quantificá-lo pelo método voltamétrico proposto.

4.9.4 Exatidão

Neste trabalho a exatidão foi estudada pelos ensaios de recuperação aparente de três níveis de concentrações diferentes do analito em estudo e, também, por comparação com a metodologia de análise por CLAE com detecção por UV-Vis. 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).

Como o método proposto apresentou efeito de matriz, os ensaios de recuperação foram realizados pelo método de adição de padrão. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

As Figuras 33A e 33B, 34A e 34B, 35A e 35B mostram os voltamogramas obtidos e as respectivas curvas analíticas para cada nível de

concentração estudada, sendo elas: 5,0 mg L⁻¹; 40,0 mg L⁻¹ e 75,0 mg L⁻¹, respectivamente.

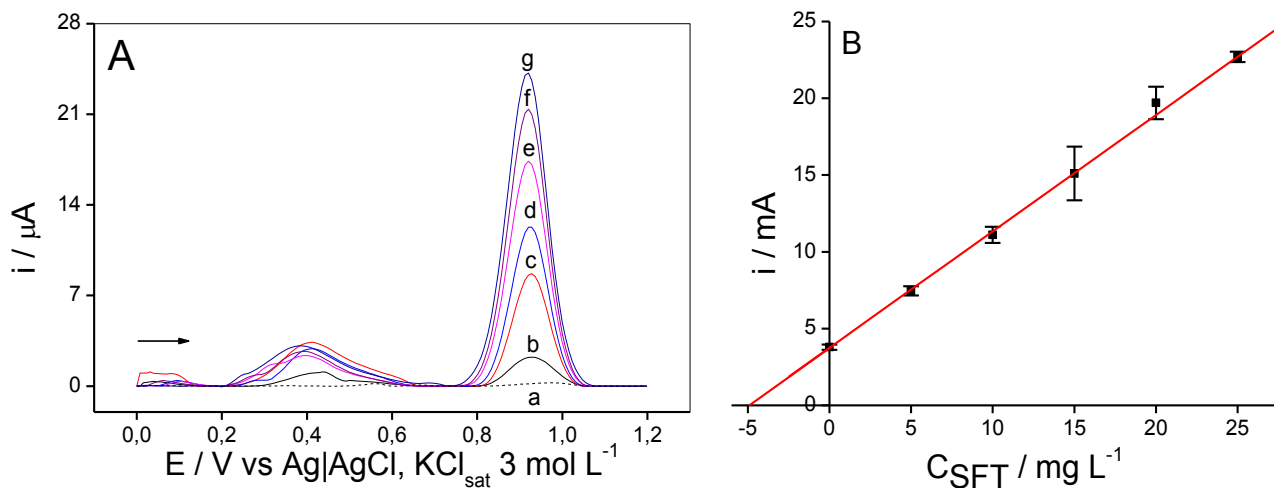


Figura 33. A) Voltamogramas do pico de oxidação de SFT obtidos por DPV para o teste de recuperação na concentração de 5,0 mg L⁻¹. Branco (a); desconhecida e adições sucessivas nas concentrações de: (b) 5,0 mg L⁻¹ (c); 10,0 mg L⁻¹ (d); 15,0 mg L⁻¹ (e); 20,0 mg L⁻¹ (f); 25,0 mg L⁻¹ (g) e (B) curva analítica de SFT por DPV obtida no teste de recuperação. Condições voltamétricas DPV: $\nu = 40 \text{ mVs}^{-1}$; $A_p = 100 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$.

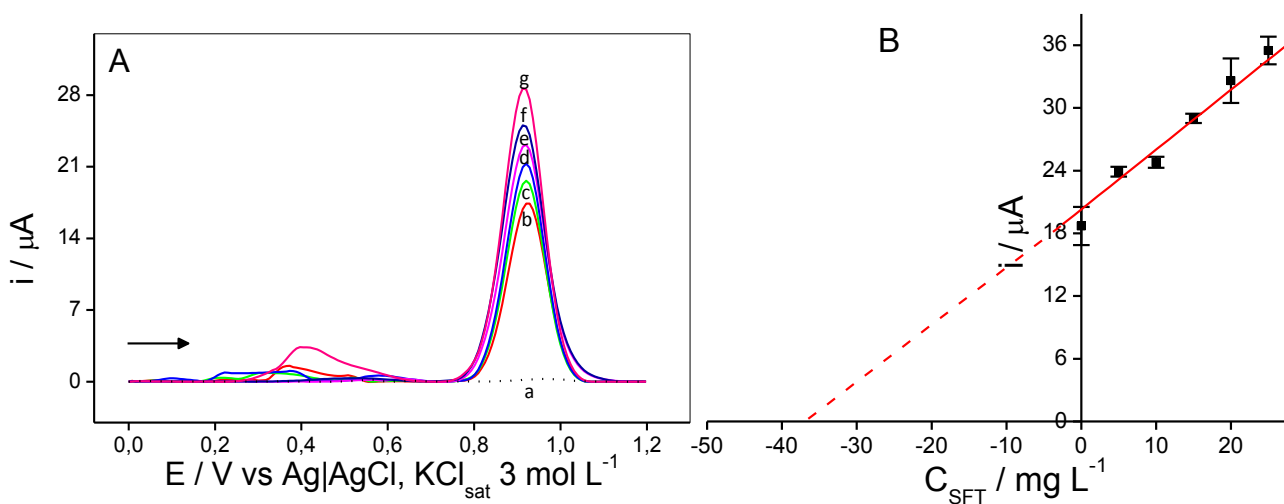


Figura 34. (A) Voltamogramas do pico de oxidação de SFT obtidos por DPV para o teste de recuperação na concentração de 40,0 mg L⁻¹. Branco (a); desconhecida e adições sucessivas nas concentrações de: (b) 5,0 mg L⁻¹ (c); 10,0 mg L⁻¹ (d); 15,0 mg L⁻¹ (e); 20,0 mg L⁻¹ (f); 25,0 mg L⁻¹ (g) e (B) curva analítica de SFT por DPV obtida no teste de recuperação. Condições voltamétricas DPV: $\nu = 40 \text{ mVs}^{-1}$; $A_p = 100 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$.

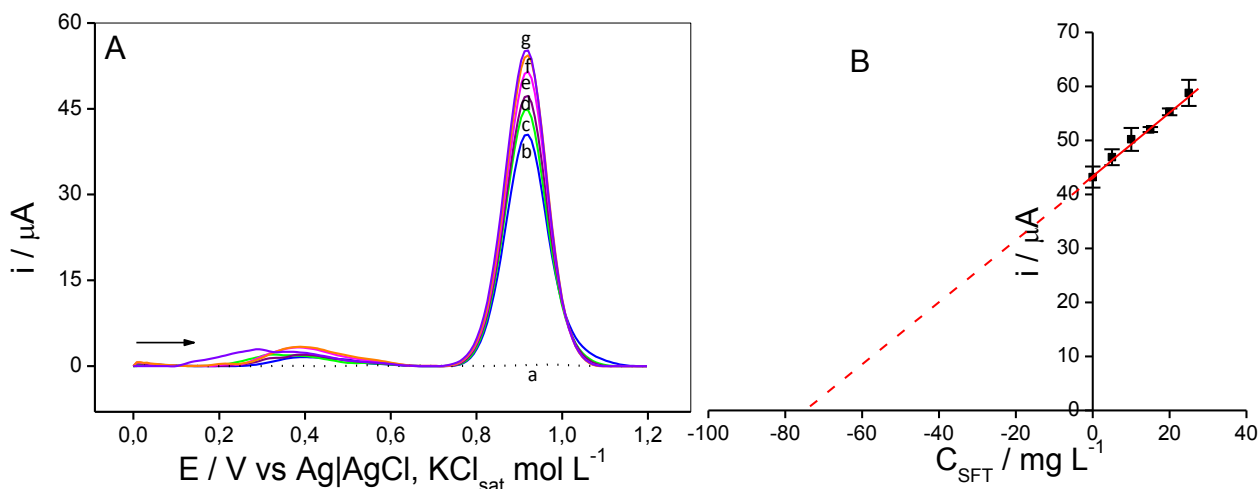


Figura 35. (A) Voltamogramas do pico de oxidação de SFT obtidos por DPV para o teste de recuperação na concentração de 75,0 mg L⁻¹. Branco (a); desconhecida; e adições sucessivas nas concentrações de: (b)5,0 mg L⁻¹ (c); 10,0 mg L⁻¹ (d); 15,0 mg L⁻¹ (e); 20,0 mg L⁻¹ (f); 25,0 mg L⁻¹ (g) e (B) curva analítica de SFT por DPV obtida no teste de recuperação. Condições voltamétricas DPV: $\nu = 40 \text{ mVs}^{-1}$; $A_p = 100 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$.

A Tabela 12 mostra as equações da regressão linear para cada teste de recuperação.

Tabela 14. Equação da curva analítica e coeficiente correlação linear (r^2) para as curvas analíticas de SFT obtidas por DPV para os testes de recuperação aparente.

