

HERBERT ALEIXO

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ELETROQUÍMICO PARA ANÁLISE
VOLTAMÉTRICA DE TETRADIFONA EM ELETRODO DE CARBONO
VÍTREO**

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
2012

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

T

A366d
2012

Aleixo, Herbert, 1986-

Desenvolvimento de método eletroquímico para análise
voltamétrica de tetradifona em eletrodo de carbono vítreo /
Herbert Aleixo. – Viçosa, MG, 2012.
xviii, 134f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Leonardo Luiz Okumura.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 130-134.

1. Análise eletroquímica. 2. Voltametria. 3. Pimentão.
I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22. ed. 630.24137

HERBERT ALEIXO

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ELETROQUÍMICO PARA ANÁLISE
VOLTAMÉTRICA DE TETRADIFONA EM ELETRODO DE CARBONO
VÍTREO**

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: 27 de fevereiro de 2012.

Adelir Aparecida Saczk

Edimar Aparecida Filomeno Fontes

Willian Toito Suarez

André Fernando de Oliveira
(Coorientador)

Leonardo Luiz Okumura
(Orientador)

Dedico este trabalho à minha família,
Meu pai Sebastião e minha mãe Sônia que sempre me acompanharam.
Obrigado por tudo.

“Nenhum vencedor acredita no acaso”

Friedrich Nietzsche

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por estar presente em todos os momentos da minha vida e por ser minha fonte de força e superação nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais Sebastião e Sônia pelo amor incondicional, pelo apoio constante, por sempre terem me dado condições de me tornar alguém melhor, tanto no sentido pessoal quanto profissional. Se hoje consegui percorrer uma pequena parte da longa caminhada que ainda tenho pela frente, devo tudo a eles, aos seus conselhos e aos seus esforços para me manter no caminho certo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Leonardo Luiz Okumura por todos os conhecimentos que me foram passados ao longo desses dois anos de trabalho. Também agradeço a ele pela disponibilidade, sugestões e críticas, que só me fizeram aprender e melhorar cada vez mais, além do total apoio às minhas atividades docentes paralelas ao mestrado.

A todos os meus amigos, entre eles os companheiros do Grupo de Eletroanalítica Aplicada (GEAP), aos que já saíram do grupo e aos que permanecem até hoje, com quem compartilhei muito trabalho e também vários momentos de descontração.

Aos professores do Departamento de Química, que sempre contribuíram para o meu aprendizado e a todos os funcionários, com quem hoje tenho a oportunidade de trabalhar.

Por último, agradeço à FAPEMIG pela bolsa que me foi concedida e também aos demais órgãos de fomento que possibilitaram a elaboração e execução deste projeto.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xvi
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT.....	xviii
1. INTRODUÇÃO.....	2
1.1. Agrotóxicos: algumas considerações.....	2
1.2. Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos (PARA).....	4
1.3. Tetradifona.....	7
1.3.1. Considerações gerais.....	7
1.3.2. Métodos de análise da TDF.....	9
1.4. Metodologia eletroquímica.....	13
1.4.1. Voltametria cíclica.....	14
1.4.2. Voltametria de pulso diferencial.....	16
1.4.3. Voltametria de onda quadrada.....	17
1.5. Eletrodos de trabalho usuais em eletroquímica.....	18
1.5.1. Eletrodo de carbono vítreo.....	19
1.5.2. Eletrodo de diamante dopado com boro.....	22
2. OBJETIVOS.....	26
2.1. Objetivo geral.....	26
2.2. Objetivos específicos.....	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1. Reagentes.....	28
3.1.1. Solução de TDF.....	28
3.1.2. Eletrólito de suporte.....	28
3.1.3. Amostras comerciais.....	29
3.2. Instrumentação.....	30
3.3. Parte experimental.....	31
3.3.1. Caracterização eletroquímica da TDF por voltametria cíclica.....	31
3.3.2. Influência da velocidade de varredura de potencial.....	31
3.3.3. Número de elétrons transferidos.....	32
3.4. Otimização da metodologia eletroquímica.....	33

3.4.1. Otimização de parâmetros da DPV.....	33
3.4.2. Otimização de parâmetros da SWV.....	33
3.4.3. Correção da linha de base.....	34
3.5. Estudos de pré-concentração.....	34
3.6. Análise de TDF na ausência de matriz.....	35
3.7. Análise de TDF na presença de matriz.....	35
3.7.1. Análise de TDF na presença de matriz em solução de MeOH, DMF e NaOH..	36
3.7.2. Análise de TDF na presença de matriz em solução de MeOH e NaOH.....	36
3.8. Repetibilidade e precisão intermediária.....	37
3.9. Ensaio de recuperação aparente.....	38
3.10. Influência de interferentes.....	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1. Escolha do eletrodo de trabalho e solução de eletrólito de suporte.....	41
4.1.1. Solução de eletrólito de suporte contendo MeOH/DMF/KCL.....	41
4.1.2. Solução de eletrólito de suporte contendo MeOH/DMF/LiCl.....	45
4.1.3. Solução de eletrólito de suporte contendo MeOH/DMF/NaOH.....	47
4.1.4. Comparação entre as soluções do eletrólito de suporte e escolha do eletrodo de trabalho.....	51
4.2. Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica.....	52
4.2.1. Comportamento eletroquímico da TDF em GCE.....	52
4.2.2. Influência de varreduras sucessivas de potencial.....	54
4.2.3. Influência da velocidade de varredura de potencial.....	55
4.2.4. Número de elétrons transferidos.....	61
4.2.5. Mecanismo de redução da tetradifona.....	65
4.3. Otimização da metodologia eletroquímica.....	67
4.3.1. Otimização de parâmetros da DPV.....	67
4.3.2. Otimização de parâmetros da SWV.....	85
4.3.3. Comparação entre DPV e SWV otimizadas para análise de TDF.....	103
4.4. Estudos de pré-concentração.....	104
4.5. Análise de TDF na ausência de matriz.....	107
4.6. Análise de TDF na presença de matriz.....	110
4.6.1. Análise de TDF em eletrólito de suporte contendo MeOH, DMF e NaOH.....	112
4.6.2. Análise de TDF em eletrólito de suporte contendo MeOH e NaOH.....	114
4.7. Repetibilidade e precisão intermediária.....	116

4.8. Ensaios de recuperação aparente.....	118
4.9. Análise de interferentes.....	124
5. CONCLUSÕES.....	127
6. PROPOSTAS FUTURAS.....	129
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	130

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição de amostras analisadas pelo PARA em 2010 segundo a presença ou a ausência de resíduos de agrotóxicos.....	7
Figura 2. Estrutura química do agrotóxico Tetradifona (2,4,4',5-tetraclorodifenil sulfona)....	8
Figura 3. Potencial aplicado em função do tempo para varredura em voltametria cíclica...	15
Figura 4. Resultado típico de experimento de CV (corrente vs. Potencial).....	16
Figura 5. Parâmetros básicos da voltametria de pulso diferencial.....	17
Figura 6. Voltamogramas esquemáticos de SWV para os processos redox de um 1) sistema reversível e de um 2) sistema irreversível.....	18
Figura 7. Modelo estrutural e microscopia eletrônica de alta eficiência para o carbono vítreo.....	19
Figura 8. Intervalos de potencial para três tipos de eletrodos de trabalho em diversos eletrólitos de suporte.....	21
Figura 9. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura, onde observa-se a morfologia típica de um filme policristalino de diamante CVD crescido sobre silício.....	23
Figura 10. Voltamograma cíclico do eletrodo de platina e BDDE em H_2SO_4 0,2 mol L^{-1} , $v = 100$ mV/s.....	24
Figura 11. A) Instrumentação utilizada: potenciostato/galvanostato μ Autolab Type III e (B) célula voltamétrica com arranjo de três eletrodos.....	31
Figura 12. Voltametria cíclica (redução) na ausência (a) e na presença (b) de TDF 2,0 mmol $^{-1}$ em solução DMF/MeOH/KCl 0,30 mol L^{-1} 40:30:30 (% v/v) com eletrodo de carbono vítreo.....	42
Figura 13. Voltametria cíclica (oxidação) na ausência (a) e na presença (b) de TDF 2,0 mmol $^{-1}$ em solução DMF/MeOH/KCl 0,30 mol L^{-1} 40:30:30 (% v/v) com eletrodo de carbono vítreo (GCE).....	43
Figura 14. Voltametria cíclica (redução) na ausência (a) e na presença (b) de TDF 2,0 mmol $^{-1}$ em solução DMF/MeOH/KCl 0,30 mol L^{-1} 40:30:30 (% v/v) com eletrodo de diamante dopado com boro (BDDE).....	44
Figura 15. Voltametria cíclica (oxidação) na ausência (a) e na presença (b) de TDF 2,0 mmol $^{-1}$ em solução DMF/MeOH/KCl 0,30 mol L^{-1} 40:30:30 (% v/v) com eletrodo de diamante dopado com boro (BDDE).....	44
Figura 16. Voltametria cíclica (redução) na ausência (a) e na presença (b) de TDF 2,0 mmol $^{-1}$ em solução DMF/MeOH/LiCl 0,30 mol L^{-1} 40:30:30 (% v/v) com eletrodo de carbono vítreo.....	45
Figura 17. Voltametria cíclica (oxidação) na ausência (a) e na presença (b) de TDF 2,0 mmol $^{-1}$ em solução DMF/MeOH/LiCl 0,30 mol L^{-1} 40:30:30 (% v/v) com eletrodo de carbono vítreo.....	46
Figura 18. Voltametria cíclica (redução) na ausência (a) e na presença (b) de TDF 2,0 mmol $^{-1}$ em solução DMF/MeOH/LiCl 0,30 mol L^{-1} 40:30:30 (% v/v) com eletrodo de diamante dopado com boro (BDDE).....	47
Figura 19. Voltametria cíclica (oxidação) na ausência (a) e na presença (b) de TDF 2,0 mmol $^{-1}$ em solução DMF/MeOH/LiCl 0,30 mol L^{-1} 40:30:30 (% v/v) com eletrodo de diamante dopado com boro (BDDE).....	47

Figura 20. Voltametria cíclica (redução) na ausência (a) e na presença (b) de TDF 2,0 mmol ⁻¹ em solução DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com eletrodo de carbono vítreo (GCE).....	48
Figura 21. Voltametria cíclica (oxidação) na ausência (a) e na presença (b) de TDF 2,0 mmol ⁻¹ em solução DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com eletrodo de diamante dopado com boro (GCE).....	49
Figura 22. Voltametria cíclica (redução) na ausência (a) e na presença (b) de TDF 2,0 mmol ⁻¹ em solução DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com eletrodo de diamante dopado com boro (BDDE).....	49
Figura 23. Voltametria cíclica (oxidação) na ausência (a) e na presença (b) de TDF 2,0 mmol ⁻¹ em solução DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com eletrodo de diamante dopado com boro (BDDE).....	50
Figura 24. Voltametria cíclica (redução) de TDF 2,0 mmol L ⁻¹ em solução DMF/MeOH/KCl 0,30 mol L ⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com (—) GCE e (—) BDDE; Voltametria cíclica (redução) de TDF 2,0 mmol L ⁻¹ em solução DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com (—) GCE e (—) BDDE.....	52
Figura 25. Voltametria cíclica em GCE na ausência (a) e na presença (b) de TDF 2,0 mmol L ⁻¹ em solução DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ 40:30:30 (% v/v).....	54
Figura 26. Voltamogramas cíclicos sucessivos de tetradifona 2,5x10 ⁻³ mol L ⁻¹ em GCE sem limpeza do eletrodo de trabalho entre as medidas, sendo: (—) 1º ciclo; (—) 2º ciclo e (—) 10º ciclo.....	55
Figura 27. Voltamogramas de TDF 3 mmol L ⁻¹ para diferentes velocidades de varredura em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE.....	56
Figura 28. Variação da corrente do pico I em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para TDF 2,0 mmol L ⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE.....	57
Figura 29. Variação da corrente do pico II em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para TDF 2,0 mmol L ⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE.....	57
Figura 30. Variação da corrente do pico III em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para TDF 2,0 mmol L ⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE.....	58
Figura 31. Variação da corrente do pico IV em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para TDF 2,0 mmol L ⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE.....	58
Figura 32. Variação da corrente do pico V em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para TDF 2,0 mmol L ⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE.....	59
Figura 33. Variação do potencial do pico I (E _p) em função do logaritmo da velocidade de varredura para TDF 2,0 mmol L ⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE.....	62
Figura 34. Variação do potencial do pico II (E _p) em função do logaritmo da velocidade de varredura para TDF 2,0 mmol L ⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE.....	62
Figura 35. Variação do potencial do pico III (E _p) em função do logaritmo da velocidade de varredura para TDF 2,0 mmol L ⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE.....	63

- Figura 36.** Variação do potencial do pico IV (E_p) em função do logaritmo da velocidade de varredura para TDF 2,0 mmol L⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE.....63
- Figura 37.** Variação do potencial do pico V (E_p) em função do logaritmo da velocidade de varredura para TDF 2,0 mmol L⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE.....64
- Figura 38.** VC da redução de soluções 5,0 mmol L⁻¹ de HCB (curva A) e PCB (curva B) com eletrodo de carbono vítreo em DMF contendo FB₄TMA 0,05 mol L⁻¹.....66
- Figura 39.** Voltamogramas (Pico I) de TDF 2,0 mmol L⁻¹ para otimização de velocidade de varredura na DPV em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 2,0; (—) 3,0; (—) 4,0; (—) 5,0; (—) 10,0; (—) 15,0 e (—) 20,0 mV s⁻¹.....68
- Figura 40.** Influência da velocidade de varredura na DPV (Pico I) para uma solução de TDF 2,0 mmol L⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v). $A_p = 75$ mV e $t_p = 10$ ms.....69
- Figura 41.** Voltamogramas (Pico II) de TDF 2,0 mmol L⁻¹ para otimização de velocidade de varredura na DPV em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 2,0; (—) 3,0; (—) 4,0; (—) 5,0; (—) 10,0; (—) 15,0 e (—) 20,0 mV s⁻¹.....69
- Figura 42.** Influência da velocidade de varredura na DPV (Pico II) para uma solução de TDF 2,0 mmol L⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v). $A_p = 75$ mV e $t_p = 10$ ms.....70
- Figura 43.** Voltamogramas (Pico III) de TDF 2,0 mmol L⁻¹ para otimização de velocidade de varredura na DPV em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 2,0; (—) 3,0; (—) 4,0; (—) 5,0; (—) 10,0; (—) 15,0 e (—) 20,0 mV s⁻¹.....70
- Figura 44.** Influência da velocidade de varredura na DPV (Pico III) para uma solução de TDF 2,0 mmol L⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v). $A_p = 75$ mV e $t_p = 10$ ms.....71
- Figura 45.** Voltamogramas (Pico IV) de TDF 2,0 mmol L⁻¹ para otimização de velocidade de varredura na DPV em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 2,0; (—) 3,0; (—) 4,0; (—) 5,0; (—) 10,0; (—) 15,0 e (—) 20,0 mV s⁻¹.....71
- Figura 46.** Influência da velocidade de varredura na DPV (Pico IV) para uma solução de TDF 2,0 mmol L⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v). $A_p = 75$ mV e $t_p = 10$ ms.....72
- Figura 47.** Voltamogramas (Pico V) de TDF 2,0 mmol L⁻¹ para otimização de velocidade de varredura na DPV em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 2,0; (—) 3,0; (—) 4,0; (—) 5,0; (—) 10,0; (—) 15,0 e (—) 20,0 mV s⁻¹.....72
- Figura 48.** Influência da velocidade de varredura na DPV (Pico V) para uma solução de TDF 2,0 mmol L⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v). $A_p = 75$ mV e $t_p = 10$ ms.....73
- Figura 49.** Voltamogramas (Pico I) de TDF 2,0 mmol L⁻¹ para otimização da amplitude de pulso na DPV em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 5,0; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0; (—) 100,0 e (—) 150,0 mV.....74
- Figura 50.** Influência da amplitude de pulso na DPV (Pico I) para uma solução de TDF 2,0 mmol L⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v). $v = 20$ mV s⁻¹ e $t_p = 10$ ms.....74
- Figura 51.** Voltamogramas (Pico II) de TDF 2,0 mmol L⁻¹ para otimização da amplitude de pulso na DPV em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 5,0; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0; (—) 100,0 e (—) 150,0 mV75

- Figura 52.** Influência da amplitude de pulso na DPV (Pico II) para uma solução de TDF 2,0 mmol L⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v). $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $t_p = 10 \text{ ms}$75
- Figura 53.** Voltamogramas (Pico III) de TDF 2,0 mmol L⁻¹ para otimização da amplitude de pulso na DPV em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 5,0; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0; (—) 100,0 e (—) 150,0 mV.....76
- Figura 54.** Influência da amplitude de pulso na DPV (Pico III) para uma solução de TDF 2,0 mmol L⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v). $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $t_p = 10 \text{ ms}$76
- Figura 55.** Voltamogramas (Pico IV) de TDF 2,0 mmol L⁻¹ para otimização da amplitude de pulso na DPV em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 5,0; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0; (—) 100,0 e (—) 150,0 mV.....77
- Figura 56.** Influência da amplitude de pulso na DPV (Pico IV) para uma solução de TDF 2,0 mmol L⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v). $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $t_p = 10 \text{ ms}$77
- Figura 57.** Voltamogramas (Pico V) de TDF 2,0 mmol L⁻¹ para otimização da amplitude de pulso na DPV em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 5,0; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0; (—) 100,0 e (—) 150,0 mV.....78
- Figura 58.** Influência da amplitude de pulso na DPV (Pico V) para uma solução de TDF 2,0 mmol L⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v). $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $t_p = 10 \text{ ms}$78
- Figura 59.** Voltamogramas (Pico I) de TDF 2,0 mmol L⁻¹ para otimização do tempo de pulso na DPV em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 2,0; (—) 5,0; (—) 7,0; (—) 10,0; (—) 15,0; (—) 20,0 ms.....80
- Figura 60.** Influência do tempo de pulso na DPV (Pico I) para uma solução de TDF 2,0 mmol L⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v). $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $A_p = 150 \text{ mV}$80
- Figura 61.** Voltamogramas (Pico II) de TDF 2,0 mmol L⁻¹ para otimização do tempo de pulso na DPV em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 2,0; (—) 5,0; (—) 7,0; (—) 10,0; (—) 15,0; (—) 20,0 ms.....81
- Figura 62.** Influência do tempo de pulso na DPV (Pico II) para uma solução de TDF 2,0 mmol L⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v). $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $A_p = 150 \text{ mV}$81
- Figura 63.** Voltamogramas (Pico III) de TDF 2,0 mmol L⁻¹ para otimização do tempo de pulso na DPV em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 2,0; (—) 5,0; (—) 7,0; (—) 10,0; (—) 15,0; (—) 20,0 ms.....82
- Figura 64.** Influência do tempo de pulso na DPV (Pico III) para uma solução de TDF 2,0 mmol L⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v). $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $A_p = 150 \text{ mV}$82
- Figura 65.** Voltamogramas (Pico IV) de TDF 2,0 mmol L⁻¹ para otimização do tempo de pulso na DPV em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 2,0; (—) 5,0; (—) 7,0; (—) 10,0; (—) 15,0; (—) 20,0 ms.....83
- Figura 66.** Influência do tempo de pulso na DPV (Pico IV) para uma solução de TDF 2,0 mmol L⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v). $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $A_p = 150 \text{ mV}$83
- Figura 67.** Voltamogramas (Pico V) de TDF 2,0 mmol L⁻¹ para otimização do tempo de pulso na DPV em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 2,0; (—) 5,0; (—) 7,0; (—) 10,0; (—) 15,0; (—) 20,0 ms.....84
- Figura 68.** Influência do tempo de pulso na DPV (Pico V) para uma solução de TDF 2,0 mmol L⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v). $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $A_p = 150 \text{ mV}$84

Figura 69. Voltamogramas (Pico I) de TDF 2,0 mmol L ⁻¹ para otimização da amplitude de pulso na SWV em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ com GCE; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0 e (—) 100,0 mV.....	86
Figura 70. Influência da amplitude de pulso na SWV (Pico I) para uma solução de TDF 2,0 mmol L ⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ . f = 50 Hz e ΔE _p = 5,0 mV.....	86
Figura 71. Voltamogramas (Pico II) de TDF 2,0 mmol L ⁻¹ para otimização da amplitude de pulso na SWV em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ com GCE; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0 e (—) 100,0 mV.....	87
Figura 72. Influência da amplitude de pulso na SWV (Pico II) para uma solução de TDF 2,0 mmol L ⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ . f = 50 Hz e ΔE _p = 5,0 mV.....	87
Figura 73. Voltamogramas (Pico III) de TDF 2,0 mmol L ⁻¹ para otimização da amplitude de pulso na SWV em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ com GCE; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0 e (—) 100,0 mV.....	88
Figura 74. Influência da amplitude de pulso na SWV (Pico III) para uma solução de TDF 2,0 mmol L ⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ . f = 50 Hz e ΔE _p = 5,0 mV.....	88
Figura 75. Voltamogramas (Pico IV) de TDF 2,0 mmol L ⁻¹ para otimização da amplitude de pulso na SWV em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ com GCE; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0 e (—) 100,0 mV.....	89
Figura 76. Influência da amplitude de pulso na SWV (Pico IV) para uma solução de TDF 2,0 mmol L ⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ . f = 50 Hz e ΔE _p = 5,0 mV.....	89
Figura 77. Voltamogramas (Pico V) de TDF 2,0 mmol L ⁻¹ para otimização da amplitude de pulso na SWV em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ com GCE; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0 e (—) 100,0 mV.....	90
Figura 78. Influência da amplitude de pulso na SWV (Pico V) para uma solução de TDF 2,0 mmol L ⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ . f = 50 Hz e ΔE _p = 5,0 mV.....	90
Figura 79. Voltamogramas (Pico I) de TDF 2,0 mmol L ⁻¹ para otimização da frequência na SWV em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ com GCE; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0 e (—) 100,0 Hz.....	92
Figura 80. Influência da frequência na SWV (Pico I) para uma solução de TDF 2,0 mmol L ⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ . A _p = 100 mV e ΔE _p = 5,0 mV.....	92
Figura 81. Voltamogramas (Pico II) de TDF 2,0 mmol L ⁻¹ para otimização da frequência na SWV em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ com GCE; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0 e (—) 100,0 Hz.....	93
Figura 82. Influência da frequência na SWV (Pico II) para uma solução de TDF 2,0 mmol L ⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ . A _p = 100 mV e ΔE _p = 5,0 mV.....	93
Figura 83. Voltamogramas (Pico III) de TDF 2,0 mmol L ⁻¹ para otimização da frequência na SWV em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ com GCE; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0 e (—) 100,0 Hz.....	94
Figura 84. Influência da frequência na SWV (Pico III) para uma solução de TDF 2,0 mmol L ⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ . A _p = 100 mV e ΔE _p = 5,0 mV.....	94
Figura 85. Voltamogramas (Pico IV) de TDF 2,0 mmol L ⁻¹ para otimização da frequência na SWV em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ com GCE; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0 e (—) 100,0 Hz.....	95
Figura 86. Influência da frequência na SWV (Pico IV) para uma solução de TDF 2,0 mmol L ⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ . A _p = 100 mV e ΔE _p = 5,0 mV.....	95
Figura 87. Voltamogramas (Pico V) de TDF 2,0 mmol L ⁻¹ para otimização da frequência na SWV em DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L ⁻¹ com GCE; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0 e (—) 100,0 Hz.....	96