Concentração / (mg L ⁻¹)	Equação	r^2
5,00	$I_p (A) = 2,0301 \times 10^{-5} + 7,5796 \times 10^{-7} C_{SFT} (\text{mg L}^{-1})$	0,999
40,0	$I_p (A) = 5,7310 \times 10^{-6} + 7,5796 \times 10^{-7} C_{SFT} (\text{mg L}^{-1})$	0,937
75,0	$I_p (A) = 4,336 \times 10^{-5} + 5,8937 \times 10^{-7} C_{SFT} (\text{mg L}^{-1})$	0,989

A porcentagem de recuperação foi calculada pela equação 3 descrita no item 3.6.4. A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos para cada nível de concentração estudado.

Tabela 15. Resultados obtidos por DPV para ensaios de recuperação aparente de SFT para as amostras de solo.

Concentração (mg L ⁻¹)	Recuperação (%)
5,00	94,28 – 103,16
40,0	88,53 – 97,23
75,0	91,71 – 98,09

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.

Adicionalmente, os resultados obtidos a partir do teste de recuperação aparente foram comparados, estatisticamente pelos testes F (Fisher-Snedecor) e *t-student* a 95% de confiança, em cada nível de concentração com os obtidos a partir da análise cromatográfica a fim de avaliar a exatidão do método proposto. A Figura 36 mostra a curva analítica, na presença de matriz, obtida por CLAE. A equação da reta obtida para essa análise é de $A = 69120,3977 + 428161,3669 C_{SFT}(\text{mg L}^{-1})$, $r^2 = 0,999$.

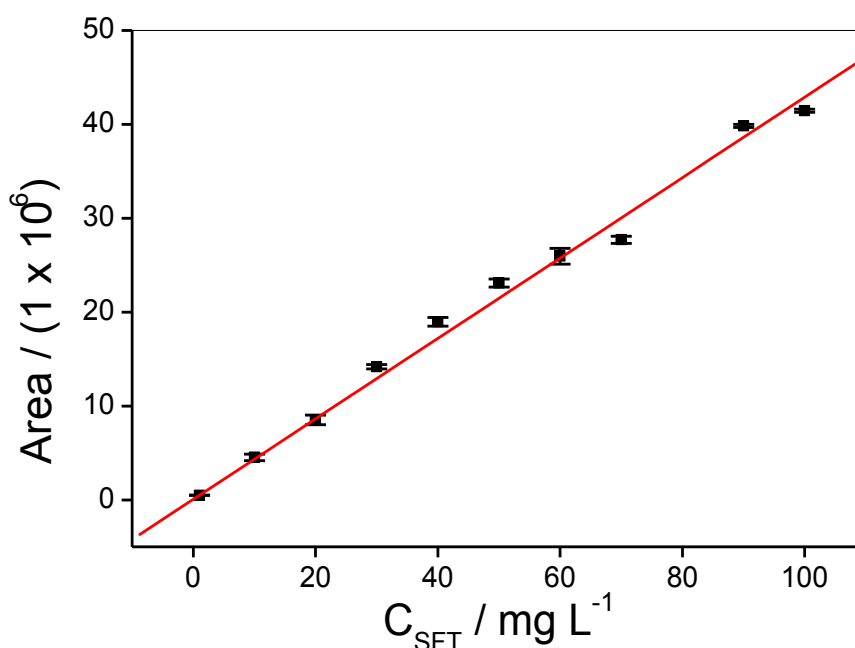


Figura 36. Curva analítica de SFT na presença de matriz por CLAE.

A Figura 37 ilustra um cromatograma obtido do extrato do solo fortificado com 75 mg L^{-1} de sulfentrazone.

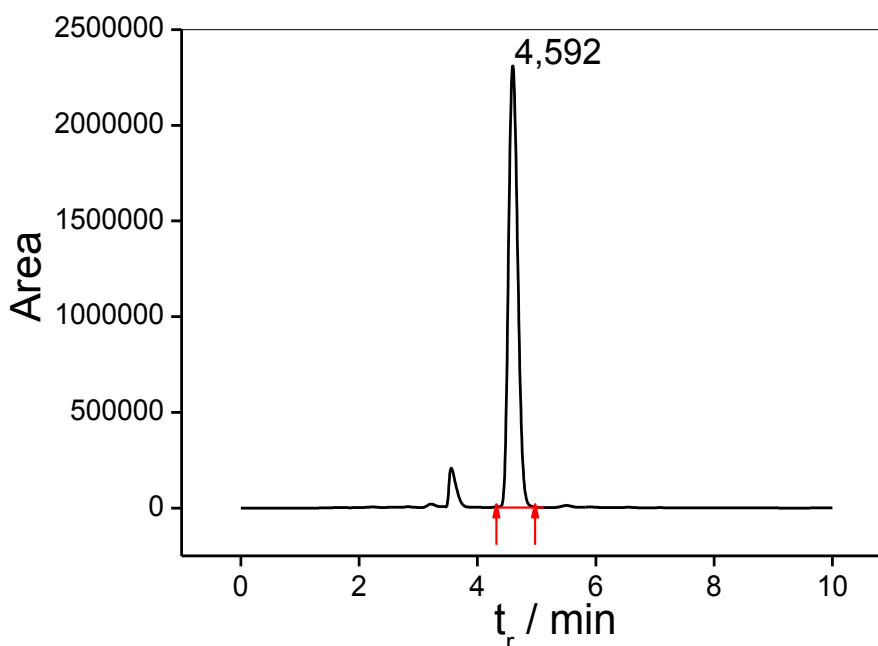


Figura 37. Cromatograma obtido do extrato do solo fortificado com $75,0 \text{ mg L}^{-1}$ de sulfentrazone.

Os cromatogramas obtidos do extrato do solo fortificado com $5,00 \text{ mg L}^{-1}$ e com 40 mg L^{-1} , encontram-se no ANEXO III.

A partir das equações 1 e 2, descritas no item 3.6.3, calculou-se os limites de detecção, LD, e quantificação, LQ, do método cromatográfico na presença de matriz, os valores encontrados foram de $2,59$ e $8,64 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente.

A percentagem de recuperação foi calculada pela equação 3 descrita no item 3.6.4. A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos para cada nível de concentração estudado.

Tabela 16. Resultados obtidos por CLAE para os ensaios de recuperação aparente de SFT para as amostras de solo.

Concentração (mg L^{-1})	Recuperação (%)
5,00	109,05 - 116,75
40,0	87,90 – 102,00
75,0	85,91 – 86,43

Novamente, todas as amostras estudadas apresentaram valores de percentagem de recuperação no intervalo aceitável.

Após comparação estatística pelos testes F (Fisher-Snedecor) e *t-Student* a 95% de confiança, é possível concluir que não há diferença significativa entre os resultados encontrados pelos métodos, proposto e validado, para os ensaios de recuperação aparente. Este resultado está apresentado na Tabela 15.

Tabela 17. Resultados dos testes F (Fisher-Snedecor) e *t-student* para avaliação da exatidão.

Níveis de Concentração	<u>Métodos</u>		<u>Valores Significância*</u>	
	DPV	CLAE	Teste F	Teste t
5,00	98,72	112,90	0,91	0,14
40,0	92,88	94,95	0,70	0,83
75,0	94,90	86,17	0,10	0,11

*Adotou-se o nível de significância de $P < 0,05$.

Este resultado corrobora a veracidade do ensaio de recuperação realizado pelo método voltamétrico proposto.

4.9.5 Precisão

A precisão, avaliada segundo os critérios de repetitividade e precisão intermediária, foi calculada a partir da equação 4 item 3.6.5.

Para cálculo da repetitividade foram analisados um conjunto de três 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. Os resultados estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 18. Repetitividade, expressa pelo coeficiente de variação (CV) para as várias concentrações e amostras de solo analisadas no teste de recuperação.

Concentração (mg L ⁻¹)	Coeficiente de variação (%)
5,00	2,65
40,0	4,22
75,0	2,79

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 17.

Tabela 19. Precisão intermediária, expresso pelo coeficiente de variação (CV) para as várias concentrações e amostras de solo analisadas no teste de recuperação aparente.

Concentração (mg L⁻¹)	Coeficiente de variação (%)
5,00	10,9
40,0	4,88
75,0	5,32

Segundo RIBANI, 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 desenvolvida e validada, com sucesso para análise de sulfentrazone, em solução de KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte, em amostras de solo, uma metodologia eletroanalítica utilizando a técnica DPV e eletrodo de carbono vítreo não-modificado. Adicionalmente, a exatidão do método proposto foi validada por comparação com a metodologia padrão de análise, CLAE, os resultados indicaram que o método desenvolvido pode ser aplicado, com exatidão, para detecção e quantificação do sulfentrazone em amostras de solo.

A superfície de carbono do GCE se mostrou sensível à oxidação do herbicida, caracterizada pela presença de um pico de corrente anódica irreversível próximo ao potencial $+0,936 \text{ V vs Ag|AgCl, KCl}_{\text{sat}} 3 \text{ mol L}^{-1}$. A oxidação do SFT 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 do herbicida na matriz de solo bem como se obteve uma boa relação linear entre as concentrações de SFT 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 do SFT 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 do sulfentrazone. Dessa maneira, a metodologia desenvolvida pode ser aprimorada com a utilização de eletrodos de pasta de carbono, com ou sem modificação utilizando-se nanomateriais, para viabilizar a sua utilização em outras 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.

Para elucidar o mecanismo de oxidação do sulfentrazone, sugerem-se estudos qualitativos e quantitativos dos possíveis produtos de oxidação do herbicida, no qual a estrutura molecular de tais compostos poderia ser estudada e, posteriormente, analisada por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a um detector de massas (CLAE-MS) ou por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C .

7 REFERÊNCIAS

- 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.
- 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>
- ASSIS, E C; SILVA, A A; BARBOSA, L C; QUEIROZ, M E R L.; D'ANTONINO, L; CRUZ, L C. Sorption and desorption of picloram in soils under pastures in Brazil. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 29, n. 4, p. 893-899, 2011.
- BARD, A J; FAULKNER, L R. **Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications**. 2 ed. Nova York: John Wiley & Sons, 2001.
- 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.
- BRADY, N. C.; WEIL, R. R.; **The nature and properties of soils**. 13ª ed. Upper Saddle River, EUA: Prentice Hall, 740 p., 1996.
- BRETT, A M; BRETT, C M. **Electrochemistry - Principles, Methods, and Applications**. Nova York: Oxford University Press, 1993.
- BURNS, D T; DANZER, K; TOWNSHEND, A. Use of the terms "recovery" and "apparent recovery" in analytical procedures. Recommendations - **International Union of Pure Applied Chemistry** (IUPAC), v. 74, n. 11, p. 2201–2205, 2002.
- 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.
- CASTANHO, G M; VAZ, C M P; MACHADO, S A S. Electroanalytical procedure for the determination of methylparathion in soils suspensions and its application

for sorption studies with brazilian soils. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.14, n.4, p.594-600, 2003.

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.

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

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de métodos de análise de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro, p. 212, 1997.

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. **Quimica 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.

GOETZ, A J; WEHTJE, G; WALKER, R H; HAJEK, B. Soil solution and mobility characterization of imazaquin. **Weed Sci**, v.34, n.5, p.788-793, 1986.

GUO, J et al. Adsorption, desorption and mobility of fomesafen in Chinese soils. **Water, Air, Soil Poll.** v.148, n.1/4, p.77-85, 2003.

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

IBRAHIM, M S; EI-MAAZAWI, M S; AI-MAGBOUL, K L; KAMAL, M M Determination of amitraz pesticide by adsorptive stripping voltammetry on the hanging mercury drop electrode. **Mikrochim. Acta**. v.137, p.215-220, 2001.

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

INAIM, R; TEKALP, F; Square wave voltammetric determination of diafenthiuron and its applications to water, soil and insecticide formulation. **International journal of environmental analytical chemistry**, v.92, n.1, p. 85-95, 2012.

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

INOUE, M H, OLIVEIRA JR., R S, REGITANO, J B, TORMENA, C A, TORNISIELO, V L; CONSTANTIN, J. Critérios para avaliação do potencial de

lixiviação dos herbicidas comercializados no estado do Paraná. **Planta Daninha**, v.21, n.2, p.313-323, 2003.

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.

LAW, E D. Agricultural electrostatic spray application: a review of significant research and development during the 20th century. **Journal of Electrostatics**. v.51-52, p.25-42, 2001.

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

LIMA, A C.A.; MELO, A M S; PIRES, E V; FERREIRA, R C S; SANT'ANA, A E G; GOULART, M O F; ABREU, F C. Electroanalytical studies of sulfentrazone in protic medium, its degradation by the electro-Fenton process, and toxicity assessment using ss-DNA. **Chemosphere**, v.81, p.884–889, 2010.

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

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.

NICHOLSON, R S; SHAIN, I. Theory of Stationary Electrode Polarography. **Analytical Chemistry** , v.36, n. 4, p.706-723, 1964.

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.

OHMES, G A; MUELLER, T.C. Liquid chromatographic determination of sulfentrazone in soil. **Journal of AOAC International**, v.82, n.5, p.1214-1216, 1999.

OLIVEIRA JÚNIOR, R S; REGITANO, J B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa-MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p.187-248, 2009.

OLIVEIRA JR, R S; KOSKINEN, W C; FERREIRA, F A; KHAKURAL, B R; MULLA, D J; ROBERT, P C. Spatial variability of imazethapyr sorption in soil. **Weed Sci**, v.47, n.2, p.243-248, 1999

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

OLIVEIRA, A. F. **Planilha Excel simplificada para cálculo de graus de dissociação (AlfaDist 12v.7)**. s.d.

OUDOU, H C; ALONSO, R M; JIMÉNEZ, R M. Voltammetric study of the synthetic pyrethroid insecticides cypermethrin and deltamethrin and their determination in environmental samples. **Electroanalysis**. v.13, n.1, p.72-77, 2001.

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.

PASSOS, A. B. R. J. **Sorção, dessorção e lixiviação do sulfentrazone em diferentes solos brasileiros**. 2011. 50f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2011.

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

RAJASEKHAR, R S; CHANDRAMOHAN, K; RAVINDRANATH, B T; SUBRAHMANYAM, K. Electrochemical behaviour of the Acharicide Methiocarb and its residues in soil and water samples. **International Journal of Environmental Sciences**, v.2, n.2, p. 1119-1126, 2011.

REGAZZI, A J. Teste para verificar a identidade de modelos de regressão. **Pesq. Agrop. Bras.**, v.1, n.1, p.1-17, 1996.

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.

ROOWELL, D L. Pesticides and metals . In: **Soil science: methods and applications**. Longman Scientific Technical , 350 p., 1994.

SANTOS, L B O; ABATE, G; MASINI, J C. Developing a continuous flow-square wave voltammetry method for determination of atrazine in soil solutions using the hanging mercury drop electrode. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.17, n.1, p.36-42, 2006.

SARIGÜL, T; INAIM, R. Study and determination of the herbicide cyclosulfamuron by square wave stripping voltammetry. **Electrochimica Acta**. v.54, n. 23, p.5376–5380, 2009a.

SARIGÜL, T; INAIM, R. A direct method for the polarographic determination of herbicide triasulfuron and application to natural samples and agrochemical formulation. **Bioelectrochemistry**. v.75, p.55-60, 2009b.

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 >

SIRISHA, K; MALLIPATTU, S; REDDY, S R J; Differential pulse adsorptive stripping voltammetric determination of chlorpyrifos at a sepiolite modified carbon paste electrode. **Analytical Letters**. v.40, n. 10, p.1939–1950, 2007.

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

SPADOTTO, C A; MATALLO, M B; GOMES, M A F. Sorção do herbicida 2,4-D em solos brasileiros. **Pesticidas: R.Ecotoxicol e Meio Ambiente**, v.13, p.103-110, 2003.

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

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.

UNNEVEHR, L J; PINGALI, P L; ZILBERMAN, D. Changing pesticides policies: Introduction. **Food Policy**, v.22, n.2, p.105-106, 1997.

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

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.

ANEXO I

Otimização das técnicas voltamétricas LSV, SWV e DPV utilizando eletrodo de carbono vítreo em solução de KOH 0,10 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte.