- Figura 88.** Influência da frequência na SWV (Pico V) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em DMF/MeOH/NaOH $0,30 \text{ mol L}^{-1}$. $A_p = 100 \text{ mV}$ e $\Delta E_p = 5,0 \text{ mV}$96
- Figura 89.** Voltamogramas (Pico I) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização do Incremento de varredura (ΔE_p) na SWV em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ com GCE; (—) 1,0; (—) 2,5; (—) 5,0; (—) 7,5 e (—) 10,0 mV.....98
- Figura 90.** Influência do incremento de varredura na SWV (Pico I) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. $A_p = 100 \text{ mV}$ e $f = 75,0 \text{ Hz}$98
- Figura 91.** Voltamogramas (Pico II) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização do Incremento de varredura (ΔE_p) na SWV em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ com GCE; (—) 1,0; (—) 2,5; (—) 5,0; (—) 7,5 e (—) 10,0 mV.....99
- Figura 92.** Influência do incremento de varredura na SWV (Pico II) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. $A_p = 100 \text{ mV}$ e $f = 75,0 \text{ Hz}$99
- Figura 93.** Voltamogramas (Pico III) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização do Incremento de varredura (ΔE_p) na SWV em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ com GCE; (—) 1,0; (—) 2,5; (—) 5,0; (—) 7,5 e (—) 10,0 mV.....100
- Figura 94.** Influência do incremento de varredura na SWV (Pico III) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. $A_p = 100 \text{ mV}$ e $f = 75,0 \text{ Hz}$100
- Figura 95.** Voltamogramas (Pico IV) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização do Incremento de varredura (ΔE_p) na SWV em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ com GCE; (—) 1,0; (—) 2,5; (—) 5,0; (—) 7,5 e (—) 10,0 mV.....101
- Figura 96.** Influência do incremento de varredura na SWV (Pico IV) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. $A_p = 100 \text{ mV}$ e $f = 75,0 \text{ Hz}$101
- Figura 97.** Voltamogramas (Pico V) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização do Incremento de varredura (ΔE_p) na SWV em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ com GCE; (—) 1,0; (—) 2,5; (—) 5,0; (—) 7,5 e (—) 10,0 mV.....102
- Figura 98.** Influência do incremento de varredura na SWV (Pico V) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. $A_p = 100 \text{ mV}$ e $f = 75,0 \text{ Hz}$102
- Figura 99.** Voltamogramas da DPV (a) e SWV (b) otimizadas para um solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ com GCE em solução de DMF/MeOH/NaOH $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v); (---) “controle”.....104
- Figura 100.** Voltamogramas de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ com GCE em solução de DMF/MeOH/NaOH $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v). Potencial de depósito em circuito aberto: - 2,3 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat} por (—) 30, (—) 90, (—) 120, (—) 240 s e (—) sem depósito.....105
- Figura 101.** Efeito de pré-concentração em circuito aberto para TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ com GCE em solução de DMF/MeOH/NaOH $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) a - 2,3 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat} em um intervalo de 0s a 240s: (—) pico I; (—) pico II; (—) pico III; (—) pico IV e (—) pico V.....106
- Figura 102.** Voltamogramas de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ com GCE em solução de DMF/MeOH/NaOH $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v). Potencial de depósito em eletrólise: - 2,3 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat} por (—) 30, (—) 90, (—) 240 s e (—) sem depósito.....107
- Figura 103.** Efeito de pré-concentração em eletrólise a um potencial de - 2,3 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat} por (—) 30 s; (—) 90 s; (—) 240 s e (—) sem depósito para TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ com GCE em solução de DMF/MeOH/NaOH $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v).....107
- Figura 104.** DPV de TDF em diferentes concentrações (—) 3,0; (—) 4,0; (—) 5,0; (—) 6,0; (—) 7,0 (—) 8,0; (—) 9,0 e (—) 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ com eletrodo de carbono vítreo; eletrólito de suporte: DMF/MeOH/NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v).....109
- Figura 105.** Curva analítica de TDF com eletrodo de carbono vítreo; eletrólito de suporte: DMF/MeOH/NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v).....109

- Figura 106.** Voltamogramas em matriz de tomate na (a) ausência e na (b) presença de TDF $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ com eletrodo de carbono vítreo; eletrólito de suporte: DMF/MeOH/NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v).....110
- Figura 107.** Voltamogramas em matriz de pimentão na (---) ausência e na (—) presença de TDF $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ com eletrodo de carbono vítreo; eletrólito de suporte: DMF/MeOH/NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v).....112
- Figura 108.** DPV de TDF na presença de matriz de pimentão em diferentes concentrações (—) 3,0; (—) 4,0; (—) 5,0; (—) 6,0; (—); 7,0 (—) 8,0; (—) 9,0 e (—) $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ com eletrodo de carbono vítreo; eletrólito de suporte: DMF/MeOH/NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v).....113
- Figura 109.** Curva analítica de TDF em matriz de pimentão com eletrodo de carbono vítreo; eletrólito de suporte: DMF/MeOH/NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v).....114
- Figura 110.** DPV de TDF na presença de matriz de pimentão em diferentes concentrações (—) 3,0; (—) 4,0; (—) 5,0; (—) 6,0; (—); 7,0 (—) 8,0; (—) 9,0 e (—) $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ com eletrodo de carbono vítreo; eletrólito de suporte: MeOH/NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ 60:40 (% v/v).....115
- Figura 111.** Curva analítica de TDF em matriz de pimentão com eletrodo de carbono vítreo; eletrólito de suporte: MeOH/NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ 60:40 (% v/v).....115
- Figura 112.** (Amostra A) Voltamogramas de (—) TDF $3,47 \mu\text{mol L}^{-1}$ e adições de (—) 100, (—) 200, (—) 300 e (—) 400 μL de TDF $2,18.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em GCE. Eletrólito de suporte: MeOH/NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ 60:40 (% v/v).119
- Figura 113.** Curva analítica para teste de recuperação aparente de TDF $3,47 \mu\text{mol L}^{-1}$ na amostra A.....120
- Figura 114.** (Amostra B) Voltamogramas de (—) TDF $3,47 \mu\text{mol L}^{-1}$ e adições de (—) 100, (—) 200, (—) 300 e (—)400 μL de TDF $2,18.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em GCE. Eletrólito de suporte: MeOH/NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ 60:40 (% v/v).....120
- Figura 115.** Curva analítica para teste de recuperação aparente de TDF $3,47 \mu\text{mol L}^{-1}$ na amostra B.....121
- Figura 116.** (Amostra C) Voltamogramas de (—) TDF $3,47 \mu\text{mol L}^{-1}$ e adições de (—) 100, (—) 200, (—) 300 e (—)400 μL de TDF $2,18.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em GCE. Eletrólito de suporte: MeOH/NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ 60:40 (% v/v).....121
- Figura 117.** Curva analítica para teste de recuperação aparente de TDF $3,47 \mu\text{mol L}^{-1}$ na amostra C.....122
- Figura 118.** (Amostra D) Voltamogramas de (—) TDF $3,47 \mu\text{mol L}^{-1}$ e adições de (—) 100, (—) 200, (—) 300 e (—)400 μL de TDF $2,18.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em GCE. Eletrólito de suporte: MeOH/NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ 60:40 (% v/v).....122
- Figura 119.** Curva analítica para teste de recuperação aparente de TDF $3,47 \mu\text{mol L}^{-1}$ na amostra D.....123
- Figura 120.** (Amostra E) Voltamogramas de (—) TDF $3,47 \mu\text{mol L}^{-1}$ e adições de (—) 100, (—) 200, (—) 300 e (—)400 μL de TDF $2,18.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em GCE. Eletrólito de suporte: MeOH/NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ 60:40 (% v/v).....123
- Figura 121.** Curva analítica para teste de recuperação aparente de TDF $3,47 \mu\text{mol L}^{-1}$ na amostra E.....124
- Figura 122.** DPV em eletrodo de ouro na ausência (a) e na presença (b) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução de DMF/MeOH/NaOH $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v).....129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Evolução do PARA até o ano de 2010.....	6
Tabela 2. Propriedades físico-químicas da Tetradifona.....	8
Tabela 3. Taxa de oxidação a 800 ± 5 °C em $N_2:O_2$, 81:19 (% v/v).....	20
Tabela 4. Propriedades de diferentes materiais de carbono usados na fabricação de eletrodos.....	23
Tabela 5. Testes do solubilidade de TDF em diferentes soluções.....	41
Tabela 6. Parâmetros de regressão linear da relação $\log I_p$ vs $\log v$ para todos os cinco picos de redução de TDF.....	59
Tabela 7. Parâmetros voltamétricos da redução de $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de TDF em DMF/MeOH/NaOH 40:30:30 (% v/v) em eletrodo de carbono vítreo.....	60
Tabela 8. Dados para o número de elétrons transferidos na redução de tetradifona em ECV.....	65
Tabela 9. Otimização de parâmetros para voltametria de pulso diferencial.....	85
Tabela 10. Otimização de parâmetros para voltametria de onda quadrada.....	103
Tabela 11. Regressão linear das curvas analíticas para determinação quantitativa de tetradifona usando DPV.....	116
Tabela 12. Análise de repetibilidade (10 repetições) do método para soluções de TDF $7 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em diferentes amostras de pimentão. Eletrólito de suporte: metanol 60% e NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ 40% (% v/v).....	118
Tabela 13. Análise da precisão intermediária (10 análises) e porcentagem de recuperação aparente do método para soluções de TDF $7 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em diferentes amostras de pimentão. Eletrólito de suporte: metanol 60%/NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ 40% (% v/v).....	118
Tabela 14. Testes de recuperação para adição de 4 alíquotas de TDF $2,81 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes amostras de pimentão. Eletrólito de suporte (8mL): metanol 60%/NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ 40% (% v/v).....	124
Tabela 15. Estudo do efeito de interferentes na resposta voltamétrica da TDF $7,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ após 3 adições de $100 \text{ } \mu\text{L}$ de interferentes a $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Eletrólito de suporte: metanol 60%/NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ 40% (% v/v).....	125

LISTA DE ABREVIATURAS

- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária**
- BDDE – Eletrodo de diamante dopado com boro**
- CV – Voltametria cíclica**
- DDT – Dicloro-difenil-tricloroetano**
- DMF – Dimetilformamida**
- DPV – Voltametria de pulso diferencial**
- FB₄TMA – Tetrafluoroborato de tetrametilamônio**
- GCE – Eletrodo de carbono vítreo**
- GC-MS – Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massas**
- HCB – Hexaclorobenzeno**
- ICH – International Conference on Harmonization**
- IDA – Ingestão diária aceitável**
- IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada**
- LCAO MO – Combinação linear de orbitais atômicos**
- LD – Limite de detecção**
- LD₅₀ – Dose letal média**
- LMR – Limite máximo de resíduos**
- LQ – Limite de quantificação**
- LUMO – Orbital molecular não ocupado mais baixo**
- MeOH – Metanol**
- PARA – Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos**
- PCB – Pentaclorobenzeno**
- RA(%) – Porcentagem de recuperação aparente**
- RSD – Desvio padrão relativo**
- S_b – Desvio padrão do branco**
- SINDAG – Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola**
- SWV – Voltametria de onda quadrada**
- TDF – Tetradifona**

RESUMO

ALEIXO, Herbert, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2012. **Desenvolvimento de método eletroquímico para análise voltamétrica de tetradifona em eletrodo de carbono vítreo.** Orientador: Leonardo Luiz Okumura. Coorientadores: Maria do Carmo Hespanhol da Silva e André Fernando de Oliveira.

A tetradifona, um agrotóxico potencialmente carcinogênico e mutagênico, contribui para a contaminação ambiental e humana quando aplicado em culturas de pimentão verde. Neste contexto, este trabalho, propõe um método confiável e sensível para a determinação de tetradifona em amostras de pimentão verde envolvendo a técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV) em eletrodo de carbono vítreo. O comportamento eletroquímico da tetradifona foi monitorado por voltametria cíclica (CV) e sugere que a sua redução ocorre por meio de cinco transferências de elétrons irreversíveis contra um eletrodo de referência de Ag | AgCl, KCl 3 mol L⁻¹. Picos voltamétricos controlados por difusão e bem definidos foram obtidos em uma solução de eletrólito suporte composto por uma mistura 40% de dimetilformamida (DMF), 30% de metanol e 30% de NaOH 0,30 mol L⁻¹ a -1,43 V, -1,57 V, -1,73 V, -1,88 V e -2,05 V vs Ag|AgCl, KCl 3 mol L⁻¹. O método proposto (DPV) apresentou uma boa resposta linear no intervalo de 3,00 μmol L⁻¹ a 10,0 μmol L⁻¹, com um limite de detecção (LD) de 0,756 μmol L⁻¹ e 0,831 μmol L⁻¹ na ausência e na presença da matriz, respectivamente. Além disso, os resultados de LD (0,607 μmol L⁻¹) obtidos foram melhores na ausência de DMF na solução de eletrólito de suporte. A recuperação foi avaliada em cinco amostras comerciais de pimentão verde, e as porcentagens de recuperação variaram entre 91,0 à 109% para as determinações em tetradifona. O método voltamétrico proposto também foi testado para a reprodutibilidade, repetibilidade e potenciais interferentes e os resultados obtidos para estes três parâmetros foram satisfatórios para fins analíticos.

ABSTRACT

ALEIXO, Herbert, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2012. **Development of electrochemical method for voltammetric analysis of tetradifon on glassy carbon electrode.** Adviser: Leonardo Luiz Okumura. Co-advisers: Maria do Carmo Hespanhol da Silva and André Fernando de Oliveira.

Tetradifon, a potentially carcinogenic and mutagenic pesticide, contributes to environmental and human contamination when applied to green bell pepper crops. In this context, in this work, a reliable and sensitive method for determination of tetradifon in Brazilian green bell pepper samples involving a differential pulse voltammetry (DPV) technique on a glassy carbon electrode is proposed. The electrochemical behavior of tetradifon as followed by cyclic voltammetry (CV) suggests that its reduction occurs via an irreversible five–electron transfer vs. Ag|AgCl, KCl 3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ reference electrode. Very well–resolved diffusion controlled voltammetric peaks have been obtained in a supporting electrolyte solution composed of a mixture of 40% dimethylformamide (DMF), 30% methanol, and 30% NaOH 0.30 mol L^{-1} at -1.43 V , -1.57 V , -1.73 V , -1.88 V , and -2.05 V . The proposed DPV method has led to good linear response in the 3.00 – 10.0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ range, with a limit of detection (LD) of 0.756 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and 0.831 $\mu\text{mol L}^{-1}$ in the absence and in the presence of the matrix, respectively. Moreover, improved LD results (0.607 $\mu\text{mol L}^{-1}$) have been achieved in the absence of DMF from the supporting electrolyte solution. Recovery has been evaluated in five commercial green bell pepper samples, and recovery percentages ranging from 91.0 to 109% have been obtained for tetradifon determinations. The proposed voltammetric method has also been tested for reproducibility, repeatability, and potential interferents, and the results obtained for these three parameters are satisfactory for analytical purposes.

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

1.1 Agrotóxicos: algumas considerações

A crescente subordinação da produção agrícola a uma economia de mercado tem determinado o estabelecimento de uma situação paradoxal. Mais especificamente, a incorporação de tecnologia com o uso de agrotóxicos, herbicidas e fungicidas permite o crescimento da produção e a diversificação. Entretanto, problemas de saúde e questões de segurança surgem atrelados ao crescimento em termos de produtividade em todo o mundo pela difusão de tais tecnologias em zona rural não pode ser negado, e o uso inadequado de agrotóxicos em culturas que resulta em altos níveis destes compostos no meio ambiente.

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), agrotóxicos são substâncias ou mistura de substâncias utilizadas na produção, colheita ou no armazenamento de alimentos (HOLLAND, 1996). São bioativos e capazes de prevenir, destruir ou combater espécies indesejáveis que, de alguma maneira, possam interferir na produção, no processamento, armazenamento, transporte e estocagem de alimentos, produtos agrícolas em geral, madeira e produtos derivados de madeira. Esta definição também compreende 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.

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) os agrotóxicos e afins são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso no setor de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da fauna e da flora, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, desseccantes, estimuladores e inibidores de crescimento (ANVISA, 2011).

As substâncias tóxicas de origem natural foram as primeiras a serem usadas como agrotóxicos, tais como, piretro e nicotina, além de substâncias inorgânicas como mercúrio e enxofre. O uso de agrotóxicos mais modernos se deu com a descoberta do poder inseticida do DDT (dicloro-difenil-tricloroetano), ocorrido por volta de 1940 (JONATAN, 1989). Desde então, inúmeros outros agrotóxicos têm sido intensamente utilizados, compreendendo diferentes classes químicas, tais como: organoclorados, organofosforados, piretróides e carbamatos, alguns dos quais podem representar riscos para a saúde humana e o meio ambiente. (RICHARDSON, 1998; ANDEF, 2011).

Estes agrotóxicos compreendem uma vasta variedade de substâncias químicas com diferentes grupos funcionais e, conseqüentemente, com diferentes modos de ação, biotransformação e eliminação.

Estima-se que uma grande parcela da população está exposta aos efeitos nocivos destes produtos químicos em diferentes níveis, como resultado do consumo e / ou contato direto com alimentos contaminados durante o uso de agrotóxicos para combater vetores de doenças infecciosas em culturas agrícolas.

Todos estes agrotóxicos são utilizados com diferentes funções, tais como: herbicidas, fungicidas, acaricidas, algicidas, larvicidas, inseticidas dentre outras. Adicionalmente, a alta produtividade, boa qualidade (aparência) dos produtos e redução do trabalho e gasto de energia são suas principais funções no agronegócio brasileiro.

Dentre os agrotóxicos mais amplamente utilizados na agricultura estão os carbamatos e os organofosforados. Estas substâncias vêm sendo utilizadas como inseticidas, fungicidas e parasiticidas. Devido ao seu tempo de vida no ambiente, seus resíduos tóxicos podem persistir no ar, água e solo durante longo período de tempo. Atualmente, muitos agrotóxicos, principalmente da classe dos organoclorados e organofosforados que são as mais tóxicas existentes, tiveram seu uso proibido devido à possibilidade de suas fórmulas favorecerem a formação de tumores cancerígenos, assim como vários outros problemas à saúde humana (GIUOCHON & BEAVER, 2004).

O Brasil é o quarto maior consumidor de agrotóxicos no mundo (FAOSTAT, 2011). De acordo com um estudo realizado pelo Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG), somente no ano de 2010 foram gastos cerca de 7 bilhões de dólares na comercialização de agrotóxicos no país, o que corresponde centenas de milhares de toneladas destes produtos lançados no meio ambiente (SINDAG, 2011). A maior parte deste consumo corresponde à aquisição de fungicidas, que são muito utilizados nas plantações de soja e representam dois terços da quantidade total (SINDAG, 2011). Mais de 800 diferentes formulações de agrotóxicos foram comercializadas neste país, cujos mais importantes commodities agrícolas são soja, algodão, cana-de-açúcar, milho, trigo, café, frutas cítricas e arroz (ANVISA, 2010).

Diretrizes legais e programas de monitoramento foram estabelecidos no Brasil, a fim de supervisionar o uso de alguns agrotóxicos e para verificar se os resíduos estão em conformidade com os níveis máximos legais de resíduos (LMR) preconizado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) (ANVISA, 2010). No entanto, estudos sobre a composição química dos resíduos de tetradifona em alimentos para consumo humano são limitados, principalmente investigações utilizando metodologias eletroquímicas. Assim, o conhecimento detalhado sobre a concentração de tetradifona presente em produtos alimentícios é necessária, e métodos de otimização para a sua identificação, quantificação e remoção serão bastante úteis.

1.2 Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos (PARA)

Desenvolvido em 2001 pela ANVISA, o programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos (PARA) tem como objetivo principal avaliar os níveis de resíduos de agrotóxicos nos alimentos consumidos pela população brasileira.

O programa foi desenvolvido em conjunto com as Coordenações de Vigilância Sanitária dos Estados envolvidos no PARA e consiste na coleta de amostras de alimentos em supermercados e envio deste para análises em

laboratório. Atualmente todos os Estados brasileiros participam do programa, embora o Estado de São Paulo tenha desenvolvido durante alguns anos seu próprio sistema de monitoramento de agrotóxicos, no ano de 2012 o estado volta a integrar o PARA (BRASIL, 2012).

Dentre as principais competências do PARA estão a avaliação e a classificação toxicológica dos agrotóxicos, o monitoramento de resíduos de agrotóxicos em produtos de origem vegetal, estabelecer o limite máximo de resíduos (LMR) para cada cultura agrícola, e ainda, promover a reavaliação de registro de agrotóxicos quando houverem indícios de riscos à saúde humana que indiquem a necessidade de uma nova análise de suas condições de uso, além do cálculo da ingestão diária aceitável (IDA), que é a quantidade máxima de agrotóxico que pode ser ingerida por dia, sem danos à saúde humana (ANVISA, 2011a). Esta quantidade é calculada em miligramas por quilo de massa corporal da pessoa que ingere o alimento e leva em consideração o ingrediente ativo da formulação do agrotóxico.

Considerando os objetivos e resultados do PARA, bem como o banimento ou restrições de utilização de diversos ingredientes ativos no cenário internacional, a ANVISA vem reavaliando alguns agrotóxicos, adotando essas mesmas medidas segundo o produto, e em função dos efeitos adversos à saúde decorrentes da exposição alimentar e ocupacional. Atualmente, os ingredientes ativos benomil, heptacloro, monocrotofós, lindano, pentaclorofenol e triclorfom foram proibidos. Outros ainda estão em fase de descontinuidade de uso até o seu cancelamento pré-determinado, tais como a ciexatina (em 30 de abril de 2012), o endossulfam (em 31 de julho de 2014) e o metamidofós (em 31 de dezembro de 2012). Os ingredientes ativos captana, folpete, carbendazim, clorpirifós, metaldeído, aldicarbe e fosmete sofreram restrições de uso e outros estão em fase de estudo (ANVISA, 2011a).

Outro aspecto fundamental do PARA é a ampla divulgação dos resultados para a sociedade, gerando parcerias entre órgãos do governo, produtores rurais, centrais de distribuição de alimentos, instituições de pesquisa e consumidores.

O PARA tem conseguido muitos avanços nos últimos anos com o aumento do número de estados participando das coletas e das análises. A

Tabela 1 mostra uma duplicação no número de amostras analisadas e no número de ingredientes ativos pesquisados (ANVISA, 2011a).

Tabela 1. Evolução do PARA até o ano de 2010

Ano	2007	2008	2009	2010
Estados	16	16	26	26
Nº de amostras	1198	1773	3130	2488
Nº de culturas	9	17	20	18
Nº de ingredientes ativos pesquisados	104	167	234	236

Recentemente, foram divulgados os dados da atuação do PARA no ano de 2010, em que o programa monitorou agrotóxicos em 18 alimentos: abacaxi, alface, arroz, batata, beterraba, cebola, cenoura, couve, feijão, laranja, maçã, mamão, manga, morango, pepino, pimentão, repolho e tomate. A escolha foi feita com base em dados de consumo fornecidos pelo IBGE, na disponibilidade destes alimentos e no uso intenso de agrotóxicos nestas culturas (ANVISA, 2011a).

Na Figura 1 encontra-se a distribuição dos resíduos de agrotóxicos nas 2488 amostras analisadas no ano de 2010. Em 37% das amostras não foram detectados resíduos, 35% apresentaram resíduos abaixo do LMR estabelecido e 28% delas foram consideradas insatisfatórias por apresentarem resíduos de produtos não autorizados ou, autorizados, mas com valores acima do LMR.

Das 2488 amostras, 694 (28%) foram consideradas insatisfatórias e as principais irregularidades, considerando os ingredientes ativos pesquisados, foram:

- presença de agrotóxicos em níveis acima do LMR em 42 amostras, correspondendo a 1,7% do total;
- constatação de agrotóxicos não autorizados para a cultura em 605 amostras, correspondendo a 24,3% do total e
- resíduos acima do LMR e não autorizados simultaneamente em 47 amostras, correspondendo a 1,9% do total.

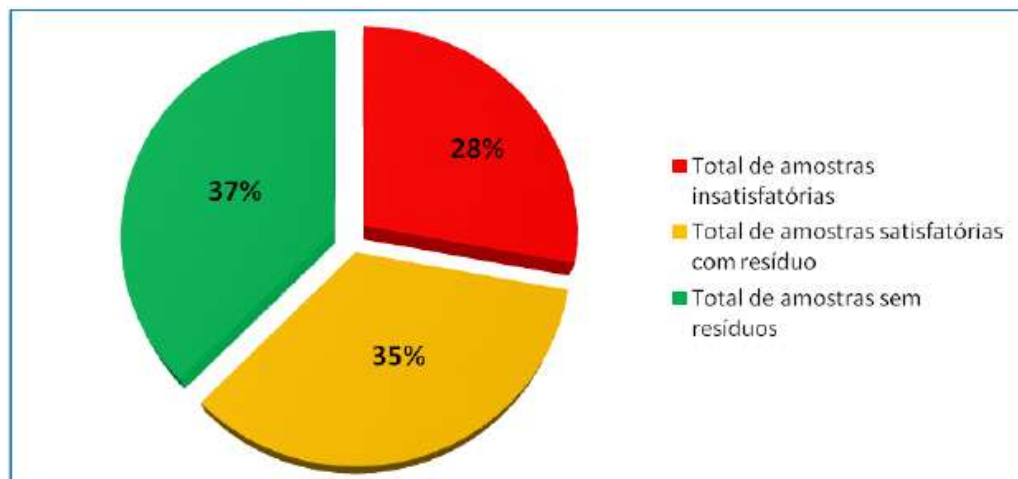


Figura 1. Distribuição de amostras analisadas pelo PARA em 2010 segundo a presença ou a ausência de resíduos de agrotóxicos (ANVISA, 2011a)

Segundo o relatório da ANVISA publicado em 2011, cerca de 91,8% das amostras de pimentão, que é a matriz analisada neste trabalho, se encontravam inadequadas para o consumo humano devido à presença de quantidades elevadas de agrotóxicos. Este fato ressalta a importância do trabalho desenvolvido pelo PARA e da elaboração das metodologias de análises de agrotóxicos em matrizes vegetais (ANVISA, 2011a).

1.3 Tetradifona

1.3.1 Considerações gerais

A tetradifona (TDF) (2,4,4',5-tetraclorodifenil sulfona) é um acaricida cuja estrutura é mostrada na Figura 2, do grupo químico das clorodifenilsulfonas de classificação toxicológica IV (toxicidade moderada). É um agrotóxico regulamentado pela ANVISA de uso foliar empregado normalmente em culturas de pimentão, tomate, algodão, berinjela, citros, feijão, mamão e rosas (ANVISA, 2011b).

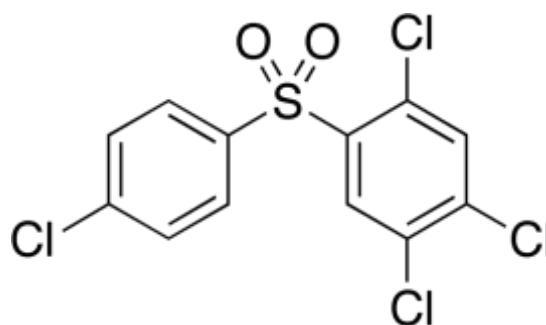


Figura 2. Estrutura química do agrotóxico Tetradifona (2,4,4',5-tetraclorodifenil sulfona)

O composto é um sólido de cor branca ($MM = 356,05 \text{ g mol}^{-1}$) e pode ser obtido por uma reação de Friedel-Craft's entre o cloreto de 2,4,5-triclorofenilsulfona e o clorobenzeno na presença de cloreto de alumínio anidro ou cloreto de ferro (III), ou por uma diazotização de Sandmeyer (EHC, 1986). A Tabela 2 resume algumas das características físico-químicas do composto (IPCSa, 1987).

Tabela 2. Propriedades físico-químicas da Tetradifona

Propriedade Físicas		Outras características
Massa molar	$356,05 \text{ g mol}^{-1}$	Sólido branco; muito estável, não corrosivo e pode emitir gases tóxicos quando aquecido até a sua decomposição
Temperatura de fusão (°C)	148 – 149	
Solubilidade em água (20 °C)	$0,08 \text{ mg L}^{-1}$	
Densidade (20 °C)	$1,515 \text{ mg L}^{-1}$	
Coefficiente de partição octanol/água	4,61	
Pressão de vapor (20 °C)	$3,2 \cdot 10^{-11} \text{ kPa}$	

De acordo com informações do Programa Internacional de Segurança Química (IPCS), desenvolvido pela Organização Mundial da Saúde, algumas análises feitas mostram que a TDF é persistente durante longos períodos de tempo no solo e apresenta pouca mobilidade no meio-ambiente, tanto o composto original quanto os produtos de sua quebra não são resistentes à lixiviação e se degradam mais facilmente em condições aeróbicas (EHC, 1986).

A toxicidade da TDF varia de baixa para peixes e aves, podendo ser alta para alguns tipos de crustáceos aquáticos. Isoladamente, sua toxicidade também é baixa para abelhas e outros insetos, porém, pode haver sinergia entre o composto e outros tipos de agrotóxicos que potencializam seu poder inseticida. Sua LD₅₀ em ratos foi determinada por diferentes estudos numa faixa de 5000 a 14700 mg/kg de massa corpórea (IPCSa, 1987).

Em relação ao homem, a toxicidade da TDF é relativamente baixa, mas alguns estudos já indicam possíveis efeitos nocivos em células devido a longos períodos de exposição a altas concentrações do agrotóxico (IPCSa, 1987).

Comercialmente, a TDF esta disponível com os seguintes nomes: Acaroil TD, Acarvin, Acimite, Agrex T-7.5, Akardion, Akaritox, Amidion, Aredion, Kordion V-18, Mitidiyon V-18, Mitifon, Mition, Newborn, Polacaritox, Roztoczol, Roztozol, Tetradichlone, Tetrafon, Tetranol V18, Theron, Woprotetradifon (IPCSb, 2001; REVISTA FARM CHEMICALS INTERNATIONAL, 2011). As principais empresas produtoras do agrotóxico são: Astra Industrial Complex Co., Ltd. (Astrachem); Biesterfeld U.S. Inc. Chem East S.A.; Fluoride Chemicals (Yunnan) Co., Ltd.; Fujian Sannong Group Co., Ltd.; General Chemical Co., Ltd.; Jiangsu Overseas Group Corp.; Ki-Hara Chemicals Ltd.; King Tech Corp.; Shenzhen Qinfeng Pesticides Co., Ltd.; e Trustchem Co., Ltd (REVISTA FARM CHEMICALS INTERNATIONAL, 2011).

1.3.2 Métodos de análise da TDF

Devido ao elevado risco que a utilização descontrolada de agrotóxicos pode trazer aos seres humanos, o desenvolvimento de técnicas precisas de quantificação de resíduos de diferentes agrotóxicos em águas e alimentos tornou-se de fundamental importância. Muitos estudos têm sido realizados nos últimos anos com o intuito de se desenvolver metodologias de análise mais precisas e que também possam ser realizadas com tempo e custo inferiores. Além disso, estes estudos visam estabelecer curvas de degradação e limites máximos de resíduos em diferentes amostras (GIUOCHON & BEAVER, 2004).

Um dos trabalhos pioneiros na análise tetradifona foi realizado por (GWIAZDA & KOTARSKI, 1970), que usou espectroscopia no infravermelho juntamente com a gravimetria e tratamento cromatográfico da amostra. Os resultados obtidos após a otimização das condições de análise foram satisfatórios, com um limite de detecção da ordem de mg L^{-1} para o agrotóxico.

Posteriormente, um estudo conjunto foi realizado em todo o mundo por 12 laboratórios em 1981 na análise TDF utilizando cromatografia gasosa com detector de ionização de chama. Este estudo, originalmente publicado no *Journal of Association Official Analytical Chemists* (VAN ROSSUM et al., 1981), foi adotado como método oficial para a análise deste agrotóxico.

Vários tipos de amostras foram recentemente analisadas utilizando-se cromatografia gasosa como método de análise majoritária para a presença de TDF juntamente com outros pesticidas em alimentos.

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) é uma dos métodos frequentemente utilizados para análise de TDF. Em 2005 a TDF, juntamente com outros agrotóxicos, foi quantificada utilizando-se GC-MS após extração líquido-líquido em membrana microporosa, obtendo-se valores de limite de quantificação entre $0,3 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $1,8 \mu\text{g kg}^{-1}$ (LÜTHJE et al., 2005).

Em 2009, um método de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) foi desenvolvido para análise simultânea de 95 agrotóxicos, incluindo a TDF, em 8 tipos de matrizes de frutas e vegetais. O método foi desenvolvido em uma única corrida cromatográfica de 21 min de duração e o sistema equipado com um controlador programável de temperatura de injeção. Para todas as curvas analíticas envolvendo os analitos estudados foram obtidos coeficientes de correlação linear maiores que 0,99 e o limite de detecção (LD) alcançado foi menor que 20 g kg^{-1} para 80 agrotóxicos pesquisados (MEZCUA et al. 2009).

A TDF também analisada em amostras de água do sudeste da Espanha, juntamente com outros 80 agrotóxicos, por um método de extração em fase sólida (SPE) seguido de uma análise por GC-MS. Diferentes variáveis que poderiam influenciar a SPE foram analisadas, tais como: o

material utilizado na extração, o volume de amostra e os solventes. Os valores para o limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) da TDF obtidos foram de 0,002 e 0,006 $\mu\text{g/L}$, respectivamente, e os testes de recuperação da TDF em todas as amostras variou entre 74 e 98 % (RUIZ-GIL et al., 2008).

Em 2005 a TDF foi analisada juntamente com outros 265 agrotóxicos em suco de maçã, através de um método de extração dispersiva em fase sólida e de análise por cromatografia gasosa com detecção seletiva por massa. O procedimento envolvia tempo de retenção da análise para a TDF foi de 40 min, obtendo-se uma recuperação de 103,5 % e um valor de 3 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para o LD do método (CHU et al., 2005). O morango também é uma das matrizes nas quais a TDF foi analisada utilizando-se um processo de extração líquido-líquido simples com acetonitrila seguido de uma análise por GC-MS, com um tempo de corrida cromatográfica de 21 min de duração. Esse método de análise multirresíduo possibilitou a análise de 151 vestígios de agrotóxicos, sendo necessária a realização de uma etapa de “cleanup” da amostra aplicando-se extração dispersiva em fase sólida. Os valores de LD e LQ para o método foram estabelecidos como 4 e 10 $\mu\text{g kg}^{-1}$, e, além disso, foi obtida uma recuperação de 103 % para a TDF (BOLAÑOS et al., 2007). Outro método envolvendo GC foi utilizado para determinação de 11 agrotóxicos, incluindo a TDF, em amostras de água de coco utilizando-se um processo de extração líquido-líquido com uma mistura de hexano/diclorometano (1:1, v/v), seguido da análise cromatográfica com detecção por captura de elétrons, sendo alcançadas taxas de recuperação de até 88% (BRITO et al., 2002).

Algumas metodologias envolvendo GC-MS associadas a processos de extração rápidos, fáceis, baratos, eficientes, robustos e seguros, conhecidos pela sigla QuEChERS, são utilizadas para análise de agrotóxicos. Este processo foi utilizado para análise multirresíduos de 41 agrotóxicos, incluindo a TDF, sendo obtidos valores de recuperação entre 68,6 % e 130 %, uma vez que o método clássico empregado GC com detecção de ionização em chama apresentou taxas de recuperação mais baixas para alguns agrotóxicos avaliados (PARK et al., 2011). Adicionalmente, em outro trabalho aplicando-se extração QuEChERS por

salting out e separação de fases, foi realizada a determinação simultânea de TDF e outros 44 agrotóxicos em maçã, pepino e espinafre utilizando um método *on-line* de cromatografia de permeação em gel-cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, obtendo-se índices de recuperação acima de 87% e limites de quantificação da ordem de (ng g^{-1}) para a TDF em todas matrizes com um tempo de retenção de 29 minutos (LU et al., 2012).

São encontradas na literatura algumas metodologias para análise de TDF em matriz vegetal contendo pimentão verde. Em 1994 foram analisados piretróides e compostos organoclorados utilizados na agricultura por GC com detector de captura de elétrons após uma etapa de *cleanup* etil-sulfato acetato de sódio e extração em fase sólida pela passagem da amostra em um cartucho de sílica gel. As análises de TDF na presença de matriz de pimentão verde apresentaram resultados de recuperação de 105 %, com desvio padrão relativo entre as medidas de 14,5 % (FERNANDEZ-ALBA et al., 1994).

Uma metodologia foi desenvolvida para análise de 118 agrotóxicos em amostras de suco produzido à partir de diversos vegetais como cenoura, aipo, alface, brócolis, repolho, couve-flor, pepino, pimentão verde, couve e beterraba. O método envolveu extração dispersiva em fase sólida seguida de análise cromatográfica acoplada a espectrometria de massas com monitoramento de íon seletivo (GC-MS-SIM). Após um tempo de análise de 23 minutos para a TDF foram obtidos percentuais de recuperação entre 89 % e 107 % com um limite de quantificação de $2 \mu\text{g kg}^{-1}$ (NGUYEN et al., 2009). A TDF também foi analisada em extrato de pimentão verde juntamente com outros 23 agrotóxicos de diferentes classes químicas por GC-MS com vaporizador de temperatura programável, utilizando-se um método otimizado de injeção de grande volume (LVI). Neste estudo foram obtidos na presença de extrato de pimentão verde valores de recuperação entre 101 % e 106 %, indicando pequena influência do efeito de matriz sobre o método utilizado (STAJNBAHER & ZUPANCIC-KRALJ, 2008). Também pode ser citada a utilização de membranas de carbono ativado como etapa de *cleanup* de extratos de frutas e vegetais para determinação de TDF e outros agrotóxicos por GC com detecção seletiva de massas. Neste estudo

foram avaliados dentre outros aspectos a interação entre mais de 100 agrotóxicos com vários solventes em diferentes matrizes de frutas e vegetais. Os resultados deste trabalho para a análise de TDF em extrato de pimentão verde apresentaram recuperações de 106 % e 69 % após extração em carbono celite e membrana de carbono ativado, respectivamente (SOJO et al., 1997).

No entanto, mesmo com diversas metodologias desenvolvidas, sendo algumas citadas anteriormente, não há, até o momento, nenhum registro de metodologia eletroanalítica na determinação de TDF, assim como, a determinação deste agrotóxico em qualquer tipo de matriz vegetal por métodos voltamétricos. Embora os métodos cromatográficos representem algumas vantagens nessa análise, eles normalmente utilizam maiores volumes de solvente, gastam em média, um tempo maior de análise e seu custo operacional é relativamente maior quando comparado aos métodos eletroquímicos.

1.4 Metodologia eletroquímica

As técnicas eletroanalíticas relacionam medidas de quantidades elétricas, tais como, corrente, potencial e carga, com parâmetros químicos (WANG, 1994; SKOOG et al., 1998). Estas apresentam algumas vantagens frente às técnicas cromatográficas na análise de agrotóxicos. A principal delas é a possibilidade, na maioria das vezes, de análise direta da amostra, sem a necessidade de etapa de separação ou pré-tratamento. Além disto, a aplicação de métodos eletroanalíticos possibilita a análise em materiais coloridos ou com partículas sólidas dispersas. A análise direta é, analiticamente, muito conveniente já que o uso de técnicas espectroscópicas e métodos ópticos, na maioria das vezes, requerem separações preliminares. A aplicação de técnicas eletroanalíticas na análise de amostras complexas, tais como amostras biológicas e ambientais, algumas vezes, requerem etapas de separações químicas, contudo, estas são mais simplificadas, de menor custo e menor tempo, quando comparadas às metodologias de preparação para aplicação de detecção cromatográfica (VAZ et al., 1996; CODOGNOTO et al., 2004; RIPP & ZUMAN, 1992).

Em geral, as respostas obtidas com a utilização de técnicas eletroanalíticas sofrem uma menor influência de interferentes presentes nas amostras (conhecido como efeito de matriz), comparando-se com técnicas cromatográficas, o que tem possibilitado o uso destas técnicas na análise de agrotóxicos (MASSAROPPI & MACHADO, 2003; TSAI et al., 2001; OSKAN & USLU, 2002; YILMAZ et al., 2001; DE SOUZA et al., 2004; SMULDERS et al., 2003).

Atualmente, a sensibilidade de algumas técnicas eletroanalíticas se aproxima ou se iguala aos valores obtidos em técnicas cromatográficas e espectroscópicas. Dependendo do analito esta comparação é possível graças ao desenvolvimento tecnológico, o qual possibilitou um grande avanço da instrumentação eletroanalítica, contribuindo intensamente na melhoria da sensibilidade (DE SOUZA et al., 2004). A utilização de técnicas eletroanalíticas possibilita estudos de processos de degradação de agrotóxicos e avaliação dos mecanismos de redução e/ou oxidação eletroquímica, permitindo verificar a formação de produtos intermediários tóxicos, ao homem e ao ambiente (DE SOUZA et al., 2004).

1.4.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) é largamente utilizada como critério de diagnóstico dos processos que acontecem na interface eletrodo-solução. Utilizando como variáveis a intensidade de corrente de pico (I_p), a velocidade de varredura de potencial (v) e os potenciais de pico (E_p), é possível identificar processos de oxidação, redução e de adsorção/dessorção, além de determinar se eles acontecem em uma ou várias etapas ou ainda se correspondem a um processo reversível e/ou irreversível (BARD & FAULKNER, 2004).

A voltametria cíclica (CV) é uma técnica de varredura reversa de potencial, na qual o potencial aplicado ao eletrodo é variado no sentido catódico ou anódico à uma certa velocidade até um determinado valor e, em seguida esse potencial é revertido no sentido contrário, normalmente até o valor inicial de potencial da varredura (SKOOG et al., 1998). Na técnica, a corrente faradáica que passa por um sistema é medida ao se aplicar um

determinado potencial. Essa corrente que flui em cada tempo é a medida da velocidade da reação na superfície do eletrodo, que depende de dois processos: o transporte de massa e a velocidade de transferência de carga (BARD & FAULKNER, 2004). A Figura 3 representa uma generalização da variação do potencial elétrico em função do tempo para dois ciclos de CV entre 0,0 V e 0,5 V. O primeiro ciclo é completo entre 0 s e 40 s, e o segundo ciclo, entre 40 s e 80 s.

A Figura 4 exemplifica o resultado comum de intensidade de corrente em função do potencial aplicado, obtido tanto para o primeiro ciclo quanto para o segundo ciclo desta mesma análise. Adicionalmente, a representação gráfica da Figura 4 evidencia que o comportamento voltamétrico da suposta análise é reversível, uma vez que ambos os picos anódicos e catódicos são observados com ΔE entre os picos igual ou menor que 59 mV por elétron transferido. No entanto, outros dois tipos de comportamento voltamétrico poderiam também ser obtidos, tais como: sistema irreversível (no qual há apenas a presença de um pico voltamétrico) e um sistema quasi-reversível, onde o ΔE entre picos deve ser superior a 59 mV por elétron (BARD & FAULKNER, 2004).

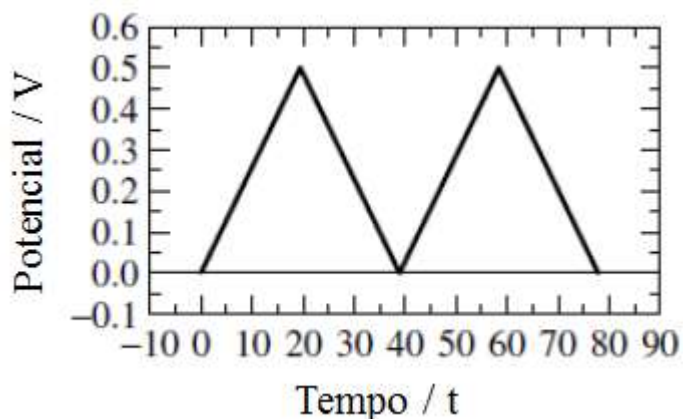


Figura 3. Potencial aplicado em função do tempo para varredura em voltametria cíclica

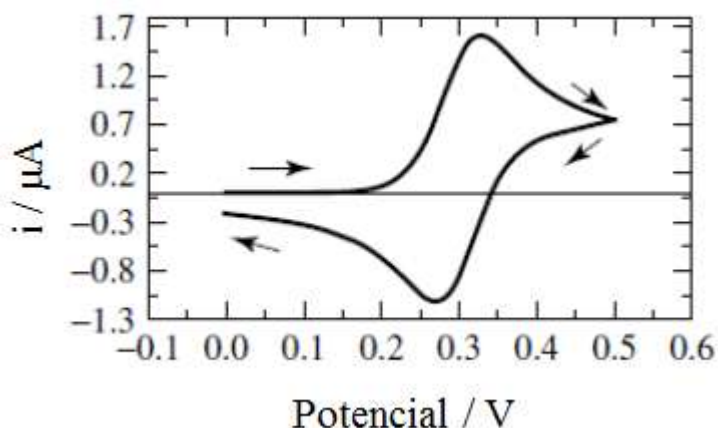


Figura 4. Resultado típico de experimento de CV (corrente vs. potencial)

A voltametria cíclica é uma ferramenta bastante versátil no estudo qualitativo de processos eletroquímicos e na obtenção de dados termodinâmicos destes processos, podendo elucidar o mecanismo de transferência de massa ou ainda o número de elétrons transferidos em cada etapa redox do analito. Em resumo, mesmo não sendo uma técnica de quantificação precisa, a CV é de grande importância no sentido de caracterizar o comportamento eletroquímico de um composto em diferentes eletrodos e soluções de eletrólitos de suporte.

1.4.2 Voltametria de pulso diferencial

Na voltametria de pulso diferencial (DPV), do inglês “differential pulse voltammetry”, pulsos de amplitude fixos sobrepostos a uma rampa de potencial crescente são aplicados ao eletrodo de trabalho (KOUNAVES, 1997). A corrente é medida duas vezes, uma antes da aplicação do pulso e outra ao final do pulso, mostrado pelo termo “modulation time” na Figura 5. A primeira corrente é instrumentalmente subtraída da segunda, e a diferença das correntes é plotada versus o potencial aplicado, o voltamograma resultante consiste de picos de corrente de forma gaussiana, cuja área deste pico é diretamente proporcional à concentração do analito (KOUNAVES, 1997).

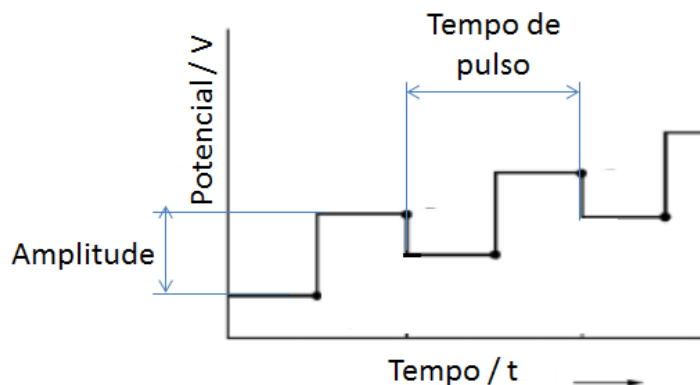


Figura 5. Parâmetros básicos da voltametria de pulso diferencial.

O objetivo de se realizar duas leituras da corrente e de se trabalhar com a diferença entre elas, é diminuir a influência da corrente capacitiva. À medida que se aplica o pulso, ocorre um decréscimo da contribuição da corrente capacitiva e da corrente faradáica, mas a corrente capacitiva diminui exponencialmente, enquanto que a corrente faradáica diminui linearmente; assim, escolhendo-se um tempo apropriado para fazer a segunda leitura, faz-se a leitura da corrente total a um valor de corrente onde a contribuição da corrente capacitiva pode ser desconsiderada.