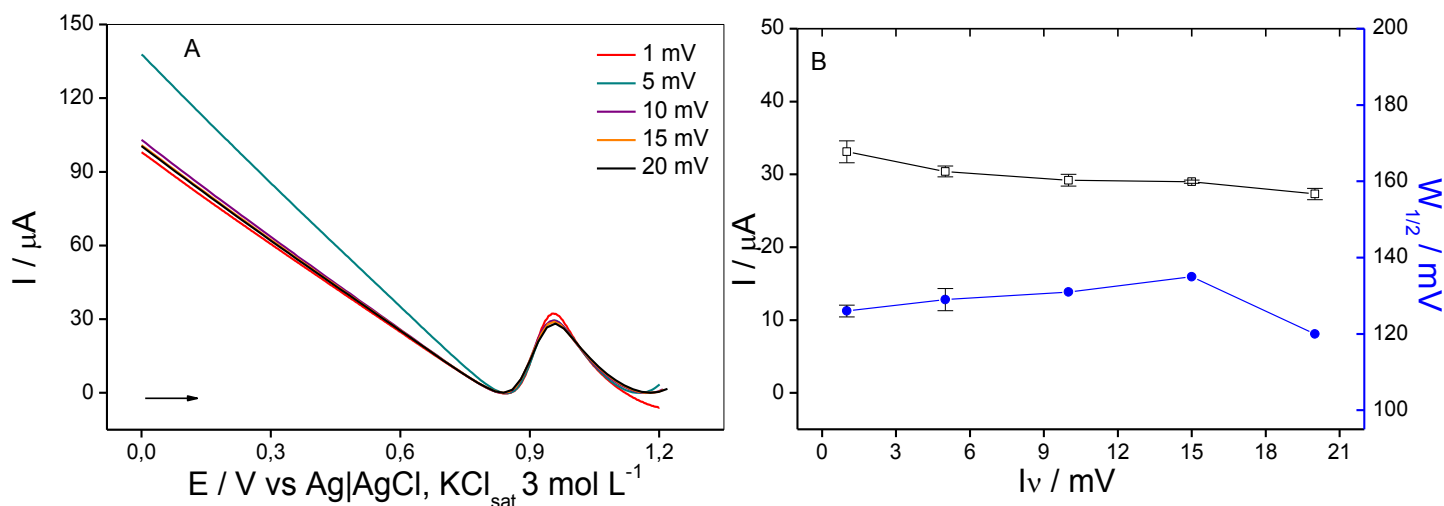


Figura 38. (A) Voltamogramas referentes ao estudo de incremento de varredura, I_v , da técnica LSV na análise de uma solução de SFT 1,00 mmol L⁻¹ em KOH 0,10 mol L⁻¹ em GCE. (B) Gráfico das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente I_v para a técnica LSV em GCE em KOH 0,10 mol L⁻¹.

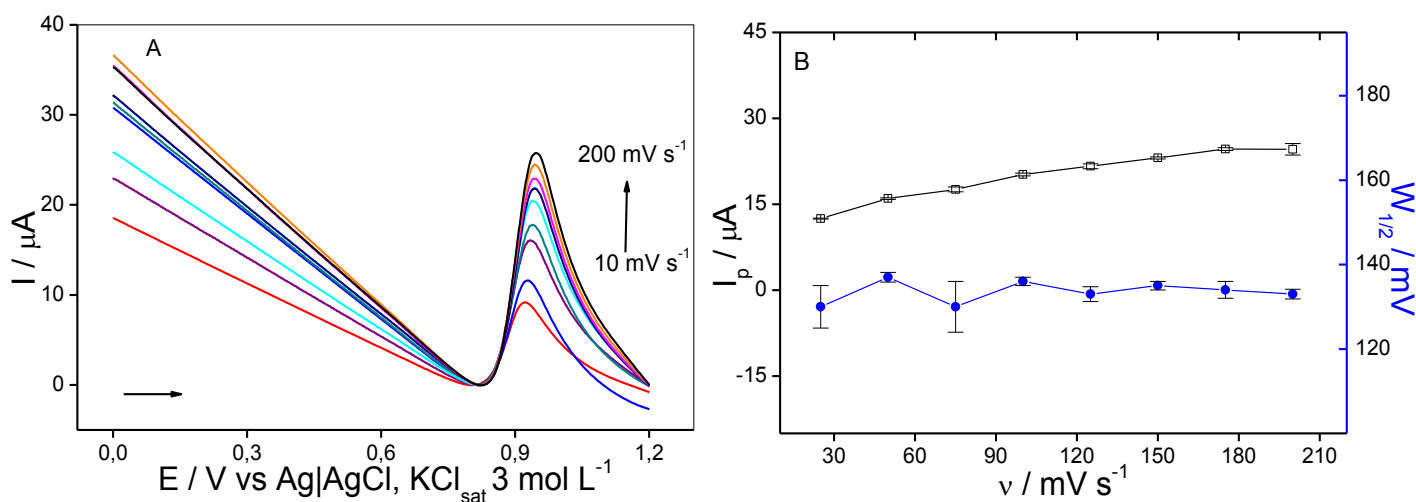


Figura 3938. (A) Voltamogramas referentes ao estudo da velocidade de varredura de potencial, v , da técnica LSV na análise de uma solução de SFT 1,00 mmol L⁻¹ em KOH 0,10 mol L⁻¹ em GCE. (B) Gráfico das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente v para a técnica LSV em KOH 0,10 mol L⁻¹ em GCE.

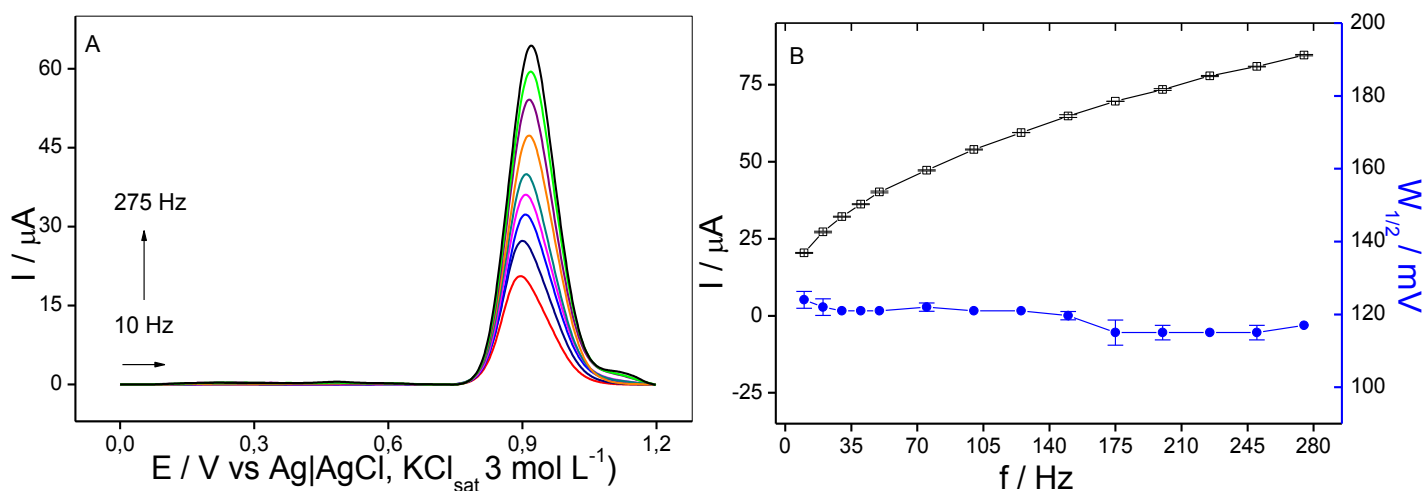


Figura 40. (A) Voltamogramas referentes ao estudo da frequência de potencial, f , da técnica SWV na análise de uma solução de SFT $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em GCE. (B) Gráfico das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente f para a técnica SWV em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em GCE.

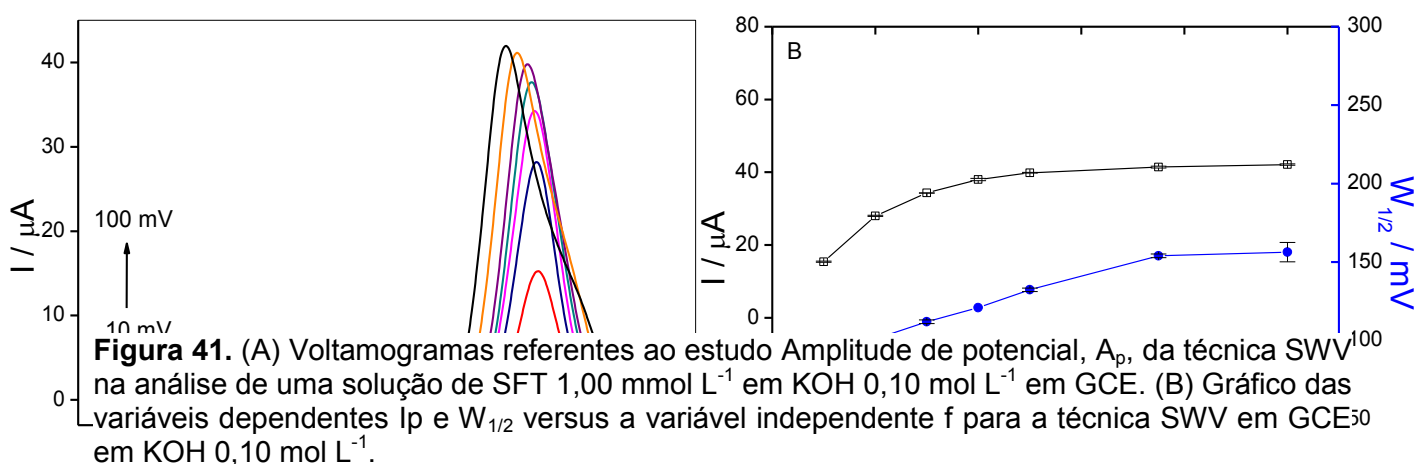


Figura 41. (A) Voltamogramas referentes ao estudo Amplitude de potencial, A_p , da técnica SWV na análise de uma solução de SFT $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em GCE. (B) Gráfico das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente f para a técnica SWV em GCE em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