Assim, desvinculando o valor da primeira leitura de corrente da segunda, obtém-se uma minimização da contribuição da corrente de fundo. Esta correção de correntes possibilita obter limites de detecção da ordem de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

1.4.3 Voltametria de onda quadrada

A voltametria de onda quadrada (SWV), do inglês “square-wave voltammetry”, para eletrodos estacionários foi utilizada pela primeira vez em 1969 (DE SOUZA et al., 2003) com o objetivo de minimizar ruídos gerados pelo uso do capilar no eletrodo gotejante de mercúrio. A técnica utiliza uma variação de potencial na forma de onda, aliada a uma rampa de potencial na forma de escada, gerando um pico simétrico que pode ser utilizado com sucesso na diminuição de limites de detecção em análises voltamétricas. Basicamente, na SWV são aplicados pulsos de maneira similar à DPV, entretanto esses pulsos são aplicados de forma simétrica, tanto no sentido

direto quanto reverso da varredura e a corrente medida é a resultante da soma dessas duas correntes, o que aumenta a sensibilidade e diminui o efeito da corrente capacitiva (SKOOG et al., 1998). Na Figura 6 tem-se os voltamogramas teóricos associados a um sistema reversível e um sistema irreversível.

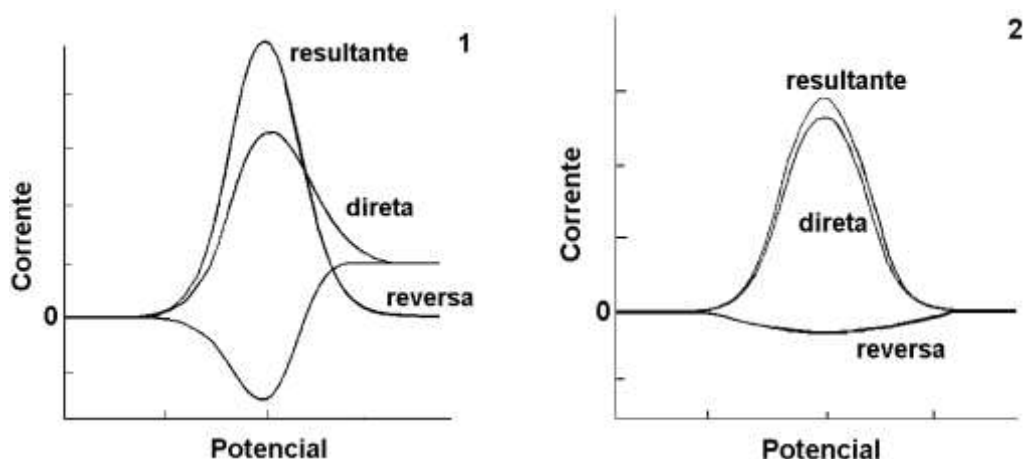


Figura 6. Voltamogramas esquemáticos de SWV para os processos redox de um (1) sistema reversível e de um (2) sistema irreversível

A partir de 1995 houve um intenso crescimento na utilização da SWV para fins analíticos, e com o desenvolvimento de novos equipamentos eletrônicos a técnica se tornou uma das técnicas de pulso mais utilizadas, tanto pelos químicos orgânicos quanto inorgânicos, pois é capaz de fornecer resultados tão sensíveis quanto aqueles obtidos nas técnicas cromatográficas e espectroscópicas, com a vantagem de não serem necessários processos complexos de separação ou tratamento da amostra (DE SOUZA et al., 2004).

1.5 Eletrodos de trabalho usuais em eletroquímica

Uma breve descrição de alguns eletrodos de trabalho usuais, como o eletrodo de carbono vítreo (GCE) e o eletrodo de diamante dopado com boro (BDDE), se faz necessária, uma vez que muitos trabalhos publicados na literatura evidenciam o uso desse tipo de eletrodo em análises eletroquímicas.

1.5.1 Eletrodo de carbono vítreo

O carbono vítreo como material utilizado na confecção de eletrodos foi desenvolvido em 1962 a partir de uma resina fenólica. Os materiais de carbono vítreo podem ser, em geral, formados por meio de um programa de aquecimento controlado (acima de 1200 °C) de um material de resina polimérico (fenol-formaldeído) em uma atmosfera inerte (BOKROS, 1977). Na Figura 7 está representada a estrutura final obtida após tratamento térmico, juntamente com a microscopia eletrônica de alta resolução da superfície do carbono vítreo (VAN DER LINDEN & DIEKER, 1980; ADAMS et al., 1971). Pode-se observar uma estrutura semelhante a várias fitas empilhadas umas sobre as outras, arranjo que confere a possibilidade da construção do material em diversos formatos e também com uma densidade relativamente baixa.

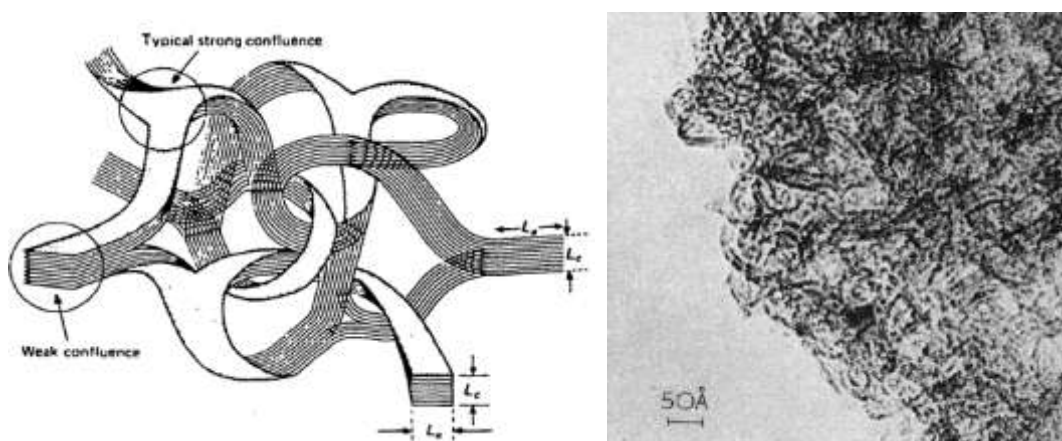


Figura 7. Modelo estrutural e microscopia eletrônica de alta eficiência para o carbono vítreo (VAN DER LINDEN & DIEKER, 1980; ADAMS et al., 1971)

Sua estrutura apresenta propriedades físicas interessantes em comparação com outros alótropos de carbono. Primeiramente, o seu método de formação permite que os artefatos produzidos tenham diversas formas possíveis, além disso, o carbono vítreo apresenta uma taxa de oxidação muito baixa, mesmo em temperaturas elevadas, indicando uma maior resistência a ataques químicos do que outros tipos de carbono, como observado na Tabela 3.

Esta propriedade, juntamente com o tamanho extremamente pequeno dos poros do carbono vítreo faz com que ele seja um material bastante atrativo para preparação de eletrodos inertes, podendo ser utilizado inclusive em meios altamente corrosivos, como em ácido fluorídrico concentrado.

Tabela 3. Taxa de oxidação a 800 ± 5 °C em $N_2:O_2$, 81:19 (% v/v) (VAN DER LINDEN & DIEKER, 1980)

Tipo	Tempo de reação (min) para a perda de massa de:			
	70%	80%	90%	100%
Grafite normal / min	68	95	110	140
Grafite pirolítico / min	120	138	175	250
Grafite de alta densidade / min	160	185	225	275
Carbono vítreo / min	205	255	270	365

Com relação à aplicabilidade do carbono vítreo em análises, a interação entre íons metálicos e GCE é de grande interesse para a química eletroanalítica e diversos trabalhos são desenvolvidos abordando este tipo de interação, como análise de aquocomplexos e outros íons metálicos em solução aquosa, além de compostos inorgânicos e diversos compostos orgânicos que são também eletroquimicamente ativos sobre o carbono vítreo. A faixa de potencial utilizável deste eletrodo estende-se desde valores positivos comparáveis aos eletrodos de platina, porém o GCE também pode ser utilizado na faixa catódica, mesmo em soluções ácidas. Em comparação com outros eletrodos de carbono, como os de grafite pirolítico, o carbono vítreo atua em uma maior extensão de potencial (Figura 8).

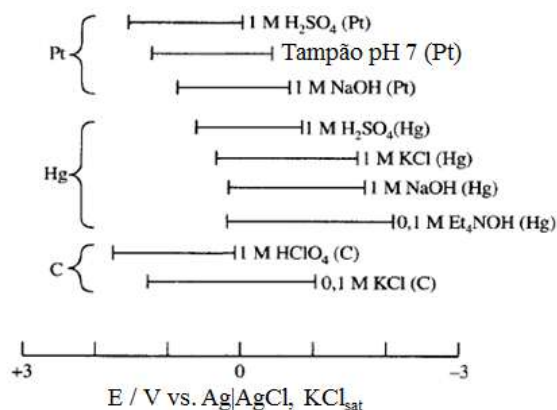


Figura 8. Intervalos de potencial para três tipos de eletrodos de trabalho em diversos eletrólitos de suporte (SKOOG et al., 1998).

Evidentemente, os eletrodos de carbono vítreo também necessitam de alguns pré-tratamentos para obtenção de resultados reprodutíveis. A quantidade de procedimentos de pré-tratamento existentes na literatura é muito extensa, porém, de maneira geral, alguns aspectos devem ser considerados. A superfície do carbono vítreo tem uma porosidade muito baixa, entretanto, dependendo da qualidade do material, algumas cavidades microscópicas podem ocorrer (VAN DER LINDEN & DIEKER, 1980). Acredita-se que essas cavidades são devidas a elevação muito rápida da temperatura de tratamento durante o processo de carbonização, assim, os gases formados têm muito pouco tempo para difundir no material, ou seja, quanto mais cuidadoso for o processo de aquecimento, menor a quantidade de cavidades e melhor o eletrodo irá funcionar. Para obter superfícies bem definidas, os eletrodos precisam ser lixados com lixa de papel de espessura pequena, seguido de polimento mecânico com alumina ou suspensão de óxido de cromo (III). Eletrodos sujos por adsorção de reagentes ou produtos de reação redox muitas vezes também podem ser limpos por lavagem com etanol ou clorofórmio. Em alguns casos, dependendo do objetivo da análise, pode ser feito ainda o recobrimento intencional do eletrodo com um filme metálico através da aplicação de vários ciclos voltamétricos em um eletrólito de suporte adequado (VAN DER LINDEN & DIEKER, 1980).

Todos os procedimentos descritos anteriormente podem ser empregados antes de qualquer análise eletroquímica, entretanto, caso seja gerada no eletrodo uma alta densidade de corrente (mais de 20 mA cm^{-2})

por mais de 1 hora pode ocorrer a descamação irreparável da superfície do eletrodo (VAN DER LINDEN & DIEKER, 1980), inutilizando-o.

1.5.2 Eletrodo de diamante dopado com boro

Os dois métodos básicos para a síntese de diamante são a deposição química a partir da fase vapor (do inglês “chemical vapor deposition”, sigla CVD) e o crescimento a alta-pressão/alta-temperatura (do inglês “high-pressure/high-temperature”, sigla HPHT), sendo este último o que mais se assemelha ao processo de formação do diamante natural. Ambos os métodos foram desenvolvidos quase ao mesmo tempo, na década de 50 (DE BARROS et al., 2005). Inicialmente os processos de deposição se restringiam ao crescimento de grãos, sobre grãos pré-existentes de diamante ou a partir de material à base de carbono que não o diamante. Com o desenvolvimento cada vez maior das técnicas de crescimento, passou-se então a produzir filmes de diamante, sobre os mais variados tipos de substratos (CELII & BUTLER, 1991; DE CLEMENTS et al., 1996; FERREIRA et al., 2002).

Existem algumas diferenças quanto aos parâmetros de crescimento utilizados em cada processo. O método HPHT necessita de temperaturas iguais ou maiores a 1670 K e de pressões altíssimas, da ordem de 50.000 atm, enquanto o método CVD trabalha a temperaturas da ordem de 1270 K e pressões subatmosféricas, da ordem de 1000 Pa (DE BARROS et al., 2005). Basicamente, a diferença entre os diamantes produzidos pelos dois métodos está na morfologia de crescimento e na orientação espacial dos planos de formação dos grãos. Uma vez que diversas propriedades do diamante, como condutividade térmica e resistência elétrica não se alteram com a orientação dos grãos, o método CVD foi aprimorado e se difundiu bastante, por ser econômico, permitir o crescimento dos filmes em vários substratos, e utilizar reatores de manuseio simplificados, facilitando a produção em série deste tipo de material.

O diamante sintético não dopado e livre de impurezas é um péssimo condutor, com uma resistividade acima de $10^{16} \Omega \text{ cm}^{-1}$. Com o objetivo de se obter filmes de diamante com características semicondutoras, POFERL et

al., 1973, foram os primeiros a dopar um substrato de diamante natural a partir de uma mistura de B_2H_6/CH_4 a baixas pressões. Já FUJIMORI et al., 1986, cresceram um filme de diamante policristalino dopado com boro sobre um substrato de silício, pelo processo CVD, usando um reator assistido por plasma de microondas, obtendo valores de resistividade menores que $0,01 \Omega \text{ cm}^{-1}$ para este filme. Na Figura 9 observa-se na micrografia a morfologia típica de um diamante CVD, com a presença de grãos cúbicos ou octaédricos, característicos deste padrão de crescimento.

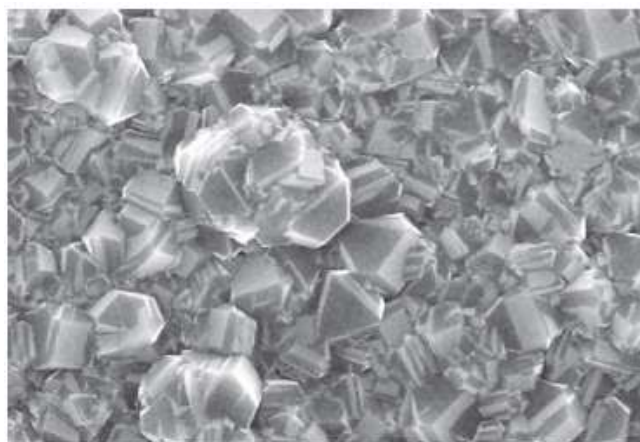


Figura 9. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura, onde observa-se a morfologia típica de um filme policristalino de diamante CVD crescido sobre silício (DE BARROS et al., 2005)

O diamante dopado tem uma resistividade semelhante ao carbono vítreo, mas um pouco maior que outros materiais de carbono usados na fabricação de eletrodos, (Tabela 4).

Tabela 4. Propriedades de diferentes materiais de carbono usados na fabricação de eletrodos (DE BARROS et al., 2005)

Material	Resistividade ($\Omega \text{ cm}^{-1}$)	Densidade (g cm^{-3})
Carbono vítreo (Tokai GC-20)	$4,2 \times 10^{-2}$	1,5
Fibra de carbono	$(5 - 20) \times 10^{-4}$	1,8
Grafite pirolítico altamente orientado	$4,0 \times 10^{-5}$	2,26
Grafite aleatoriamente orientado	$1,0 \times 10^{-3}$	1,8
Diamante natural	$10^{13} - 10^{16}$	3,52
Diamante CVD terminado em hidrogênio	10^6	3,52
Diamante CVD dopado	10^{-2}	3,52

Uma das características do eletrodo de diamante dopado com boro (BDDE) em eletroquímica é ampla faixa de potencial aplicável em relação a outros materiais utilizados na confecção de eletrodos, podendo variar entre 5,0 V e 7,5 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat} em eletrólitos de suporte não aquosos, e chegando a aproximadamente 3,5 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat} em eletrólitos de suporte aquosos (KRAFT, 2007), como ilustrado na Figura 10.

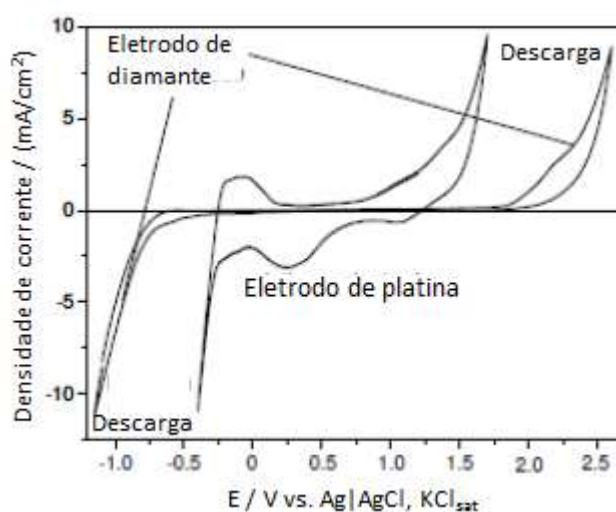


Figura 10. Voltamograma cíclico do eletrodo de platina e BDDE em H₂SO₄ 0,2 mol L⁻¹, v = 100 mV/s (KRAFT, 2007)

O BDDE também é distinto pela sua baixa corrente capacitiva e pela ausência da formação de óxidos em sua superfície e de reações de redução encontradas em metais convencionais como a platina. Além dessas características, a alta estabilidade de resposta, o alto grau de atividade eletroquímica e a baixa adsorção de contaminantes, que leva a uma boa estabilidade em longo prazo, são alguns fatores que tornam este tipo de eletrodo muito útil na detecção de diversos compostos, tais como: metais e outros compostos inorgânicos; agrotóxicos; antibióticos; drogas, entre outros (KRAFT, 2007).

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Desenvolver uma metodologia eletroquímica para quantificação do agrotóxico Tetradifona em matriz vegetal.

2.2 Objetivos específicos

- Utilizar as superfícies eletródicas não modificadas do GCE e BDDE para elucidar o(s) processo(s) redox da tetradifona e, adicionalmente, verificar qual composição da solução de eletrólito de suporte permite uma melhor observação dos processos redox que ocorrerem na superfície de cada eletrodo.
- Fazer a caracterização voltamétrica da TDF, pelo estudo do comportamento eletroquímico do composto na superfície do eletrodo de trabalho.
- Realizar a otimização univariada dos parâmetros instrumentais da análise voltamétrica da TDF.
- Desenvolver uma metodologia eletroanalítica sensível para determinação do agrotóxico tanto na ausência quanto na presença de matriz vegetal de pimentão verde, bem como a determinação das figuras de mérito analíticas que possibilitarão a validação do método eletroquímico.
- Avaliar os efeitos de possíveis interferentes existentes na matriz sobre a resposta eletroquímica da TDF.

PARTE EXPERIMENTAL

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico de pureza (P.A.) e não foram submetidos a nenhum processo posterior de purificação. A Tetradifona (TDF), de alto grau de pureza (>99%), utilizada na preparação das soluções padrão foi obtida da Fluka (PESTANAL[®]), a dimetilformamida (DMF) e o tetrafluorborato de tetrabutílamônio (BF₄TBA) foram adquiridos da Acros Organics[®] (> 96%, Bélgica), o metanol (MeOH) foi obtido da Fisher[®] (grau ACS, > 99%), NaOH, LiCl e KCl da Vetec (98%, Brasil). Para análise de interferentes foram utilizadas soluções contendo fósforo Sigma-Aldrich[®] (padrão de P 1000 mg L⁻¹ de alta pureza proveniente do H₃PO₄), ácido cítrico e ácido ascórbico Vetec[®] (98%, Brasil).

3.1.1 Solução de TDF

A solução estoque contendo a TDF foi preparada em metanol em uma concentração de 2,50 g L⁻¹ ou 7,02 mmol L⁻¹ e armazenada em frasco de vidro Pyrex em geladeira. Todas as soluções de TDF foram preparadas no mesmo dia que foram utilizadas, mediante diluição adequada da solução estoque.

3.1.2 Eletrólito de suporte

Foram utilizados nas análises eletroquímicas soluções de eletrólitos de suporte com diferentes composições. Em todos os eletrólitos de suporte testados foi utilizado metanol (MeOH), devido a utilização deste solvente no preparo da solução estoque de TDF. Devido à necessidade de garantir a solubilidade da TDF em concentrações relativamente altas utilizadas nos testes iniciais de caracterização eletroquímica em soluções aquosas, foi utilizado também DMF na composição das soluções de eletrólitos de suporte.

As soluções de eletrólitos de suporte testados foram compostas por:
1) DMF/MeOH/KCl 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v); 2) DMF/MeOH/LiCl 0,30

mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) e 3) DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v). Para o preparo destas soluções de eletrólito de suporte, primeiramente foram feitas soluções aquosas separadamente de cada um dos sais e do NaOH em concentrações adequadas e, em seguida, volumes adequados foram adicionados para obtenção da mistura na concentração desejada. Adicionalmente, como a solução estoque do agrotóxico foi preparada em meio de metanol, a adição desse solvente na solução do eletrólito de suporte, cuja composição foi de 30% em volume, se deu através da diluição dessa mesma solução estoque. Dessa forma, não foi adicionada à composição da solução do eletrólito de suporte quantidades de MeOH puro.

Como exemplo, ilustra-se os cálculos necessários para o preparo de 10,00 mL de uma solução de TDF 2,0 mmol L⁻¹ na mistura de DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v):

- $V_{\text{DMF}} = 4,00 \text{ mL};$
- $V_{\text{NaOH}} = 3,00 \text{ mL};$

$$C_{\text{NaOH}(\text{inicial})} \times V_{\text{NaOH}(\text{inicial})} = C_{\text{NaOH}(\text{solução})} \times V_{\text{solução}}$$

$$C_{\text{NaOH}(\text{inicial})} \times 3,00 \text{ mL} = 0,30 \text{ mol L}^{-1} \times 10,00 \text{ mL}$$

$$C_{\text{NaOH}(\text{inicial})} = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$$

(adição de 3,00 mL de NaOH 1,00 mol L⁻¹).

- $V_{(\text{TDF}+\text{MeOH})} = V_{\text{TDF}(\text{estoque})} + V_{\text{MeOH}} = 3,00 \text{ mL}$

$$C_{\text{TDF}(\text{estoque})} \times V_{\text{TDF}(\text{estoque})} = C_{\text{TDF}(\text{solução})} \times V_{\text{solução}}$$

$$7,02 \text{ mmol L}^{-1} \times V_{\text{TDF}(\text{estoque})} = 2,00 \text{ mmol L}^{-1} \times 10,00 \text{ mL}$$

$$V_{\text{TDF}(\text{estoque})} = 2,85 \text{ mL}$$

$$V_{\text{MeOH}} = V_{(\text{TDF}+\text{MeOH})} - V_{\text{TDF}(\text{estoque})} = 0,15 \text{ mL}$$

(adição de 2,85 mL de solução estoque de TDF 7,02 mmol L⁻¹ + 0,15 mL de metanol puro).

3.1.3 Amostras comerciais

As amostras de pimentão verde foram adquiridas em cinco diferentes estabelecimentos comerciais do município de Viçosa/MG. Todas as amostras foram escolhidas mediante o critério de integridade física do

vegetal, ou seja, mediante cuidado visual para que nenhuma amostra se encontrasse estragada ou danificada. Além disso, teve-se a preocupação de escolher locais de grande circulação de mercadorias e pessoas.

Após a coleta das amostras, as mesmas foram trazidas para o laboratório e armazenadas em embalagens de polietileno sob refrigeração, sem que houvesse nenhum tratamento prévio das mesmas.

Paralelamente aos testes realizados com pimentão verde, também foi adquirida uma amostra de tomate para estudo da viabilidade de análise de TDF nesta matriz, sendo feito o mesmo procedimento de escolha e tratamento.

3.2 Instrumentação

As medidas voltamétricas foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato μ Autolab Type III (Eco-Chemie, The Netherlands) interfaciado a um computador pelo software GPES (versão 4.9), utilizando uma célula eletroquímica de aproximadamente 50 mL com arranjo de três eletrodos, sendo um eletrodo de trabalho, um eletrodo auxiliar de platina e um eletrodo de $\text{Ag|AgCl, KCl}_{\text{sat}}$ como referência (Figura 11). Foram realizados testes com um eletrodo de carbono vítreo e um eletrodo de diamante dopado com boro, ambos com uma área geométrica de $0,034 \text{ cm}^2$. O polimento da superfície dos eletrodos foi feito por 1 minuto antes de cada medida utilizando-se um feltro metalográfico, contendo uma suspensão de α -alumina nas granulometrias de 0,3 e $0,05 \mu\text{m}$. Todas as análises foram realizadas com no mínimo 3 replicatas e antes de todas as análises foi feita a remoção do oxigênio dissolvido na solução do eletrólito de suporte pela passagem de gás nitrogênio por de 3 minutos antes da primeira utilização da solução de eletrólito de suporte e por 1 minuto entre cada repetição das medidas. Este procedimento é fundamental, pois o O_2 é eletroativo na faixa catódica de potencial, o que leva a um aumento da corrente de fundo nesta faixa podendo mascarar a corrente faradáica gerada pela espécie eletroativa de interesse.