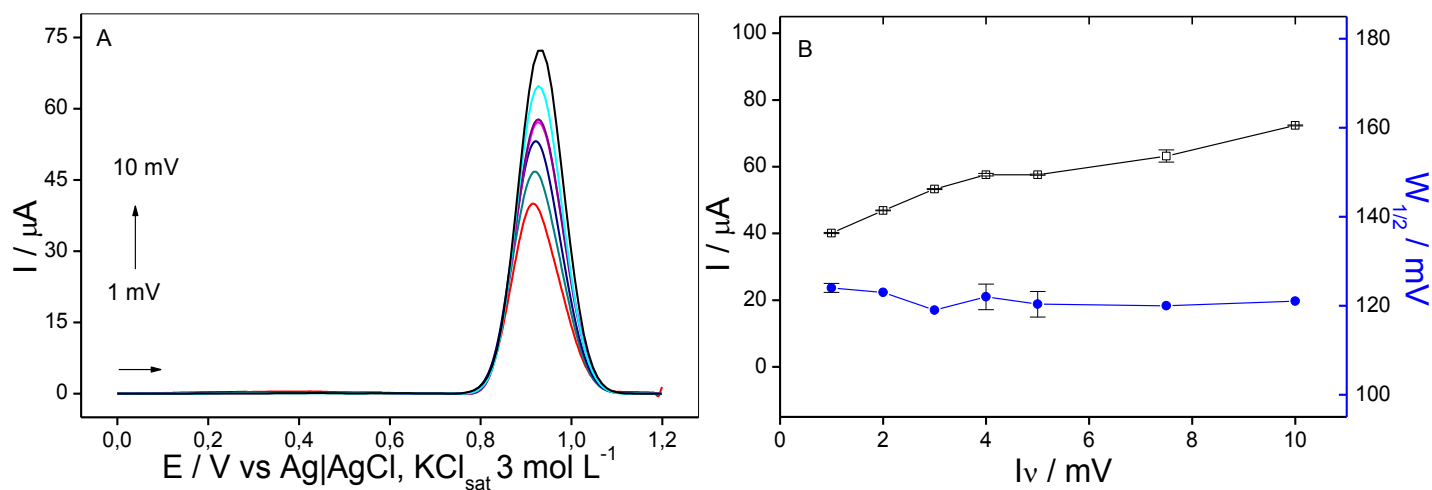


Figura 42. (A) Voltamogramas referentes ao estudo incremento de varredura de potencial, l_v , da técnica SWV na análise de uma solução de SFT $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em GCE. (B) Gráfico das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente l_v para a técnica SWV em GCE em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

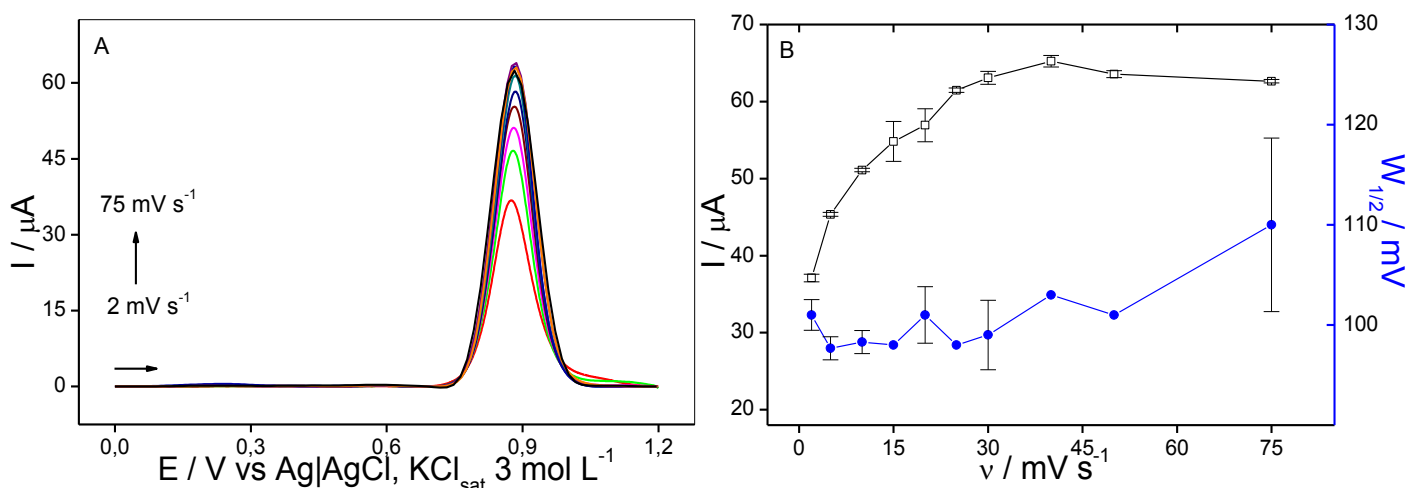


Figura 43. (A) Voltamogramas referentes ao estudo velocidade de varredura de potencial, v , da técnica SWV na análise de uma solução de SFT $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em GCE. (B) Gráfico das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente v para a técnica SWV em GCE em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

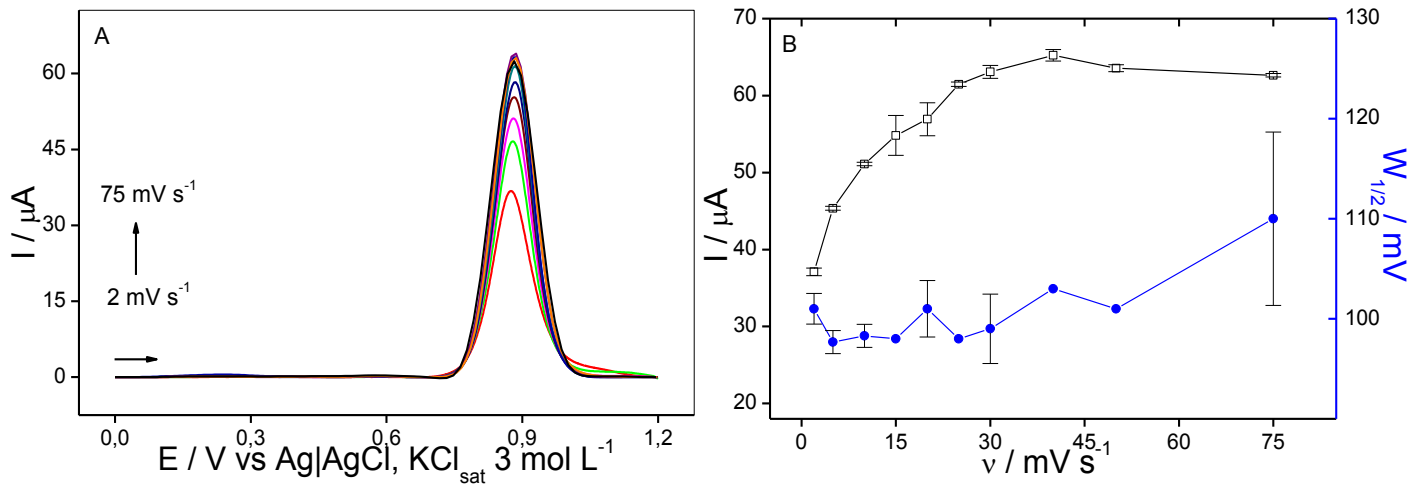


Figura 44. (A) Voltamogramas referentes ao estudo velocidade de varredura de potencial, v , da técnica DPV na análise de uma solução de SFT $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em GCE. (B) Gráfico das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente v para a técnica DPV em GCE em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

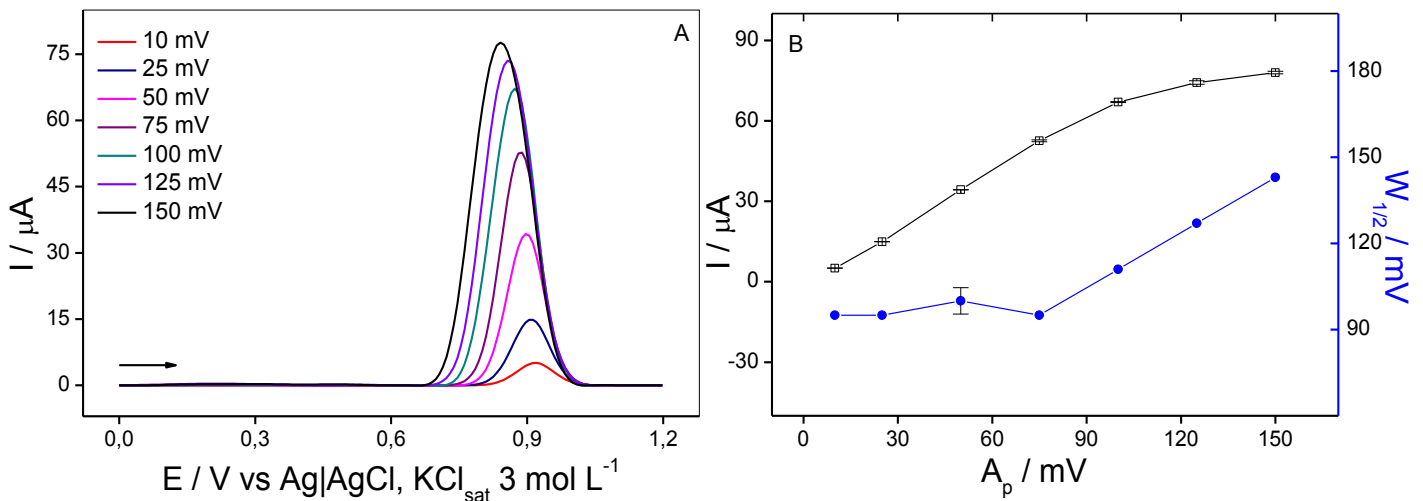


Figura 45. (A) Voltamogramas referentes ao estudo velocidade de amplitude de pulso, A_p , da técnica DPV na análise de uma solução de SFT $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em GCE. (B) Gráfico das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente A_p para a técnica DPV em GCE em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

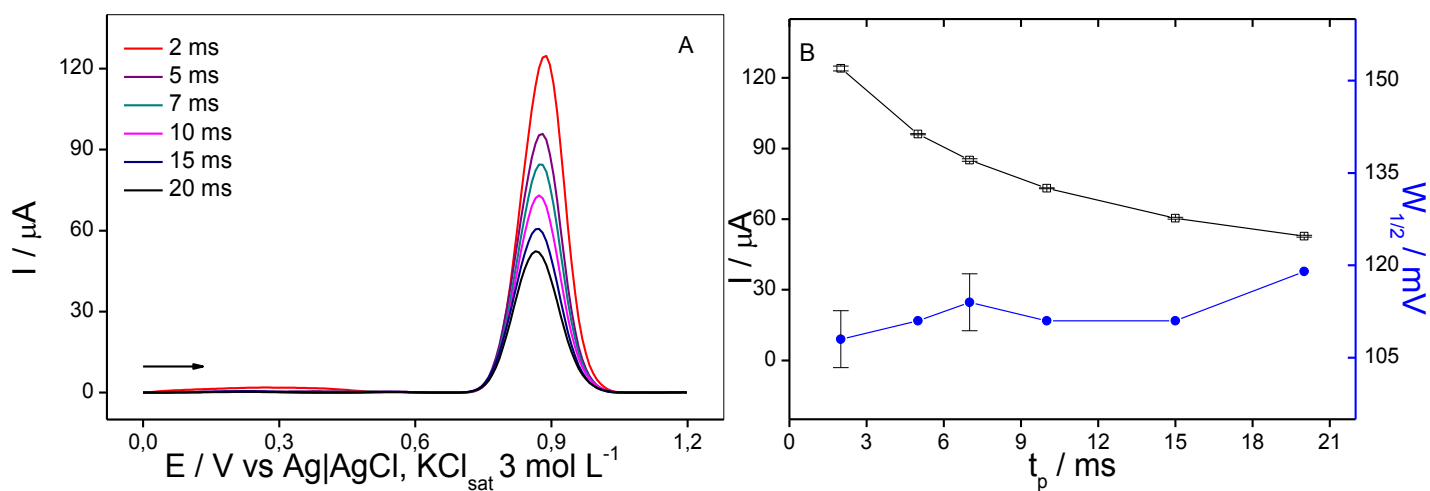


Figura 46. (A) Voltamogramas referentes ao estudo velocidade de tempo de pulso, t_p , da técnica DPV na análise de uma solução de SFT $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em GCE. (B) Gráfico das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente t_p para a técnica DPV em GCE em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

ANEXO II

Otimização das técnicas voltamétricas LSV, SWV e DPV utilizando eletrodo de ouro-AuE em solução de tampão fosfato pH 7,0,0 como eletrólito de suporte.

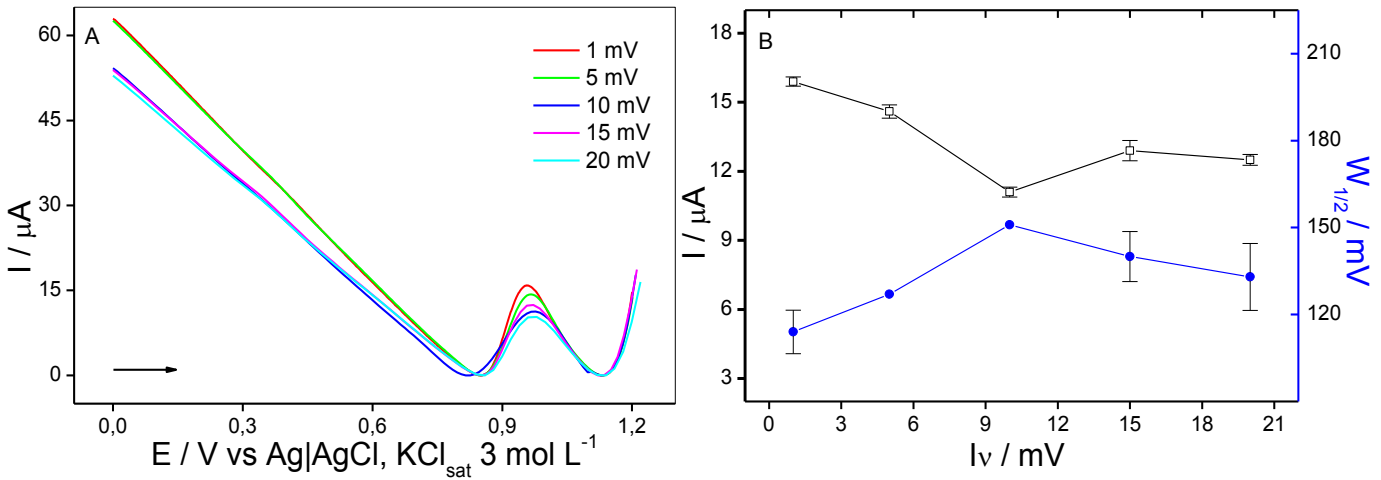


Figura 47. (A) Voltamogramas referentes ao estudo de incremento de varredura, I_v , da técnica LSV na análise de uma solução de SFT $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato pH 7,0 em AuE. (B) Gráfico das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente I_v para a técnica LSV em solução tampão fosfato pH 7,0 em AuE.

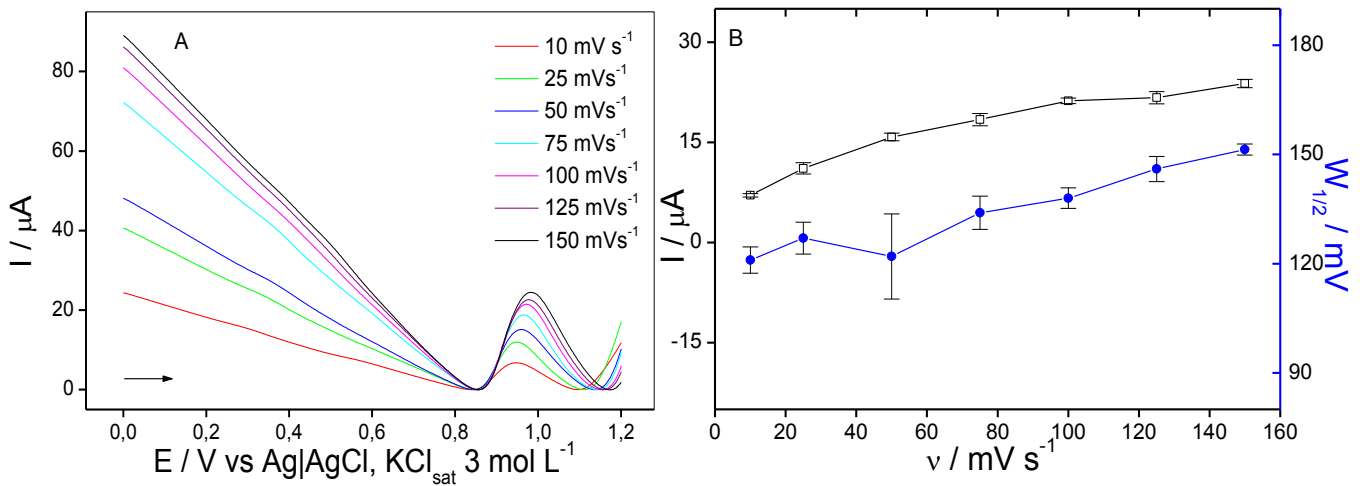


Figura 48. (A) Voltamogramas referentes ao estudo velocidade de varredura, v , da técnica LSV na análise de uma solução de SFT $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato pH 7,0 em AuE. (B) Gráfico das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente v para a técnica LSV em solução tampão fosfato pH 7,0 em AuE.