Figura 11. (A) Instrumentação utilizada: potenciostato/galvanostato μ Autolab Type III e (B) célula voltamétrica com arranjo de três eletrodos.

3.3 Parte experimental

3.3.1 Caracterização eletroquímica da TDF por voltametria cíclica

Foi realizada a caracterização do agrotóxico TDF utilizando-se a CV em uma janela de potencial entre 0,0 V e $-2,3$ V vs Ag|AgCl, $\text{KCl}_{(\text{sat})}$ a uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Além disso, para analisar o processo de redução de TDF sobre a superfície do eletrodo de trabalho foi realizada a VC de uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em 10 varreduras sucessivas sem que fosse feito qualquer procedimento de limpeza, tanto eletroquímica como manual, da superfície do eletrodo entre os ciclos.

3.3.2 Influência da velocidade de varredura de potencial

A análise do efeito da velocidade de varredura (v) além de fornecer informações adicionais sobre os processos redox do analito permite elucidar a forma como se processa a transferência de massa da solução para a superfície do eletrodo. Sua aplicação consiste basicamente em realizar diversas varreduras em voltametria cíclica no mesmo intervalo de potencial estudado na caracterização do composto, alterando a velocidade de varredura do processo, limpando a superfície do eletrodo manualmente entre cada uma das medidas realizadas.

Como uma das etapas de estudo do comportamento voltamétrico da TDF foi avaliado o efeito da variação da velocidade de varredura de potencial num intervalo que variou entre 10 e 500 mV s⁻¹. Após a realização das medidas foram analisados, dentre outros parâmetros, a relação entre a intensidade da corrente de pico em relação à velocidade de varredura de potencial utilizando-se uma regressão linear. Paralelamente, também foi avaliada a relação da intensidade de corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial empregada durante o experimento. Por fim, a análise da função corrente ($i_p/v^{1/2}$), que permite avaliar a reversibilidade do processo redox, também pode ser obtida a partir desse experimento.

Todos os parâmetros neste estudo foram extraídos dos voltamogramas cíclicos obtidos para cada pico variando-se a velocidade de varredura de potencial com o auxílio do software que gerencia o potenciostato. Esses parâmetros são obtidos a partir da linha de base que é traçada em função da varredura inicial do voltamograma, em patamares de corrente igual ou próximo de zero.

3.3.3 Número de elétrons transferidos

Considerando-se ainda o efeito da velocidade de varredura sobre a VC de uma solução de TDF 3 mmol L⁻¹ em DMF, MeOH e NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v), pode-se estimar o número de elétrons transferidos em cada processo de redução do composto.

Segundo LAVIRON (1979) o E_p para um processo irreversível é definido pela seguinte equação:

$$E_p = E^{0'} + \left(\frac{2.303RT}{\alpha nF} \right) \log \left(\frac{TRk^0}{\alpha nF} \right) + \left(\frac{2.303RT}{\alpha nF} \right) \log v \quad (1)$$

Onde: α é o coeficiente de transferência catódico, k^0 é a constante padrão heterogênea da reação, n é o número de elétrons transferidos no processo, v é a velocidade de varredura e $E^{0'}$ é potencial padrão de redução, sendo os outros parâmetros constantes habituais como, $T = 298$ K, $R = 8.314$ J K⁻¹

mol^{-1} , e $F = 96480 \text{ C mol}^{-1}$. De acordo com BARD & FAULKNER (2004), α pode ser dado por:

$$\alpha = \frac{47.7}{E_p - E_{p/2}} \text{ mV} \quad (2)$$

Onde: $E_{p/2}$ é o potencial na metade da intensidade da corrente do pico. Assim, após ter sido calculado α na equação (2), e substituindo-se este valor na equação (1), o valor de n pode ser calculado a partir da inclinação de uma reta definida por E_p em função de $\log v$ para uma análise de TDF com ECV.

3.4 Otimização da metodologia eletroquímica

3.4.1 Otimização de parâmetros da DPV

A otimização da técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV) foi realizada de maneira univariada. Cada um dos parâmetros instrumentais da técnica foi modificado dentro de intervalos pré-estabelecidos. Na voltametria de pulso diferencial foram otimizados a velocidade de varredura (v), mantendo-se constantes a amplitude do pulso (A_p) e o tempo de pulso (t_p). Em seguida foi avaliada a influência da A_p fixando-se o valor de v otimizado e t_p . Por último foram mantidos constantes v e A_p já otimizados para estudo do efeito da variação do t_p aplicado na técnica.

Como critério de avaliação de cada parâmetro foram considerados a intensidade da corrente de pico obtido, a repetibilidade entre os ensaios e a largura de pico a meia altura. Estes critérios foram analisados para todos os cinco picos existentes nos voltamogramas.

3.4.2 Otimização de parâmetros da SWV

A otimização univariada da voltametria de onda quadrada (SWV) foi realizada de maneira semelhante à otimização da DPV, variando-se a amplitude do pulso (A_p), a frequência (f) e o incremento de varredura (I_p).

Primeiramente, a influência da amplitude de pulso foi verificada fixando-se os valores de f e também de I_p para leituras de uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Em seguida, o valor otimizado da A_p foi fixado juntamente com o I_p para otimização da frequência. Feita a otimização dos de A_p e f , os valores ótimos para estes parâmetros foram fixados para avaliação do efeito da variação de I_p . Igualmente à otimização da DPV foram analisados para todos os cinco picos, a intensidade da corrente de pico, a repetibilidade e a largura de pico a meia altura.

3.4.3 Correção da linha de base

Uma característica comum aos voltamogramas obtidos com eletrodo de carbono vítreo foi o deslocamento da linha de base desses voltamogramas. Para corrigir esse efeito e sem perda ou prejuízo dos dados eletroquímicos obtidos, todos os voltamogramas foram submetidos a um processo de correção da linha de base utilizando a ferramenta “*baseline correction*” no modo “*moving average*”, existente no software GPES, versão 4.9.

3.5 Estudos de pré-concentração

Foi estudada a influência da pré-concentração na resposta eletroquímica da TDF por dois métodos distintos: eletrólise e em circuito aberto. Os dois procedimentos envolvem a aplicação de um potencial elétrico no eletrodo de trabalho durante certo intervalo de tempo antes da medida eletroquímica. Esse potencial elétrico pode reduzir ou oxidar (dependendo do composto) o analito na interface entre solução e a superfície do eletrodo, fazendo com que a concentração do composto na superfície do eletrodo aumente e a corrente gerada durante a medida de oxidação ou redução seja maior. As duas técnicas tem como diferença básica o fato de que durante a pré-concentração por eletrólise pode ocorrer passagem de corrente elétrica pelo eletrodo de trabalho, tornando-o polarizado, enquanto no processo em circuito aberto a resistência do

eletrodo de trabalho é aumentada impedindo a passagem de corrente elétrica ($i = 0$).

3.6 Análise de TDF na ausência de matriz

Para a construção da curva analítica na ausência de matriz em eletrólito de suporte contendo DMF/MeOH/NaOH 0,25 mol L⁻¹ (40:30:30 % v/v) foram feitos diversos experimentos em diferentes concentrações de TDF, como: 3,00; 4,00; 5,00; 6,00; 7,00; 8,00; 9,00 e 10,0 µmol L⁻¹. Por análise de regressão linear foi estimada a equação de reta que representou a variação de I_p vs. concentração de TDF. Esta equação fornece dados importantes em uma análise, como: a faixa analítica (linearidade) das medidas dentro do intervalo de concentração analisado, a inclinação da reta obtida, que influencia a sensibilidade analítica do método e os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do método que são dados pelas Equações (3) e (4), respectivamente:

$$LD = 3x \frac{S_b}{b} \quad (3)$$

$$LQ = 10x \frac{S_b}{b} \quad (4)$$

onde S_b é o valor do desvio padrão da intensidade de corrente de 12 medidas de uma solução contendo somente o eletrólito de suporte medida exatamente no potencial de pico de redução da TDF, e b é a inclinação da curva analítica (IUPAC, 1978).

3.7 Análise de TDF na presença de matriz

Inicialmente, foi testada a viabilidade da análise do agrotóxico em duas matrizes vegetais: pimentão verde e tomate. A viabilidade da análise foi testada triturando-se uma quantidade do vegetal na presença do eletrólito de suporte e em seguida, separando-se o sobrenadante do restante da mistura obtida na trituração utilizando-se uma centrífuga Sigma®, modelo 2-5, por 5 min a uma velocidade de 4000 rpm. Após o preparo da solução de análise, foi feita a comparação entre os resultados de DPV para a análise desta

solução sem a adição de TDF e com a adição de uma concentração conhecida de TDF. Caso ocorra o aparecimento de picos no voltamograma sem adição de TDF em um mesmo potencial do processo redox do analito, provavelmente a análise direta do composto se torna inviável na presença da matriz analisada por coincidência ou sobreposição do potencial de pico.

3.7.1 Análise de TDF na presença de matriz em solução de MeOH, DMF e NaOH

Para estudo do efeito de matriz sobre a análise da TDF foi construída, no mesmo intervalo de concentração da primeira análise, uma curva analítica na presença de uma matriz vegetal de pimentão e com a mesma composição da solução do eletrólito de suporte. O procedimento consistiu em triturar cerca de 8,00 g da matriz vegetal para cada 10,00 mL de eletrólito de suporte composto por DMF/MeOH/NaOH 0,25 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v). Após isso, centrifugou-se a mistura por 5 min a 4000 rpm utilizando-se uma centrífuga Sigma®, modelo 2-5. Retirou-se o sobrenadante, que foi então fortificado com as concentrações de TDF em estudo (3,0 µmol L⁻¹ a 10,0 µmol L⁻¹) para a construção da curva analítica.

3.7.2 Análise de TDF na presença de matriz em solução de MeOH e NaOH

Como descrito anteriormente no início do trabalho, a utilização de DMF na composição da solução do eletrólito de suporte teve como objetivo inicial auxiliar a solubilização da TDF na concentração necessária para realização dos testes de caracterização em voltametria cíclica. Como neste momento do trabalho são utilizadas concentrações muito baixas do analito, foi testado a viabilidade da construção de uma curva analítica na presença de matriz de pimentão sem utilização de DMF na solução do eletrólito de suporte. Portanto, a composição da solução do eletrólito de suporte foi definida com MeOH 60% e NaOH 0,25 mol L⁻¹ 40% (% v/v). O intervalo de concentração de TDF estudado e as condições de construção da curva analítica foram os mesmos para a análise de TDF na ausência de matriz.

3.8 Repetibilidade e precisão intermediária

A precisão do método eletroanalítico foi determinada por análises de repetibilidade e precisão intermediária, que são respectivamente, a proximidade entre as repetições de análises de uma mesma amostra e a semelhança entre os resultados obtidos para diferentes soluções preparadas em um mesmo nível de concentração em dias e condições diferentes.

A repetitividade representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um método, efetuadas sob as mesmas condições de análise, que são chamadas condições de repetitividade: mesmo procedimento, mesmo analista, mesmo instrumento usado sob as mesmas condições, mesmo local e repetições em um curto intervalo de tempo. O termo repetitividade é encontrado no Vocabulário Internacional de Metrologia (INMETRO, 2000), e é o mesmo utilizado pelo INMETRO. Entretanto, a ANVISA utiliza o termo repetibilidade para se referir a este mesmo conceito (ANVISA, 2003).

A repetibilidade envolve várias medições da mesma amostra, em diferentes preparações e é, algumas vezes, denominada precisão intraensaio (SHABIR, 2003; GREEN, 1996) ou intra-corrída (ANVISA, 2003) e pode ser expressa através da estimativa do desvio padrão relativo (RSD) dado pela Equação 5 (MOCAK et al., 1997):

$$RSD(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (5)$$

Onde: s é o valor do desvio padrão do grupo de amostras e \bar{x} é o valor médio entre as medidas.

A precisão intermediária representa o efeito sobre os resultados de um método quando este é aplicado em dias diferentes e/ou por diferentes analistas, e é reconhecida como a mais representativa da variabilidade dos resultados em um único laboratório. O objetivo do estudo da precisão intermediária é verificar se em um mesmo laboratório o método fornecerá os mesmos resultados.

O número de ensaios necessários para se avaliar a precisão intermediária segue a mesma recomendação da ICH (1995) e ANVISA (2003) para o cálculo de repetibilidade descrita acima. A precisão intermediária também pode ser expressa pela estimativa do desvio padrão relativo (RSD).

Basicamente, a precisão do método foi avaliada pela repetibilidade de 10 análises feitas em uma mesma amostra. A precisão intermediária dada pelo desvio entre as análises de 10 soluções-amostra distintas preparadas em dias diferentes.

3.9 Ensaios de recuperação aparente

A recuperação (ou fator de recuperação), R, é definida como a proporção da quantidade da substância de interesse, presente ou adicionada na porção analítica do material teste, que é extraída e passível de ser quantificada (THOMPSON et al., 1999).

A informação da recuperação pode ser estimada à partir da adição do composto puro adicionado à solução de eletrólito de suporte na presença da matriz, na qual o comportamento químico e físico é representativo da substância de interesse na forma nativa (CUADROS-RODRIGUEZ et al., 2001).

A exatidão de um método pode ser definida como a concordância entre o valor real do analito na amostra e o valor estimado pelo processo analítico. Na condição de que inicialmente foi detectada a presença de TDF na matriz, a exatidão do método foi avaliada pela taxa de recuperação aparente (BURNS et al., 2001) do agrotóxico em cada uma das cinco amostras de pimentão adquiridas, estimando o quanto de TDF adicionado pode ser realmente detectado pelo método.

O método assemelha-se à adição de padrão, como nenhuma das amostras apresentou pico referente a redução de TDF, foi simulada uma contaminação das amostras com uma concentração $3,47 \mu\text{mol L}^{-1}$ de TDF. Essa contaminação foi feita adicionando-se uma alíquota de $100 \mu\text{L}$ de TDF $2,81 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a $8,00 \text{ mL}$ do eletrólito de suporte na presença da matriz. Foram feitas outras quatro adições de $100 \mu\text{L}$ de TDF $2,81 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. A

partir do registro das correntes de pico dos voltamogramas foi obtido o sinal analítico da amostra que foi considerado como concentração inicial igual a zero e obtem-se o sinal das quatro adições de TDF de concentrações na célula conhecidas. A partir da relação entre a inclinação (a) e o coeficiente angular (b) da reta obtida, foi calculada a porcentagem de recuperação aparente da amostra (BURNS et al., 2001) pela equação:

$$RA(\%) = \frac{\left(\frac{a}{b}\right)_{rec} \times \left(\frac{V_0 + 4V_s}{V_0}\right)}{[TDF]_{ad}} \times 100 \quad (6)$$

onde V_0 é o volume inicial da solução amostra, V_s é o volume de cada alíquota de TDF adicionada e $[TDF]_{ad}$ é a concentração real de tetradifona na amostra após a contaminação inicial ($3,47 \mu\text{mol L}^{-1}$).

3.10 Influência de interferentes

Finalmente, foi analisado também o efeito da adição de possíveis interferentes da matriz de pimentão verde sobre a resposta voltamétrica da TDF no desenvolvimento do método. Ácido cítrico, ácido ascórbico e fósforo foram selecionados como possíveis interferentes por serem substâncias normalmente encontradas em quantidades relativamente majoritárias no pimentão (RINALDI et al., 2008).

Para essa análise foi preparada uma solução de tetradifona $7,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ em metanol 60% e NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ 40% (% v/v), onde a intensidade de corrente de pico para essa concentração foi obtida como sendo 100 % do valor original. Em seguida, foram feitas três adições de $100 \mu\text{L}$ de cada interferente separadamente a uma concentração quase 500 vezes maior ($3,00 \text{ mmol L}^{-1}$) que a concentração do analito na solução. A cada adição de interferente foi medida novamente a intensidade da corrente de pico na resposta eletroquímica da TDF e este valor foi comparado com a intensidade da corrente de pico sem adição do interferente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Escolha do eletrodo de trabalho e da solução de eletrólito de suporte

Inicialmente, foram feitos ensaios qualitativos de solubilidade do agrotóxico em diferentes soluções com proporções variadas de solventes, aplicando-se duas gotas da solução estoque do agrotóxico sobre 1,0 mL de solução final contendo os solventes na proporção escolhida. A avaliação da solubilidade foi feita por verificação visual. Como se observa pelos resultados presentes na Tabela 5, a proporção mínima em volume de DMF para todas as soluções contendo a TDF em que não houve precipitação foi de no mínimo 40% nas misturas envolvendo água e o mesmo percentual nas misturas que envolveram solução aquosa de NaOH 0,5 mol L⁻¹. O objetivo desse experimento foi verificar qual seria a composição adequada da solução do eletrólito de suporte para os experimentos voltamétricos subsequentes, sem que houvesse a precipitação da TDF.

Tabela 5. Testes de solubilidade da TDF em diferentes composições de solventes

%(V/V)	DMF/H ₂ O	DMF/KCl 0,5 mol L ⁻¹	DMF/NaOH 0,5 mol L ⁻¹
70:30	Solúvel	Solúvel	Solúvel
60:40	Solúvel	Solúvel	Solúvel
50:50	Solúvel	Solúvel	Solúvel
40:60	Solúvel	Insolúvel	Solúvel
30:70	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
20:80	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel

4.1.1 Solução de eletrólito de suporte contendo MeOH/DMF/KCl

A seleção da melhor composição da solução do eletrólito de suporte que forneceu as melhores condições de análise do agrotóxico foi feita por meio da voltametria cíclica contendo solução de TDF 2,0 mmol L⁻¹, tanto em

uma faixa de potenciais positivos quanto negativos para o eletrodo de trabalho escolhido.

A Figura 12 representa o intervalo de varredura de 0,00 V a – 2,00 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat}, no qual podem ser observados três picos de redução (pico I: – 1,50 V; pico II: – 1,66 V; pico III: – 1,83 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat}) em eletrodo de carbono vítreo com pouca definição e aparentemente irreversíveis, juntamente com o registro do voltamograma cíclico da solução de eletrólito de suporte sem a presença do analito e na mesma faixa de potencial.

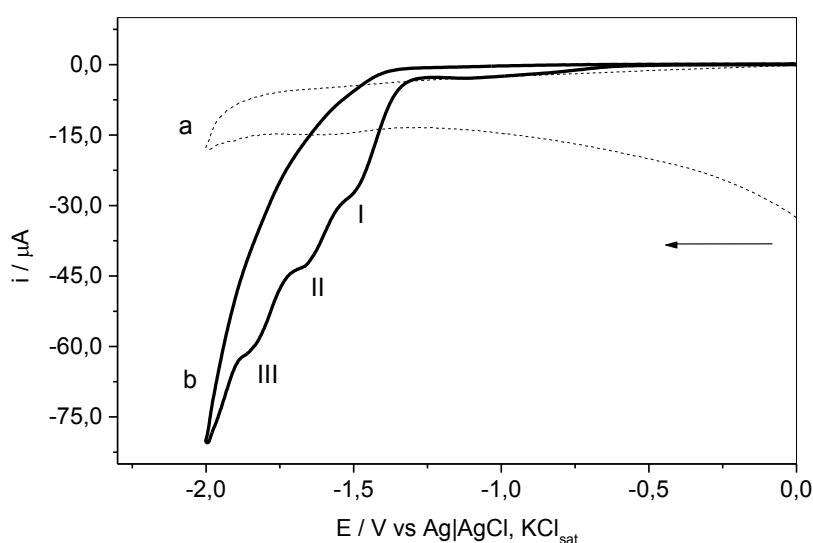


Figura 12. Voltametria cíclica (redução) na ausência (a) e na presença (b) de TDF 2,0 mmol⁻¹ em solução DMF/MeOH/KCl 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com eletrodo de carbono vítreo

Ainda utilizando-se a mesma solução do eletrólito de suporte e o mesmo eletrodo de trabalho, foi realizado o mesmo ensaio em uma faixa positiva de potencial (Figura 13). Não se observou nenhum pico de processo anódico do analito no intervalo de 0,00 a + 1,50 V vs. Ag|AgCl, KCl_(sat). No entanto, observa-se somente um pico de redução bastante largo na varredura reversa de potencial, tanto para a solução contendo somente a solução do eletrólito de suporte quanto para a solução contendo TDF. Dessa maneira, conclui-se que o pico obtido em potencial de 0,61 V vs. Ag|AgCl, KCl_(sat) não se refere a um processo faradáico de redução do analito.

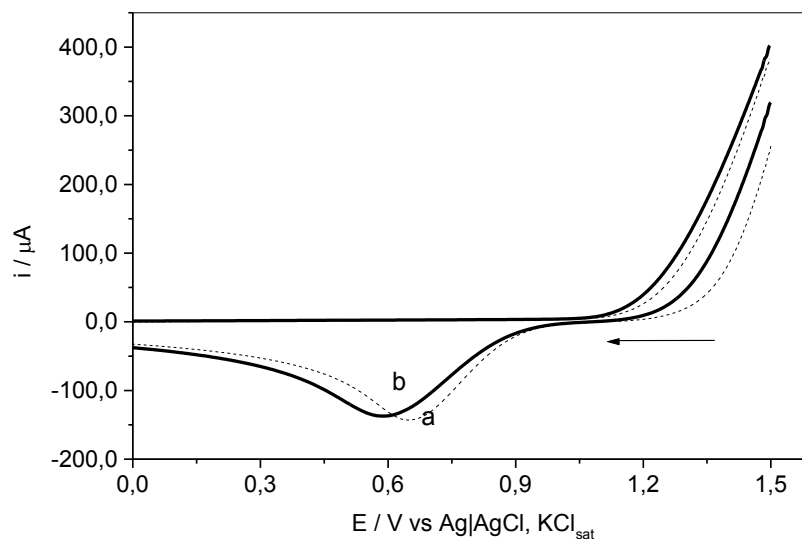


Figura 13. Voltametria cíclica (oxidação) na ausência (a) e na presença (b) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução DMF/MeOH/KCl $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com eletrodo de carbono vítreo (GCE)

Ainda com o mesmo propósito de se avaliar qual o melhor eletrodo de trabalho para análise da TDF, outro estudo foi realizado utilizando-se um eletrodo de diamante dopado com boro em uma solução de eletrólito de suporte contendo DMF/MeOH/KCl $0,30 \text{ mol L}^{-1}$. Não foram obtidos resultados muito diferentes do que foi observado anteriormente com o GCE, como se pode observar nas Figuras 14 e 15. Utilizando-se BDDE observou-se a ocorrência de 4 picos catódicos em potenciais negativos de $-1,47 \text{ V}$ (pico I), $-1,60 \text{ V}$ (pico II), $-1,76 \text{ V}$ (pico III) e $-1,91 \text{ V}$ (pico IV) vs. Ag|AgCl, $\text{KCl}_{(\text{sat})}$ (Figura 14). Comparando-se os picos obtidos nas Figuras 12 e 14 pode-se verificar que os picos catódicos foram mais bem definidos quando se utilizou eletrodo de BDDE e que o processo redox foi mais complexo pelo aparecimento de mais um pico voltamétrico.

No intervalo de varredura de potencial entre $0,0 \text{ V}$ e $1,5 \text{ V}$ vs. Ag|AgCl, $\text{KCl}_{(\text{sat})}$ observou-se um pico de redução na varredura reversa de potencial em aproximadamente $0,67 \text{ V}$ vs. Ag|AgCl, $\text{KCl}_{(\text{sat})}$ tanto na solução contendo a TDF quanto na solução contendo apenas a solução do eletrólito de suporte (Figura 15). Isso indica que este pico catódico observado não é gerado por algum processo de redução da TDF na superfície do eletrodo de

trabalho, igualmente como obtido para o eletrodo de carbono vítreo na Figura 13.

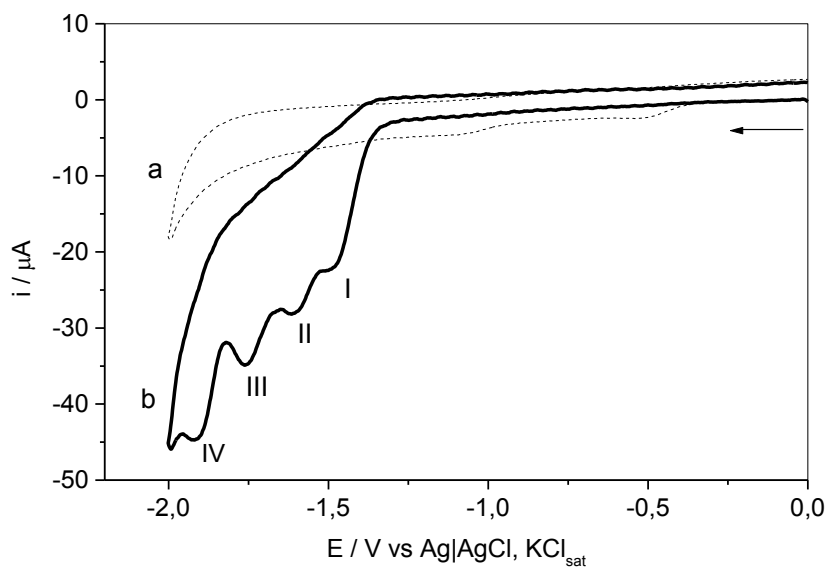


Figura 14. Voltametria cíclica (redução) na ausência (a) e na presença (b) de TDF $2,0 \text{ mmol}^{-1}$ em solução DMF/MeOH/KCl $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com eletrodo de diamante dopado com boro (BDDE)

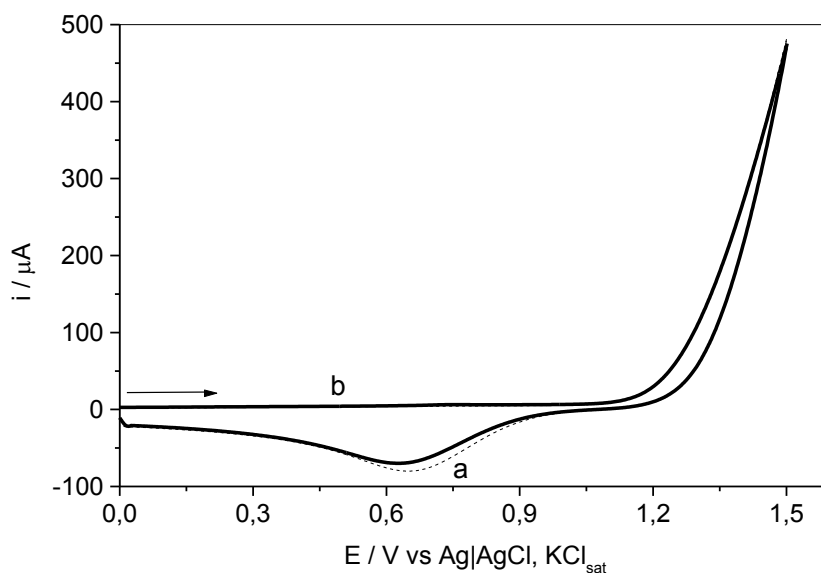


Figura 15. Voltametria cíclica (oxidação) na ausência (a) e na presença (b) de TDF $2,0 \text{ mmol}^{-1}$ em solução DMF/MeOH/KCl $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com eletrodo de diamante dopado com boro (BDDE)

4.1.2 Solução de eletrólito de suporte contendo MeOH/DMF/LiCl

Foi preparada uma segunda solução do eletrólito de suporte composta por DMF/MeOH/LiCl $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v). Uma análise da Figura 16 mostra que os voltamogramas obtidos na faixa de redução no intervalo de 0,0 a $-2,0 \text{ V}$ vs. Ag|AgCl, $\text{KCl}_{(\text{sat})}$ em GCE apresenta apenas um pico catódico pouco definido em aproximadamente $-1,61 \text{ V}$ vs. Ag|AgCl, KCl_{sat} . Já para a Figura 17 quase não se observa diferença entre o voltamograma da CV da “solução controle”, contendo somente o eletrólito de suporte e o voltamograma de CV para a solução contendo a TDF, uma vez que não é observado nenhum pico em ambos os casos.

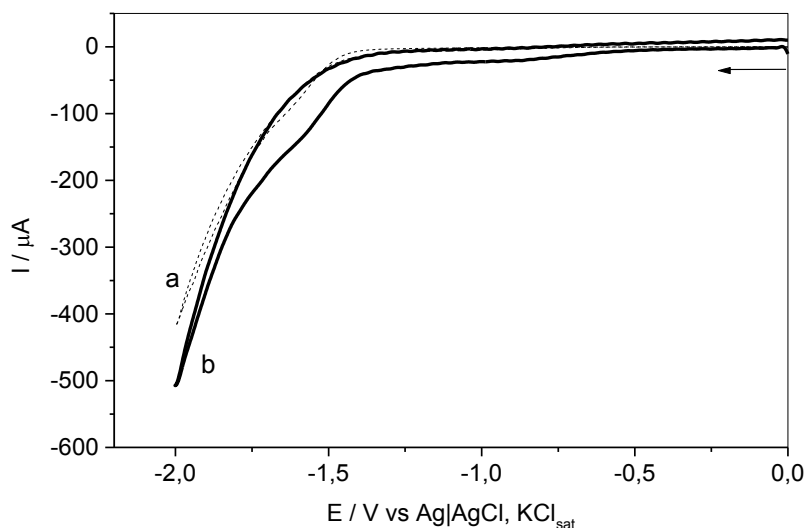


Figura 16. Voltametria cíclica (redução) na ausência (a) e na presença (b) de TDF $2,0 \text{ mmol}^{-1}$ em solução DMF/MeOH/LiCl $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com eletrodo de carbono vítreo (GCE)

Fazendo-se uma comparação entre as voltametrias obtidas anteriormente das Figuras 12 e 16 pode-se observar que a substituição de KCl por LiCl na composição da solução do eletrólito de suporte influencia a resposta voltamétrica da TDF de maneira significativa, uma vez que há uma diminuição dos picos voltamétricos da TDF. Outra variável que chama a atenção para este estudo comparativo é a intensidade da corrente na descarga de hidrogênio obtida, variando de aproximadamente $75 \mu\text{A}$ na

Figura 12 para quase 500 μA na Figura 16, o que sugere que a diminuição do raio atômico do cátion no eletrólito de suporte afeta tanto a intensidade da corrente de pico da TDF quanto a corrente de descarga do eletrodo.

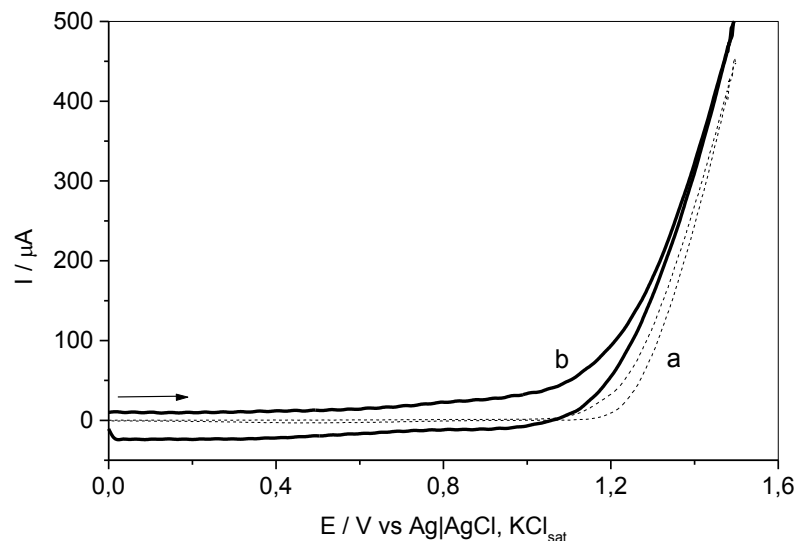


Figura 17. Voltametria cíclica (oxidação) na ausência (a) e na presença (b) de TDF $2,0 \text{ mmol}^{-1}$ em solução DMF/MeOH/LiCl $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com eletrodo de carbono vítreo (GCE)

Para a análise com BDDE, observa-se que os voltamogramas de redução e oxidação (Figuras 18 e 19) são praticamente idênticos, ou seja, não há nenhum processo redox de caracterização faradáica para a TDF em toda faixa de potencial avaliada.

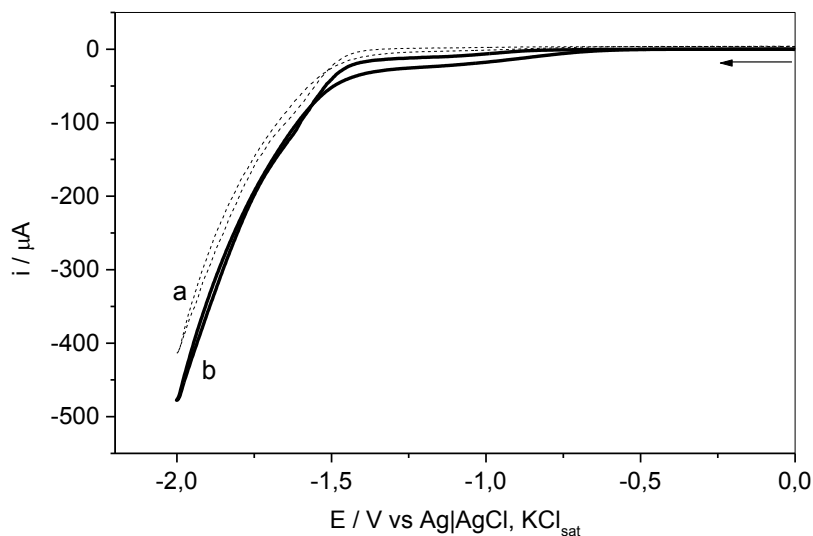


Figura 18. Voltametria cíclica (redução) na ausência (a) e na presença (b) de TDF $2,0 \text{ mmol}^{-1}$ em solução DMF/MeOH/LiCl $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com eletrodo de diamante dopado com boro (BDDE)

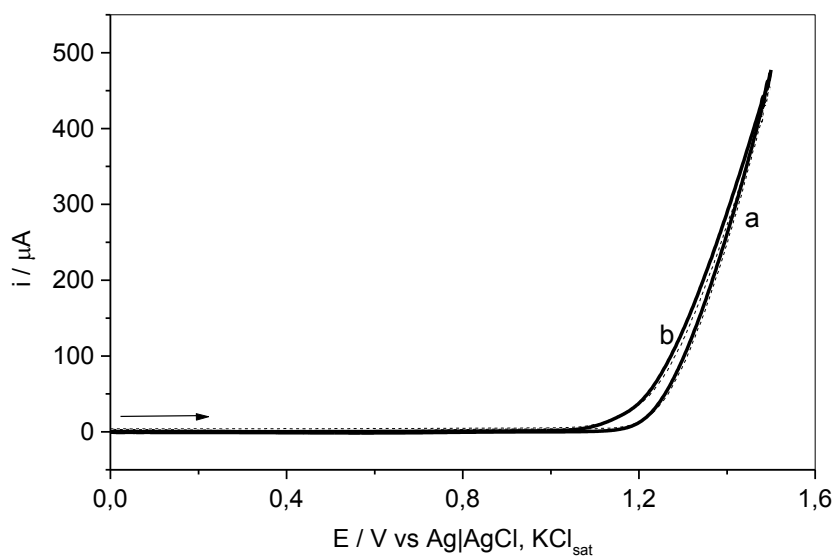


Figura 19. Voltametria cíclica (oxidação) na ausência (a) e na presença (b) de TDF $2,0 \text{ mmol}^{-1}$ em solução DMF/MeOH/LiCl $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com eletrodo de diamante dopado com boro (BDDE)

4.1.3 Solução de eletrólito de suporte contendo MeOH/DMF/NaOH

Outra composição da solução do eletrólito de suporte estudada foi MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, mantendo-se a mesma proporção entre os reagentes utilizados nos ensaios anteriores. Os testes realizados com GCE apresentaram os melhores resultados na faixa de redução, que variaram

entre 0,0 V a - 2,0 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat}. Observa-se na Figura 20 os voltamogramas da “solução controle” e da solução de TDF a presença dos quatro picos de redução da TDF em potenciais de -1,47 V, -1,60 V, -1,76 V e -1,92 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat}, com boa definição e intensidade de corrente.

Na Figura 21 pode-se observar a faixa de varredura de potencial positivo estudado, de 0,0 V a 1,5 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat}, nas mesmas condições de análise anteriores. Pode-se observar no voltamograma da solução do eletrólito de suporte um pico anódico em +1,46 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat}. Já para a solução contendo a presença de TDF, dois picos anódicos (pico I em +1,32 V e pico II em +1,46 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat}) foram obtidos, porém pouco definidos e de pequena intensidade de corrente, que são sobrepostos pelo pico do voltamograma da solução de eletrólito de suporte. Conclui-se, aqui, que ambas as condições voltamétricas de redução e oxidação da TDF em eletrodo de carbono vítreo permitem que se estude ou monitore quantitativamente a TDF para esta composição da solução do eletrólito de suporte. Talvez, a melhor escolha seja para a redução da TDF, pois pode-se escolher dentre os 4 picos voltamétricos obtidos o melhor deles para o desenvolvimento da metodologia eletroanalítica.

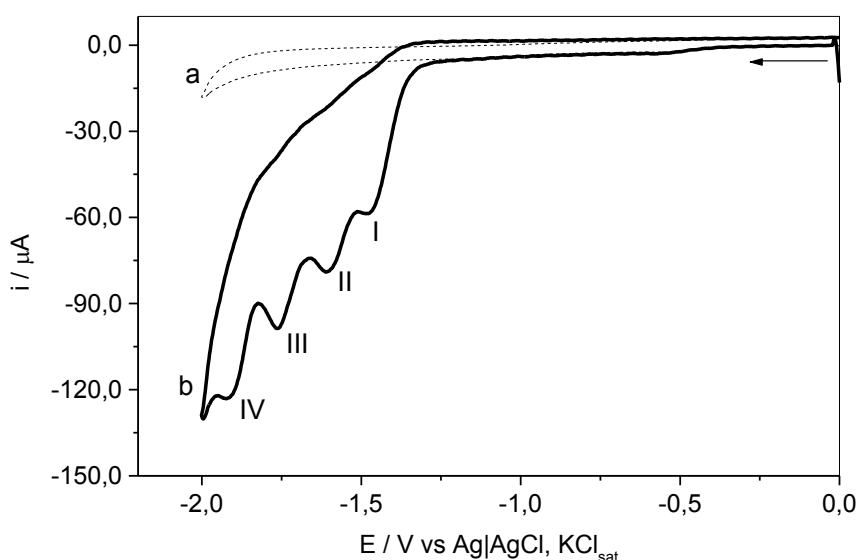


Figura 20. Voltametria cíclica (redução) na ausência (a) e na presença (b) de TDF 2,0 mmol⁻¹ em solução DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com eletrodo de carbono vítreo (GCE)

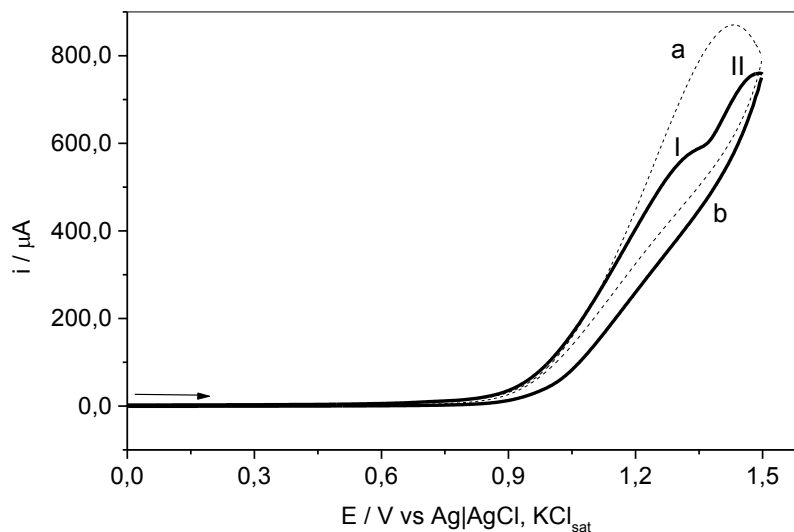


Figura 21. Voltametria cíclica (oxidação) na ausência (a) e na presença (b) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução DMF/MeOH/NaOH $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com eletrodo de carbono vítreo (GCE)

A análise de TDF com BDDE na solução do eletrólito de suporte composto por DMF/MeOH/NaOH no intervalo de $0,0 \text{ V}$ a $-2,0 \text{ V}$ vs. Ag|AgCl, KCl_{sat} evidencia a presença de 3 picos catódicos pouco definidos e com intensidade de corrente relativamente baixa e em potenciais de $-1,50 \text{ V}$, $-1,67 \text{ V}$ e $-1,84 \text{ V}$ vs. Ag|AgCl, KCl_{sat} de acordo com a Figura 22.

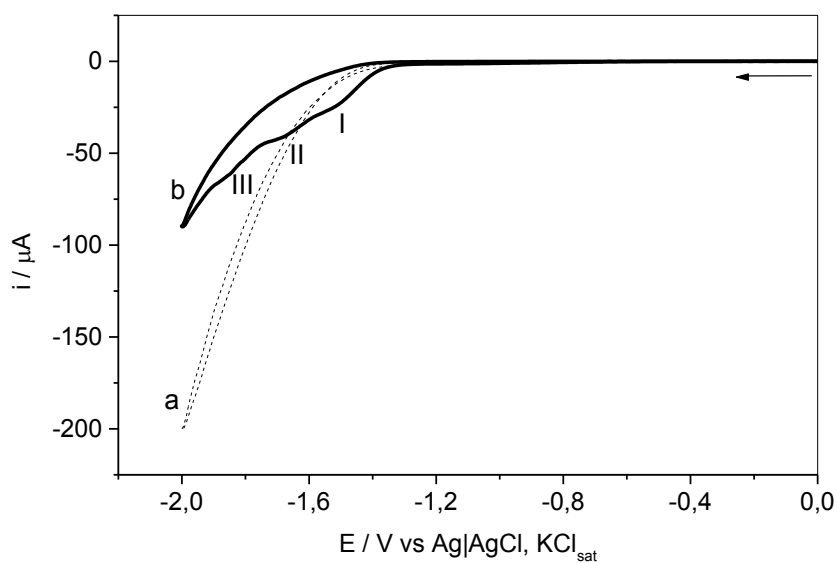


Figura 22. Voltametria cíclica (redução) na ausência (a) e na presença (b) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução DMF/MeOH/NaOH $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com eletrodo de diamante dopado com boro (BDDE)

Os voltamogramas da solução do eletrólito de suporte e da solução contendo a TDF na faixa de potencial entre 0,0 V e 2,0 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat.} são apresentados na Figura 23 e pode-se observar que tanto o voltamograma da solução do eletrólito de suporte quanto o voltamograma da solução de TDF apresentam um pico anódico em potencial aproximado de +1,60 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat.} Dessa maneira, conclui-se que nenhum pico anódico observado é decorrente de algum processo redox da TDF neste intervalo de varredura de potencial, pois o voltamograma da “solução controle” responde de maneira análoga ao voltamograma da solução que contém a TDF. Além da diferenciação entre os voltamogramas ser complicada do ponto de vista experimental, há dúvidas do motivo do aparecimento do pico voltamétrico na “solução controle” com uma intensidade de corrente de aproximadamente duas vezes maior que da solução de TDF.

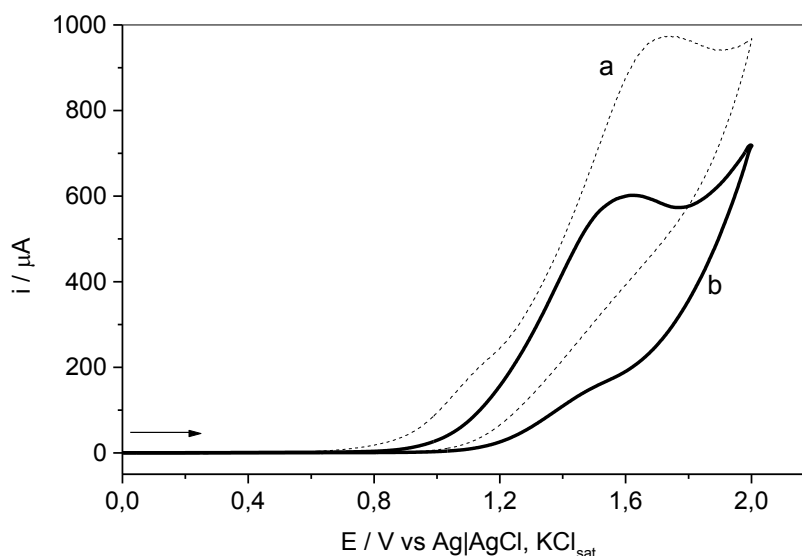


Figura 23. Voltametria cíclica (oxidação) na ausência (a) e na presença (b) de TDF 2,0 mmol⁻¹ em solução DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com eletrodo de diamante dopado com boro (BDDE)

4.1.4 Comparação entre as soluções do eletrólito de suporte e escolha do eletrodo de trabalho

De acordo com uma observação inicial dos resultados em relação aos voltamogramas obtidos tanto com GCE quanto BDDE nas diferentes soluções do eletrólito de suporte analisados (itens 4.1.1, 4.1.2 e 4.1.3) neste trabalho, pode-se observar que em nenhum dos eletrólitos de suporte testados ocorre algum processo de oxidação de TDF que apresente picos com boa definição ou boa intensidade de corrente. Nos únicos casos em que foram observados picos em potenciais positivos (Figuras 13, 15 e 23), estes não estão relacionados ao processo redox da TDF, e sim, a alguma reação da própria solução do eletrólito de suporte com o analito ou, ainda, a presença de possíveis contaminantes. Os testes realizados na solução do eletrólito de suporte composta por DMF, MeOH e LiCl não apresenta processo redox da TDF que possa gerar picos com boa definição em toda faixa de potencial analisada (de $-2,0$ a $+1,5$ V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat}).

Desse modo, a faixa de potencial de varredura negativa foi a que apresentou maior quantidade de picos gerados por processos redox da TDF, tanto na solução de eletrólito de suporte contendo KCl na sua composição quanto na solução contendo NaOH. Na Figura 24 observa-se a comparação entre os testes realizados com as soluções de eletrólitos de suporte contendo DMF/MeOH/KCl e DMF/MeOH/NaOH, para uma mesma concentração de TDF, tanto para análise em GCE como BDDE, com a finalidade de elucidar a escolha do eletrodo de trabalho juntamente com a solução de eletrólito de suporte mais adequados para a análise da TDF, dentre as opções avaliadas.

Nesses voltamogramas são apresentados somente o intervalo de redução da TDF, que variou entre $-1,0$ V e $-2,0$ V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat}. Pode-se observar que o voltamograma para análise de TDF em solução contendo KCl $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ com GCE (preto) apresenta três picos catódicos no intervalo de potencial avaliado, entretanto, sem uma boa definição dos picos. O mesmo ocorreu com a análise de TDF na presença do eletrólito de suporte contendo solução aquosa de NaOH $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ mostrado em verde. No voltamograma da solução contendo KCl, utilizando-se BDDE (vermelho),

observa-se quatro picos catódicos e com boa definição. Entretanto, o voltamograma em azul, que descreve o comportamento da TDF em solução de eletrólito de suporte contendo NaOH em GCE mostra 4 picos catódicos bem definidos e com as maiores intensidades de corrente de pico.