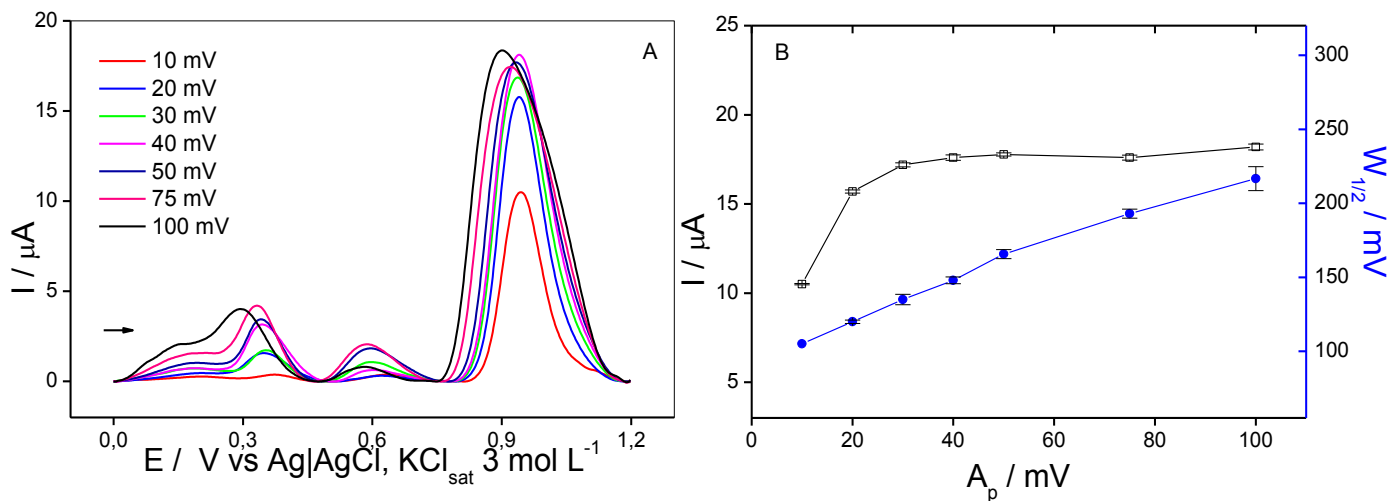


Figura 49. (A) Voltamogramas referentes ao estudo amplitude de pulso, A_p , da técnica SWV na análise de uma solução de SFT $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato pH 7,0 em AuE. (B) Gráfico das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente A_p para a técnica SWV em solução tampão fosfato pH 7,0 em AuE.

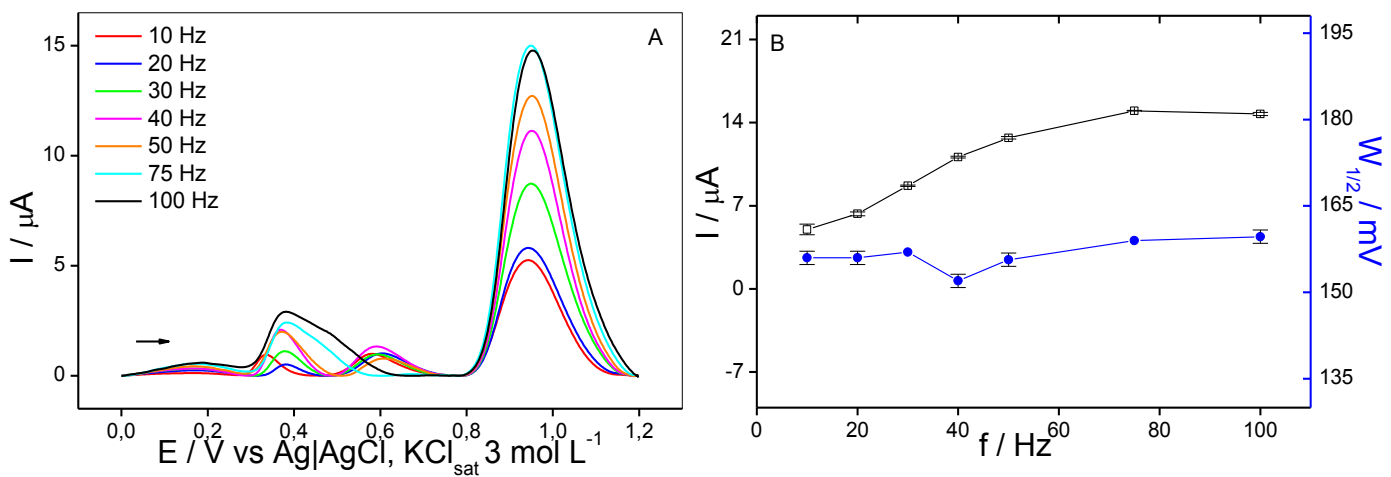


Figura 50. (A) Voltamogramas referentes ao estudo de frequência, f , da técnica SWV na análise de uma solução de SFT $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato pH 7,0 em AuE. (B) Gráfico das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente f para a técnica SWV em solução tampão fosfato pH 7,0 em AuE.

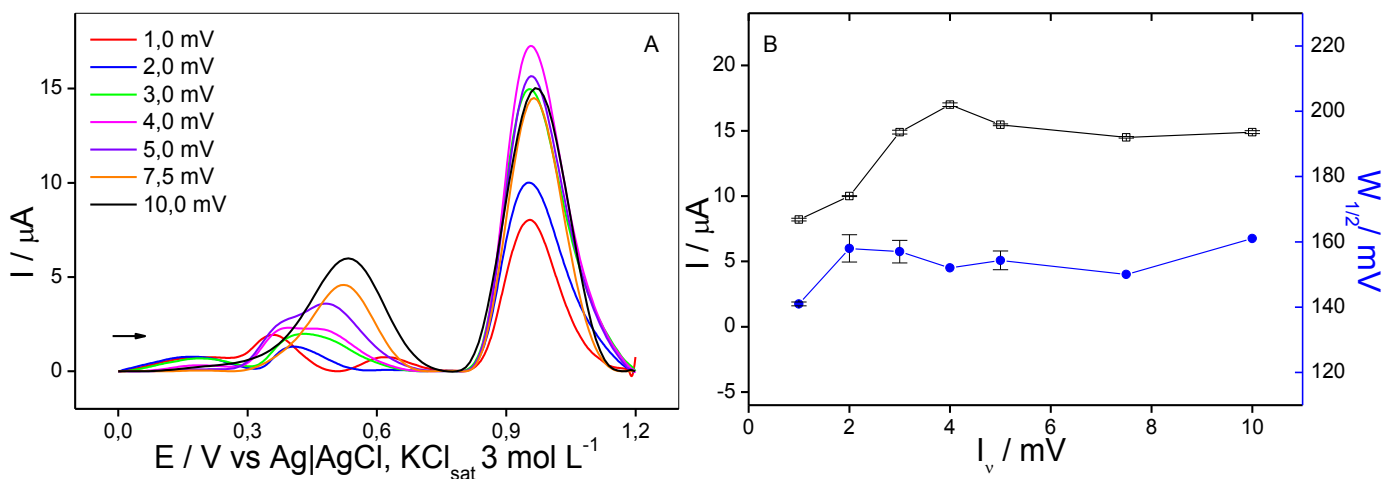


Figura 51. (A) Voltamogramas referentes ao estudo do incremento de varredura, I_v , da técnica SWV na análise de uma solução de SFT $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato pH 7,0 em AuE. (B) Gráfico das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente I_v para a técnica SWV em solução tampão fosfato pH 7,0 em AuE.

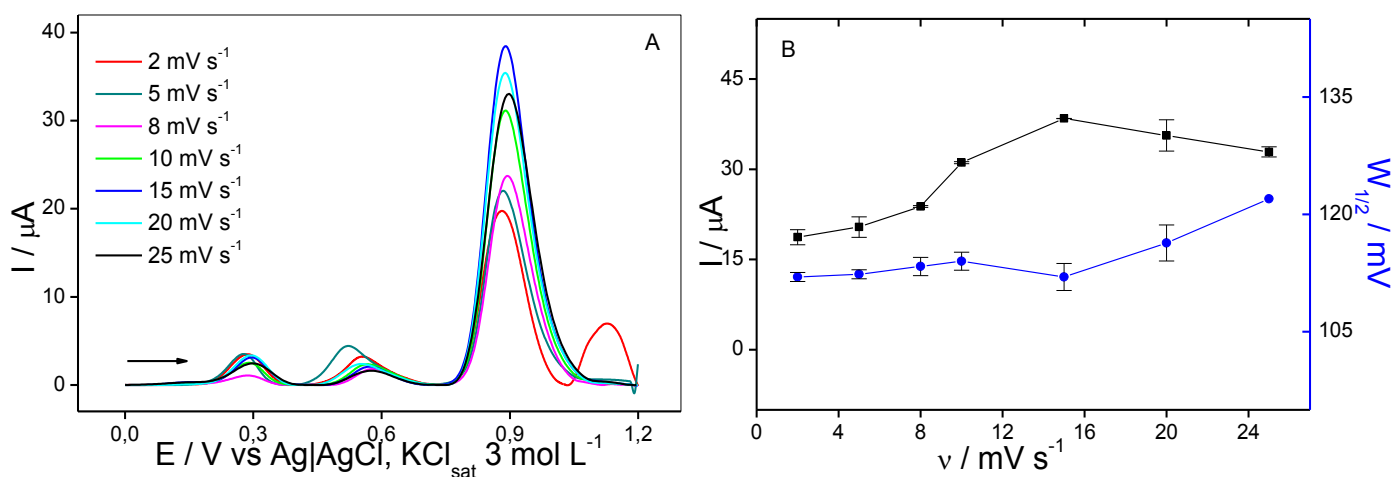


Figura 52. (A) Voltamogramas referentes ao estudo da velocidade de varredura de potencial, v , da técnica DPV na análise de uma solução de SFT $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato pH 7,0 em AuE. (B) Gráfico das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente v para a técnica DPV em solução tampão fosfato pH 7,0 em AuE.