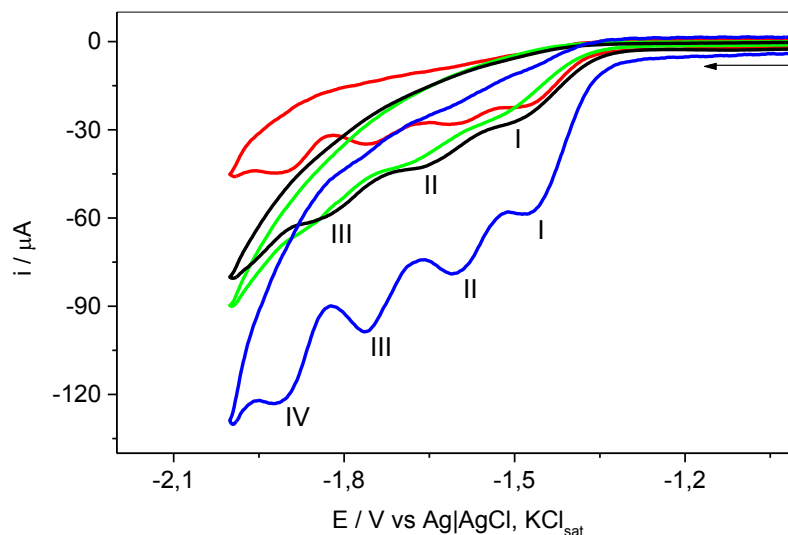


Figura 24. Voltametria cíclica (redução) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução DMF/MeOH/KCl $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com (—) GCE e (—) BDDE; Voltametria cíclica (redução) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução DMF/MeOH/NaOH $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com (—) GCE e (—) BDDE

A partir dos voltamogramas obtidos, decidiu-se pela utilização da solução de eletrólito de suporte contendo DMF/MeOH/NaOH $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ em uma proporção de 40:30:30 (% v/v) no desenvolvimento da metodologia eletroanalítica para análise da TDF.

4.2 Caracterização eletroquímica da TDF por voltametria cíclica

4.2.1 Comportamento eletroquímico da TDF em GCE

Ao ser analisado o intervalo de varredura de potencial em valores positivos de $0,0 \text{ V}$ a $1,5 \text{ V}$ vs Ag|AgCl, KCl_{sat} em solução do eletrólito de suporte composto por DMF/MeOH/NaOH $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ em GCE, pode-se observar pela Figura 21 que não houve nenhum pico bem definido para qualquer processo redox da solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Neste intervalo existem dois picos anódicos pouco definidos em aproximadamente $+1,32 \text{ V}$

e +1,46 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat} no voltamograma da solução de eletrólito de suporte na presença de TDF.

Com base nos resultados anteriores e sabendo-se que os voltamogramas catódicos apresentaram as melhores respostas, uma análise mais detalhada do comportamento da TDF nesta solução de eletrólito de suporte foi realizada e somente na faixa de potenciais negativos, que foi estendida de 0,0 V até - 2,3 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat}. Pôde-se observar a ocorrência de 5 picos catódicos bem definidos em potenciais de -1,43 V, -1,57 V, -1,73 V, -1,88 V e -2,05 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat}, como mostra a Figura 25. A ausência de picos anódicos nessa faixa de potencial sugere que a redução da TDF ocorre com uma transferência eletrônica irreversível, ou então com um processo eletroquímico reversível seguido por uma reação química acoplada.

A única diferença experimental entre os gráficos das Figuras 20 e 25 é que o intervalo de varredura de potencial foi modificado com o objetivo de verificar em qual potencial ocorre a “descarga” do eletrodo de trabalho, ou seja, a partir de qual potencial o analito deixa de responder eletroquimicamente na superfície do eletrodo de trabalho para que a solução aquosa comece a se reduzir de maneira indefinida e aumentando sobremaneira a intensidade de corrente de pico. Essa evidência se faz necessária, uma vez que, sabendo-se desse valor de potencial, limita-se a varredura de potencial para os próximos experimentos de caracterização voltamétrica.

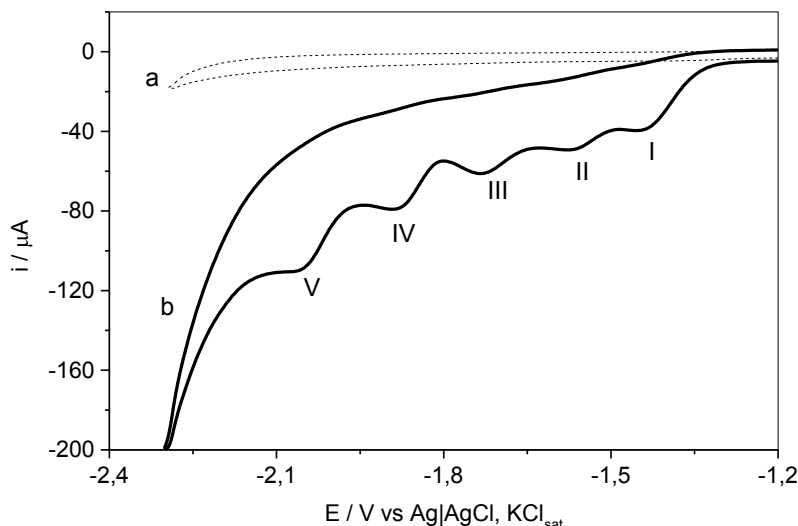


Figura 25. Voltametria cíclica em GCE na ausência (a) e na presença (b) de TDF 2,0 mmol L⁻¹ em solução DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v)

4.2.2 Influência de varreduras sucessivas de potencial

Visando-se analisar as características da redução do composto no eletrodo de trabalho, foi realizada a voltametria cíclica da solução de TDF em 10 ciclos sucessivos sem a limpeza mecânica da superfície do eletrodo de trabalho após a obtenção de cada ciclo. A faixa de varredura de potencial analisada variou de 0,0 a -2,3 V vs Ag|AgCl, KCl_{sat} e os voltamogramas foram registrados a uma velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹. Fica evidenciado pelos voltamogramas da Figura 26 uma diminuição progressiva da intensidade da corrente de pico de todos os ciclos estudados. Este comportamento pode ser o indicativo da ocorrência de uma adsorção gradativa do analito sobre o eletrodo de trabalho, ou seja, a cada ciclo, parte dos sítios ativos da superfície do eletrodo é ocupada pelo produto da redução da TDF, diminuindo a transferência eletrônica para os ciclos seguintes e, conseqüentemente, diminuição da intensidade da corrente de pico medido ciclo após ciclo. Conclui-se após esse experimento que o processo de adsorção do produto de redução da TDF sobre a superfície do eletrodo faz com que seja necessária a limpeza manual do eletrodo de trabalho após cada medida eletroquímica.

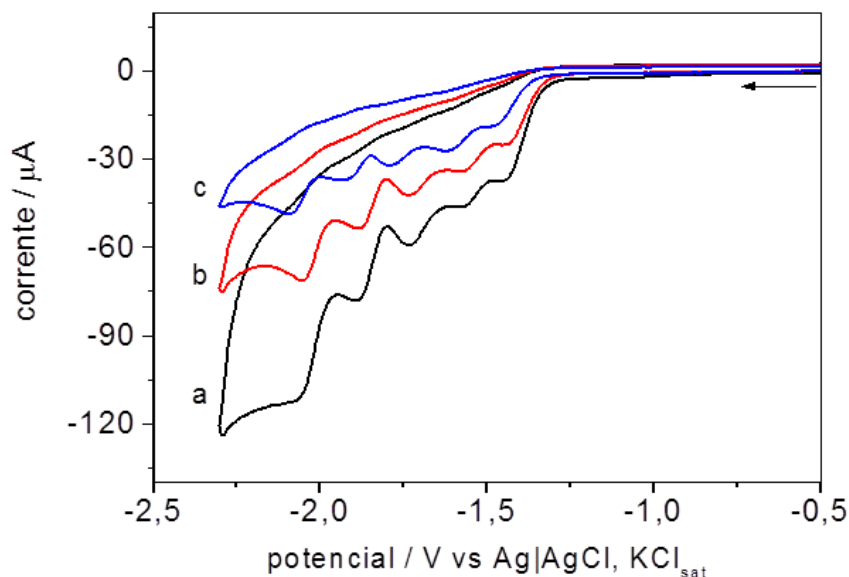


Figura 26. Voltamogramas cíclicos sucessivos de tetradifona $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em GCE sem limpeza do eletrodo de trabalho entre as medidas, sendo: (—) 1º ciclo; (—) 2º ciclo e (—) 10º ciclo

4.2.3 Influência da velocidade de varredura de potencial

Este estudo consistiu em avaliar como a alteração da velocidade de varredura de potencial (v) pode alterar alguns parâmetros dos voltamogramas cíclicos obtidos para a redução da TDF em GCE. Esta análise do comportamento redox deste composto permitiu desenvolver um bom entendimento dos processos envolvidos em seu mecanismo de redução. Devido a presença de 5 picos nos voltamogramas cíclicos da TDF foi analisada a influência das velocidades de varredura de potencial aplicadas (10, 20, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mV s^{-1}) em cada um dos picos catódicos separadamente. A Figura 27 mostra os voltamogramas obtidos para análise de uma mesma solução de TDF em DMF, MeOH e NaOH $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ para diferentes valores de v . Pode-se observar um aumento gradativo da intensidade da corrente de pico em função do aumento de v para todos os cinco picos catódicos do composto. Importante salientar que entre cada mudança no valor de v foi feita a limpeza manual da superfície do eletrodo de trabalho sobre uma superfície metalográfica

utilizando-se uma suspensão de α -alumina em diferentes granulometrias (0,3 e 0,05 μm).

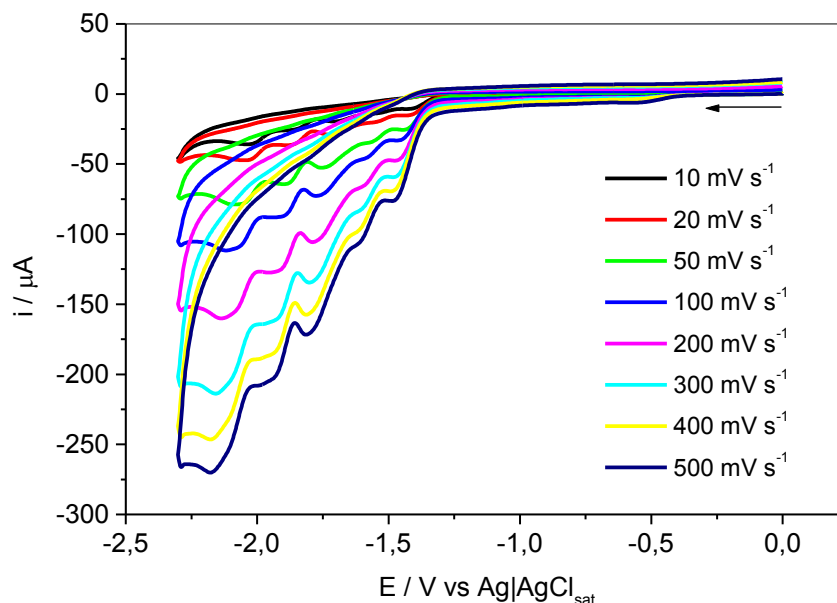


Figura 27. Voltamogramas de TDF 3 mmol L⁻¹ para diferentes velocidades de varredura em MeOH/DMF/NaOH 0,3 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE

As Figuras 28, 29, 30, 31 e 32 mostram a relação entre i_p e $v^{1/2}$ para os picos I, II, III, IV e V, respectivamente. Como evidenciado nestas Figuras, para todos os cinco picos dos voltamogramas foi observada uma relação linear entre a intensidade da corrente de pico (i_p) e a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial ($v^{1/2}$), o que indica que o processo de transporte de massa de TDF da solução para a superfície do eletrodo de trabalho ocorre, basicamente, por difusão (BARD & FAULKNER, 2004). Outro resultado que reforça esta proposição para o transporte de massa foi obtido a partir da análise da relação entre o logaritmo da intensidade da corrente de pico ($\log i_p$) e o logaritmo da velocidade da varredura ($\log v$).

A Tabela 6 apresenta os parâmetros da regressão linear das curvas de $\log i_p$ vs. $\log v$ para todos os cinco picos catódicos de redução da TDF. Observa-se nesta Tabela que os valores encontrados para o coeficiente angular da regressão linear da curva de $\log i_p$ vs. $\log v$ se aproximam de 0,5, o que segundo BARD & FAULKNER (2004) é também uma evidência de que o principal mecanismo de transporte de massa do sistema é a difusão.

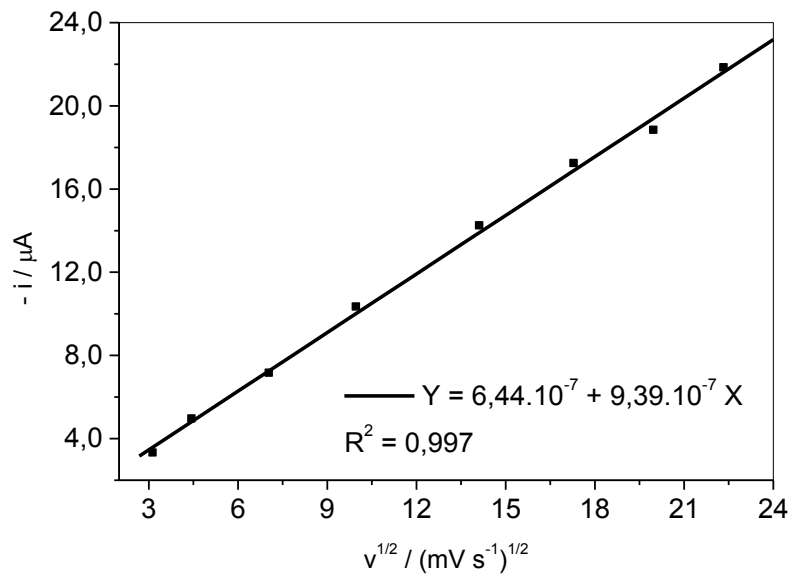


Figura 28. Variação da corrente do pico I em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com GCE.

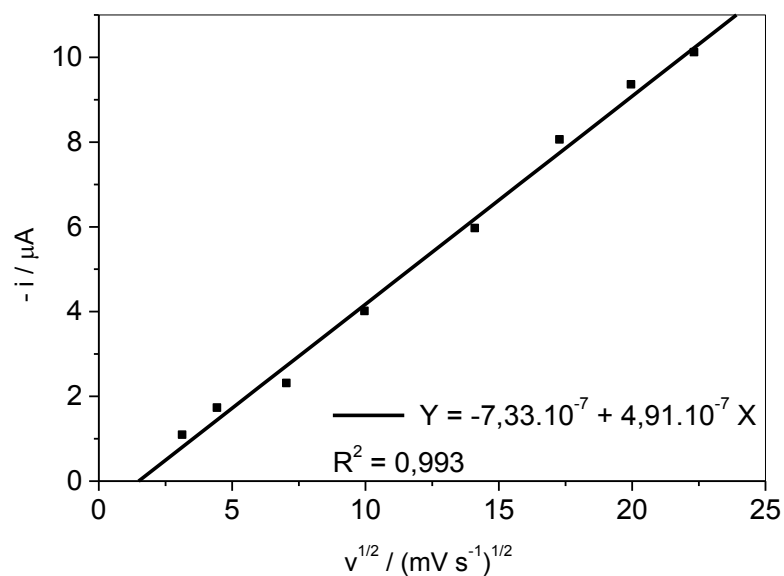


Figura 29. Variação da corrente do pico II em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com GCE.

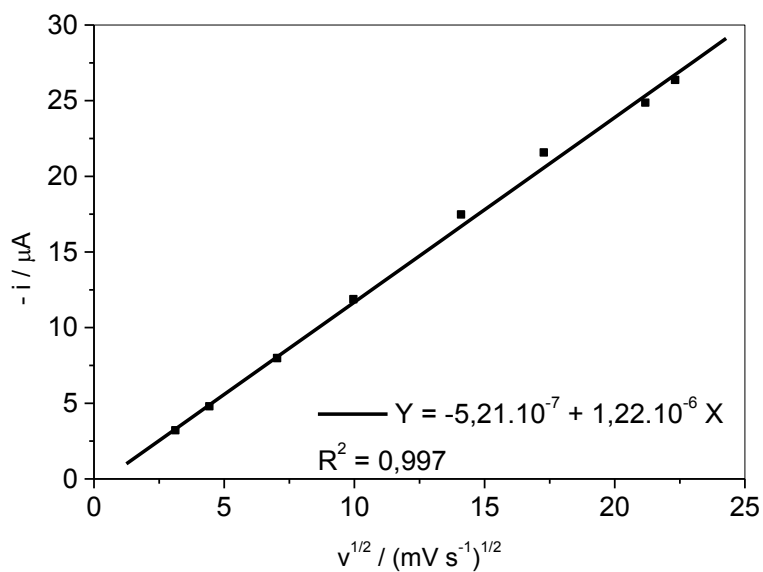


Figura 30. Variação da corrente do pico III em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com GCE.

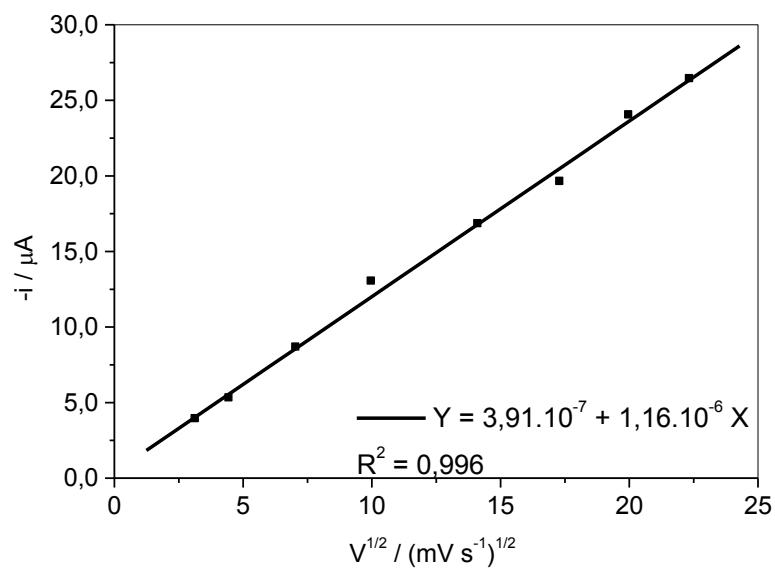


Figura 31. Variação da corrente do pico IV em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com GCE.

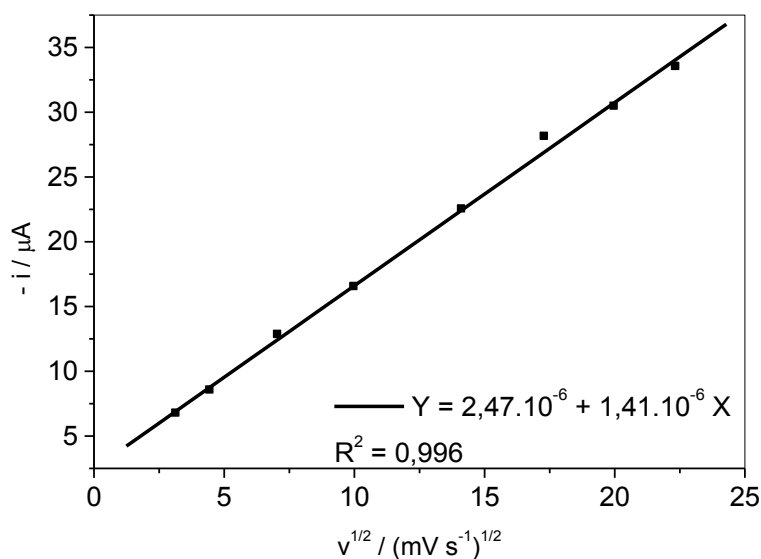


Figura 32. Variação da corrente do pico V em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para TDF 2,0 mmol L⁻¹ em MeOH/DMF/NaOH 0,3 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE.

Tabela 6. Modelos de regressão linear da relação log i_p vs log v para todos os cinco picos de redução de TDF.

	Pico I	Pico II	Pico III	Pico IV	Pico V
Inclinação	0,470	0,587	0,566	0,456	0,407
Coefficiente linear	-5,93	-6,57	-6,06	-5,84	-5,59
Coefficiente de correlação (R^2)	0,995	0,995	0,998	0,988	0,996

Alguns parâmetros específicos dos voltamogramas obtidos foram estudados nas diferentes velocidades de varredura (v), como: a intensidade da corrente de pico (i_p), o potencial de pico (E_p), e a diferença entre o potencial de pico e o potencial a meia altura do pico ($E_p - E_{p/2}$). A análise das relações entre alguns destes parâmetros para cada pico catódico de redução da TDF permitiu a elucidação de alguns mecanismos do seu processo de redução na superfície do eletrodo de trabalho (Tabela 7).

Tabela 7. Parâmetros voltamétricos da redução de 3,0 mmol L⁻¹ de TDF em DMF/MeOH/NaOH 40:30:30 (% v/v) em eletrodo de carbono vítreo (GCE).

Pico	$\nu / \text{mV s}^{-1}$	$-E_p / \text{V}$	$-i_p / \mu\text{A}$	$ E_p - E_{p/2} / \text{mV}$	$i_p/\nu^{1/2} / \mu\text{A mV}^{-1/2} \text{s}^{1/2}$
I	10	1,40	9,780	0,074	3,095
	20	1,40	9,477	0,059	2,920
	50	1,43	20,70	0,069	2,928
	100	1,44	29,01	0,078	2,901
	200	1,45	39,69	0,071	2,807
	300	1,46	45,58	0,070	2,632
	400	1,46	59,28	0,077	2,964
	500	1,47	65,26	0,076	2,919
II	10	1,53	12,43	0,159	3,934
	20	1,54	12,76	0,176	3,855
	50	1,60	28,99	0,180	4,100
	100	1,58	41,56	0,181	4,156
	200	1,58	58,58	0,187	4,143
	300	1,59	70,20	0,177	4,053
	400	1,60	85,19	0,173	4,260
	500	1,60	92,48	0,168	4,136
III	10	1,69	18,71	0,302	5,921
	20	1,71	18,60	0,292	5,161
	50	1,71	45,06	0,222	6,373
	100	1,75	68,02	0,232	6,802
	200	1,76	95,91	0,234	6,783
	300	1,77	119,4	0,232	6,853
	400	1,78	146,3	0,242	7,315
	500	1,79	163,5	0,245	7,312
IV	10	1,84	24,50	0,336	7,753
	20	1,86	24,92	0,340	8,575
	50	1,89	57,00	0,341	8,062
	100	1,89	83,49	0,358	8,349
	200	1,91	117,7	0,354	8,324
	300	1,92	146,2	0,329	8,441
	400	1,93	176,0	0,345	8,800
	500	1,94	202,0	0,345	9,034
V	10	2,02	35,13	0,256	11,12
	20	2,03	35,15	0,257	10,86
	50	2,06	70,80	0,411	10,01
	100	2,08	107,1	0,439	10,71
	200	2,14	149,3	0,443	10,56
	300	2,14	194,2	0,440	11,21
	400	2,15	235,3	0,456	11,76
	500	2,16	271,3	0,455	12,13

Adicionalmente, a partir dos dados da Tabela 7 observa-se também que a função corrente ($i_p / v^{1/2}$) permanece praticamente constante com o aumento da velocidade de varredura para todos os picos catódicos, o que indica a ocorrência de um processo de transferência eletrônica totalmente irreversível (NICHOLSON & SHAIN, 1964). Este resultado reforça a atribuição da ausência de picos reversos nos voltamogramas cíclicos de TDF a uma reação química de acoplamento que consome o produto gerado durante a etapa de redução eletroquímica.

Conforme os dados da Tabela 7, a mudança do potencial de pico para valores mais negativos ocorre mais acentuadamente, em cerca de 50 mV s^{-1} para os picos I, II e IV, e em cerca de 100 mV s^{-1} e 200 mV s^{-1} para III e V, respectivamente. Aparentemente, em velocidades de varredura mais altas, a influência da reação de acoplamento é minimizada e o processo eletroquímico global se aproxima mais de um sistema irreversível simples, para o qual E_p é mais influenciado pela velocidade de varredura.