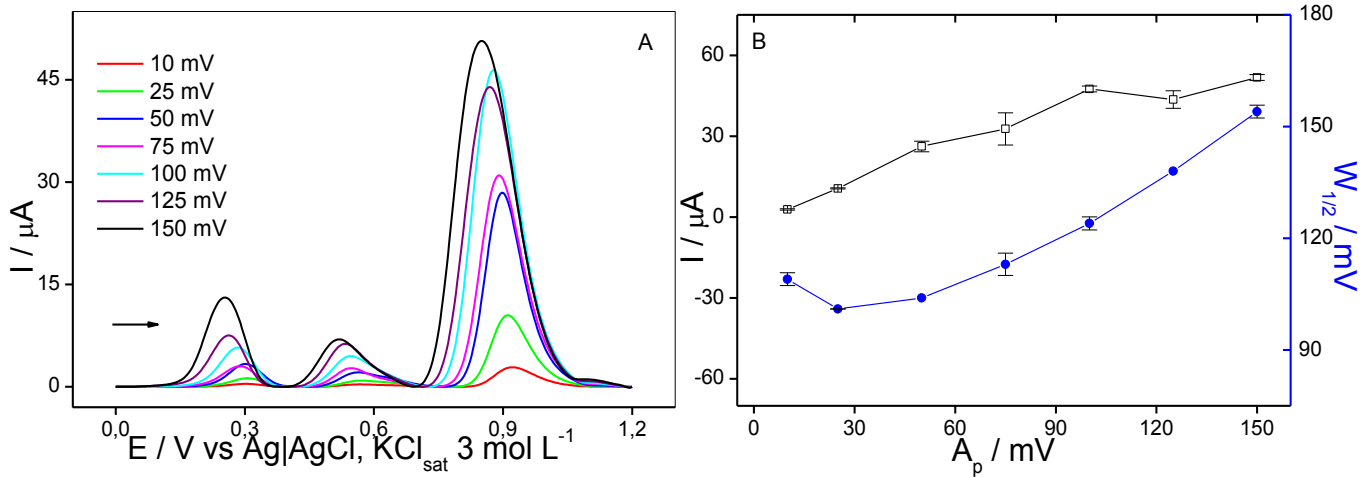


Figura 53. (A) Voltamogramas referentes ao estudo da amplitude de pulso, A_p , da técnica DPV na análise de uma solução de SFT $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato pH 7,0 em AuE. (B) Gráfico das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente A_p para a técnica DPV em solução tampão fosfato pH 7,0 em AuE.

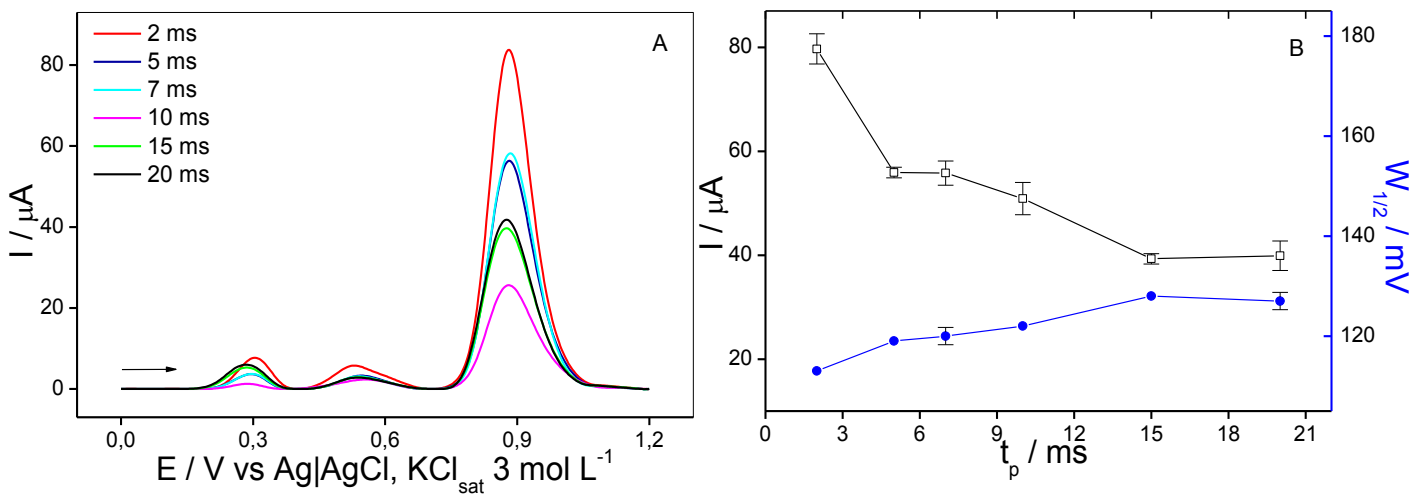


Figura 54. (A) Voltamogramas referentes ao estudo do tempo de pulso, t_p , da técnica DPV na análise de uma solução de SFT $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato pH 7,0 em AuE. (B) Gráfico das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente t_p para a técnica DPV em solução tampão fosfato pH 7,0 em AuE.

ANEXO III

Cromatogramas obtidos do extrato do solo fortificado com sulfentrazone

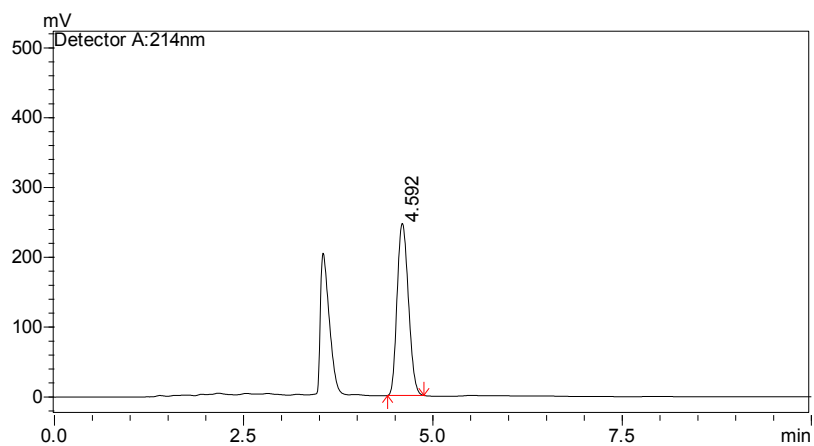


Figura 55. Cromatograma obtido do extrato do solo fortificado com 5,00 mg L⁻¹ de sulfentrazone.

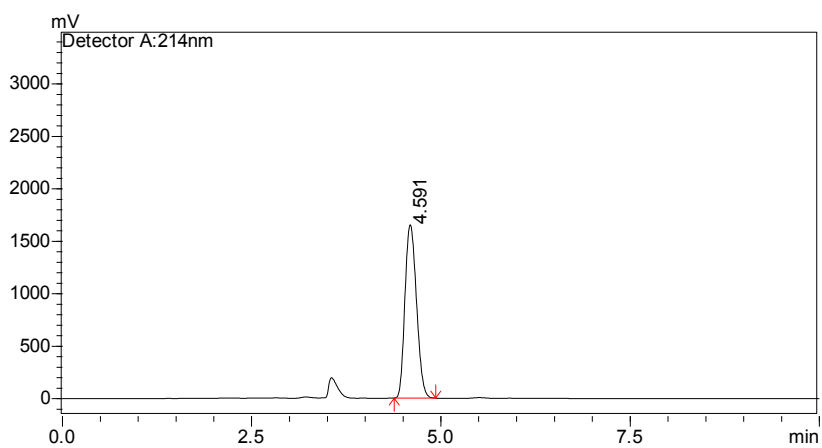


Figura 56. Cromatograma obtido do extrato do solo fortificado com 40,0 mg L⁻¹ de sulfentrazone.