4.2.4 Número de elétrons transferidos

O estudo para determinação do número de elétrons transferidos em cada processo de redução do analito é feito pela análise da relação entre o potencial de pico (E_p) e $\log v$, juntamente com a utilização das Equações 1 e 2 descritas no item 3.3.4. deste trabalho.

De maneira semelhante aos estudos de caracterização de processos catódicos da TDF descritos anteriormente, cada um dos cinco processos redox foi analisado isoladamente. As Figuras 33, 34, 35, 36 e 37 ilustram os gráficos obtidos de pela regressão linear da relação E_p vs. $\log v$ para cada pico de redução da TDF.

Os gráficos da relação entre E_p e $\log v$ para todos os cinco picos do voltamograma cíclico de TDF apresentaram linearidade semelhante entre os dois parâmetros, E_p e $\log v$. Os coeficientes angulares obtidos para cada um dos processos de redução do agrotóxico, juntamente com outros dados necessários para a análise, o número de elétrons calculado e o estimado

são mostrados na Tabela 8, considerando $T = 298 \text{ K}$, $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e $F = 96.480 \text{ C mol}^{-1}$.

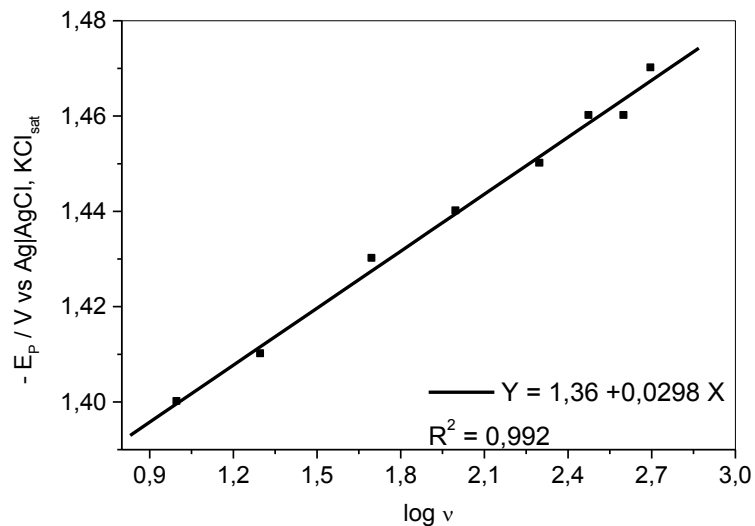


Figura 33. Variação do potencial do pico I (E_p) em função do logaritmo da velocidade de varredura para TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com GCE.

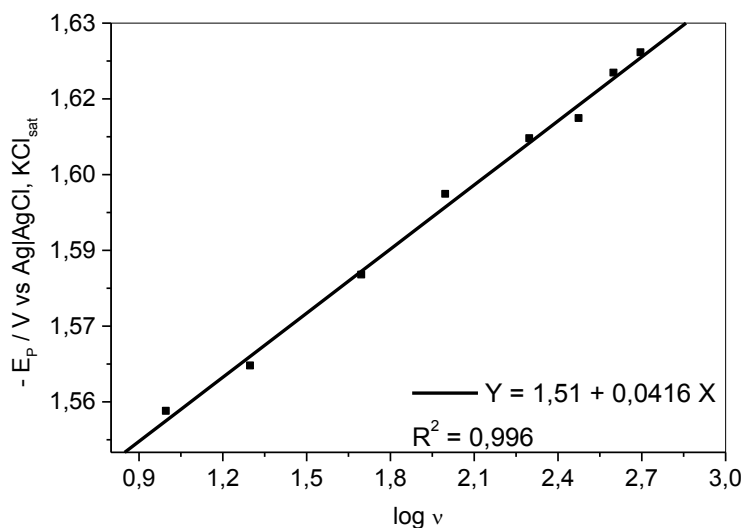


Figura 34. Variação do potencial do pico II (E_p) em função do logaritmo da velocidade de varredura para TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com GCE.

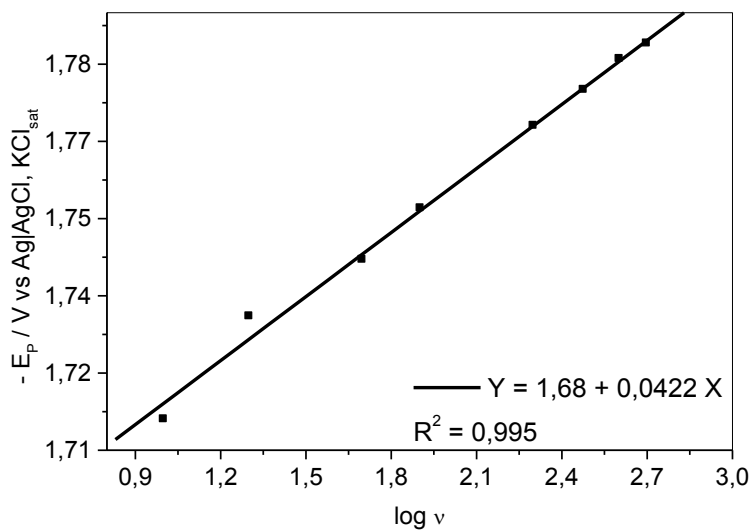


Figura 35. Variação do potencial do pico III (E_p) em função do logaritmo da velocidade de varredura para TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com GCE.

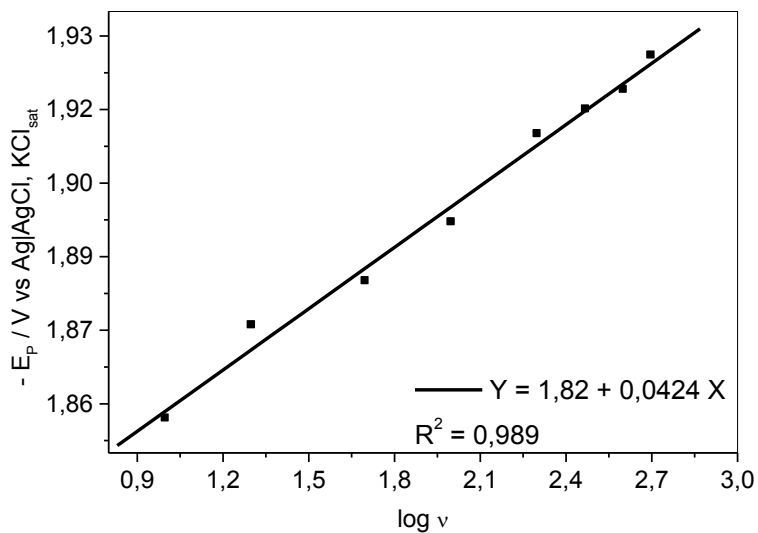


Figura 36. Variação do potencial do pico IV (E_p) em função do logaritmo da velocidade de varredura para TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com GCE.

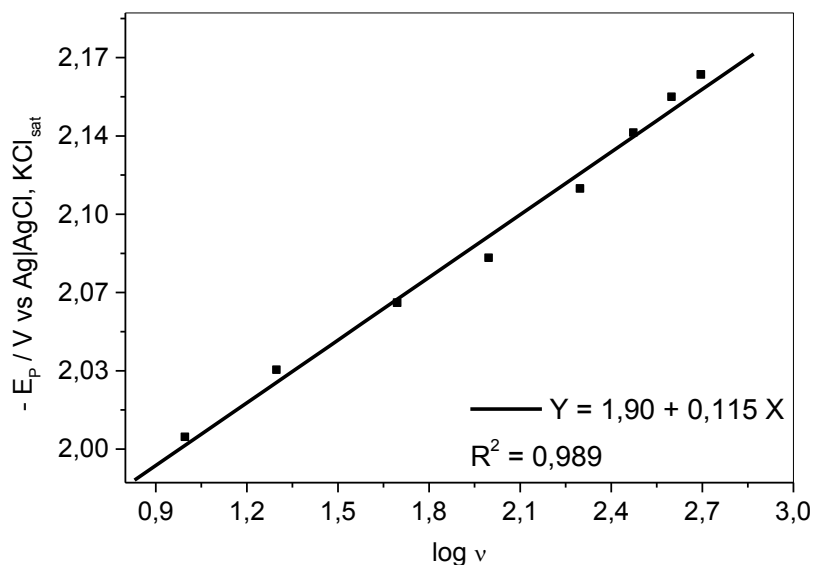


Figura 37. Variação do potencial do pico V (E_p) em função do logaritmo da velocidade de varredura para TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com GCE.

Pode-se observar pelos resultados da Tabela 8, que os processos de redução que geram os picos II, III, IV e V envolvem a transferência de apenas 1 elétron, de acordo com a estimativa feita a partir dos cálculos mostrados anteriormente (ver seção 3.3.3). O processo eletroquímico do pico I envolve a transferência de 2 elétrons. Considerando a estrutura da TDF, que possui exatamente quatro átomos de cloro ligados aos anéis aromáticos, pode-se sugerir que os quatro picos com transferência de 1 elétron estão relacionados à redução destes quatro átomos de cloro e o processo com transferência de 2 elétrons estaria relacionado a redução do grupo sulfona. Desta forma, pode-se presumir que as etapas de redução estão de acordo com o proposto para compostos aromáticos clorados (GACH et al., 2008).

Tabela 8. Valores para o número de elétrons transferidos na redução de tetradifona em GCE.

Pico	Coeficiente angular	$ E_p - E_{p/2} / V$	$\alpha / J V^{-1} C^{-1}$	Nº de elétrons (calculado)	Nº de elétrons (estimado)
I	0,0298	0,0413	1,15	1,72	2
II	0,0416	0,0367	1,30	1,09	1
III	0,0422	0,0392	1,22	1,15	1
IV	0,0424	0,0332	1,44	0,971	1
V	0,115	0,0778	0,613	0,840	1

4.2.5. Mecanismo de redução da Tetradifona

Compostos poliaromáticos são conhecidos por serem reduzidos irreversivelmente em eletrodo de mercúrio, normalmente de maneira gradativa (FARWELL et al., 1975), sendo que provavelmente os potenciais de redução das ligações carbono-cloro dependem da posição dos grupos Cl na estrutura aromática. Esta última hipótese foi parcialmente atestada anteriormente por ZAVADA et al. (1963), que relataram que a polarografia pode ser usada na determinação da estrutura e estereoquímica de compostos contendo dois átomos de bromo em sua estrutura.

O estudo dos orbitais moleculares mostra evidências de que um primeiro elétron é adicionado a um orbital sigma (σ) antiligante na redução eletroquímica de compostos organoclorados (BELAND et al., 1977). Tal comportamento foi observado em sistemas completamente aromáticos, em sistemas alifáticos e mistos. Dados preliminares sobre compostos com sistemas mais amplos, tais como a clorobifenila indicam que a mesma relação se mantém.

Outros pesquisadores têm proposto que a etapa inicial durante a redução de haletos de arila e vinila é a adição de um elétron ao orbital molecular π de mais baixa energia, seguida então pela quebra da ligação sigma (σ) carbono-halogênio (LAWLESS & HAWLEY, 1969; MOHAMMAD et al., 1971; MILLER & RIEKENA, 1969; NADJO & SAY, 1971). Entretanto, FUKUI et al. (1963) desenvolveram uma outra hipótese: os autores

investigaram uma série de haletos saturados e insaturados usando um método de combinação linear de orbitais atômicos (LCAO MO) para calcular a estrutura eletrônica dos sistemas individuais σ e π . Das relações entre os potenciais de redução e as energias eletrônicas, concluíram que a etapa determinante do potencial de redução de haloalcanos foi a transferência de elétrons do eletrodo para o orbital σ desocupado de nível mais baixo. Além disso, em haletos conjugados, observaram que enquanto os níveis de energia dos orbitais LUMO- σ diminuíam com o aumento da substituição por cloro, o níveis de energia de LUMO- π não mudam significativamente e aparentemente não tem ligação com seus potenciais de meia-onda. Estes resultados levam a acreditar que os orbitais LUMO de compostos polihalogenados conjugados podem ser um orbital σ ao invés de π .

Pesquisas que tratam da redução catalítica do hexaclorobenzeno (HCB) e pentaclorobenzeno (PCB) na presença de DMF contendo tetrafluoroborato de tetrametilamônio (FB_4TMA) como eletrólito de suporte apresentaram resultados semelhantes aos deste trabalho, onde no primeiro caso, foram observados seis picos catódicos irreversíveis na VC em potenciais de $-0,82$ V, $-1,10$ V, $-1,39$ V, $-1,64$ V, $-1,86$ V e $-2,20$ V vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{sat}}$ (GACH et al., 2008) como representado na Figura 38.

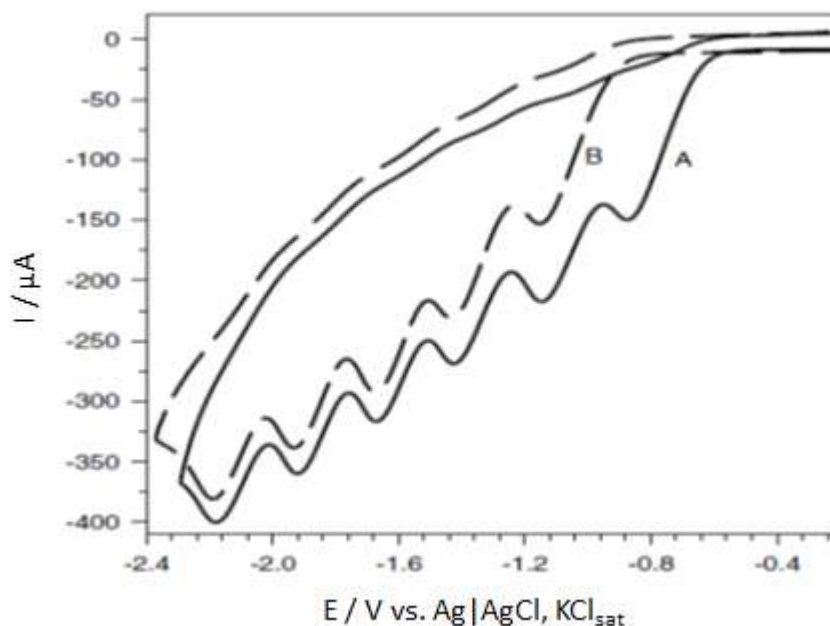


Figura 38. VC da redução de soluções $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de HCB (curva A) e PCB (curva B) com eletrodo de carbono vítreo em DMF contendo FB_4TMA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$

Com base nas informações dos potenciais de pico, cada pico catódico detectado para HCB e PCB foi atribuído, pelos autores do trabalho, à clivagem sucessiva das seis/cinco ligações aromáticas carbono-cloro. Estes resultados reforçam a idéia de que os quatro processos redutivos irreversíveis da TDF com transferência de um elétron são gerados pelas clivagens redutivas dos quatro cloros existentes na molécula e, adicionalmente, de acordo com os dados da Tabela 8, o processo ainda envolve a transferência de dois elétrons para redução do grupo sulfona (pico I).

4.3. Otimização da metodologia eletroquímica

4.3.1. Otimização de parâmetros da DPV

✓ Velocidade de varredura

Na voltametria de pulso diferencial foram otimizados a velocidade de varredura (ν), a amplitude do pulso (A_p) e o tempo de pulso (t_p). A velocidade de varredura foi analisada fixando-se a A_p em 75 mV e o t_p em 10 ms. Nas Figuras 39, 41, 43, 45 e 47 encontram-se os voltamogramas obtidos para a DPV em cada um dos valores de ν avaliados para os picos I, II, III, IV e V, respectivamente. Os potenciais dos picos catódicos obtidos na DPV para a redução da TDF foram de aproximadamente: -1,41 V, -1,55 V, -1,70 V, -1,83 V e -2,01 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat}. Pode-se observar ainda, pelas Figuras 43, 45 e 47 que há um deslocamento irregular de E_p em função da mudança da ν , principalmente para os picos III, IV e V, já nos outros voltamogramas esse deslocamento não é tão pronunciado.

Nos picos I, II, III e IV, a variação da i_p em função de ν é mostrada pelas Figuras 40, 42, 44 e 46, respectivamente, nas quais se observam um comportamento irregular da corrente de pico até 5 mV s⁻¹, a partir desse ponto a intensidade da corrente aumenta até a velocidade de 20 mV s⁻¹ sem que haja aumento da largura de pico a meia altura. Os menores desvios entre as medidas também foram obtidos a uma velocidade de 20 mV s⁻¹.

O pico V foi o que apresentou a pior repetibilidade entre as intensidades de corrente de pico medidas durante a otimização da velocidade de varredura. Sua maior intensidade de corrente de pico foi obtida a uma velocidade de varredura de potencial de 3 mV s^{-1} , com uma queda brusca de intensidade em 4 mV s^{-1} e acima deste valor houve aumento da intensidade da corrente de pico sem grande melhora no desvio entre as medidas até 20 mV s^{-1} como observado na Figura 48. Com estes resultados, a velocidade de 20 mV s^{-1} foi determinada como sendo o valor ótimo para a análise da TDF por DPV.

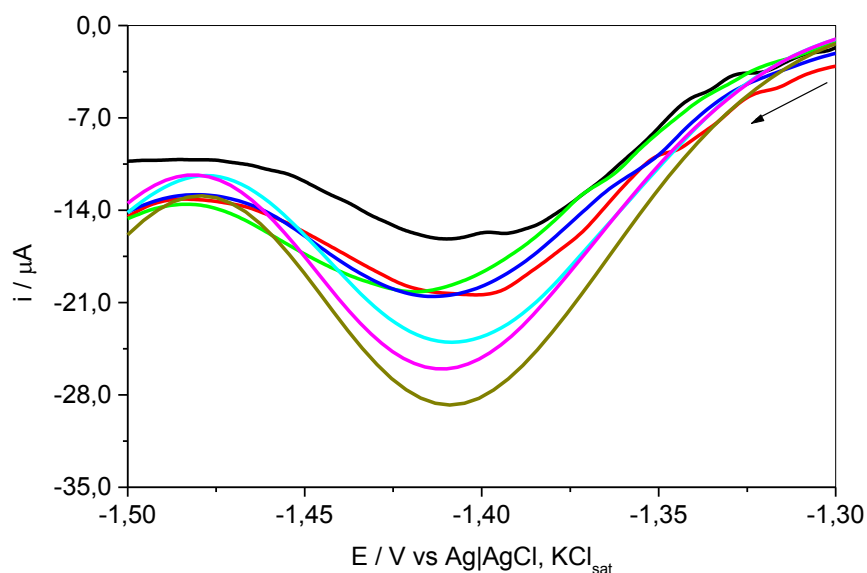


Figura 39. Voltamogramas (Pico I) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização de velocidade de varredura na DPV em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 2,0; (—) 3,0; (—) 4,0; (—) 5,0; (—) 10,0; (—) 15,0 e (—) 20,0 mV s^{-1} .

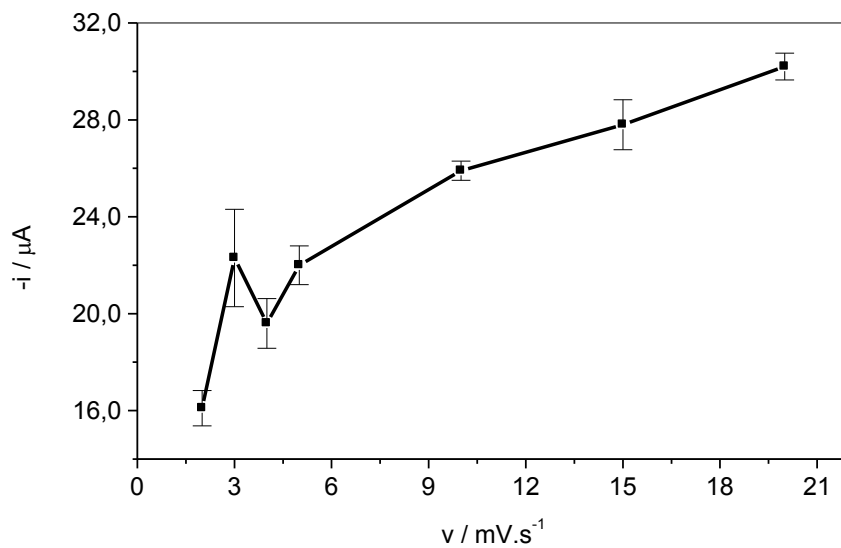


Figura 40. Influência da velocidade de varredura na DPV (Pico I) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v). $A_p = 75 \text{ mV}$ e $t_p = 10 \text{ ms}$.

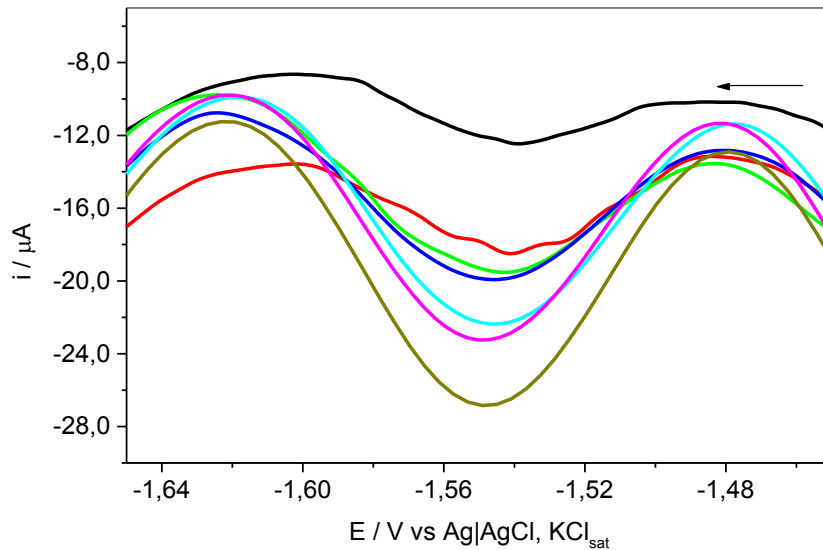


Figura 41. Voltamogramas (Pico II) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização de velocidade de varredura na DPV em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 2,0; (—) 3,0; (—) 4,0; (—) 5,0; (—) 10,0; (—) 15,0 e (—) 20,0 mV s^{-1} .

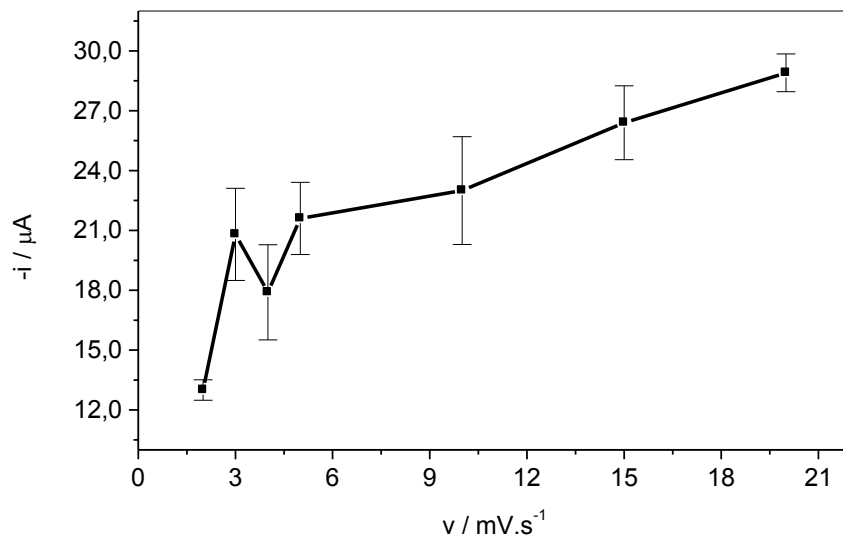


Figura 42. Influência da velocidade de varredura na DPV (Pico II) para uma solução de TDF 2,0 mmol L⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,3 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v). A_p = 75 mV e t_p = 10 ms.

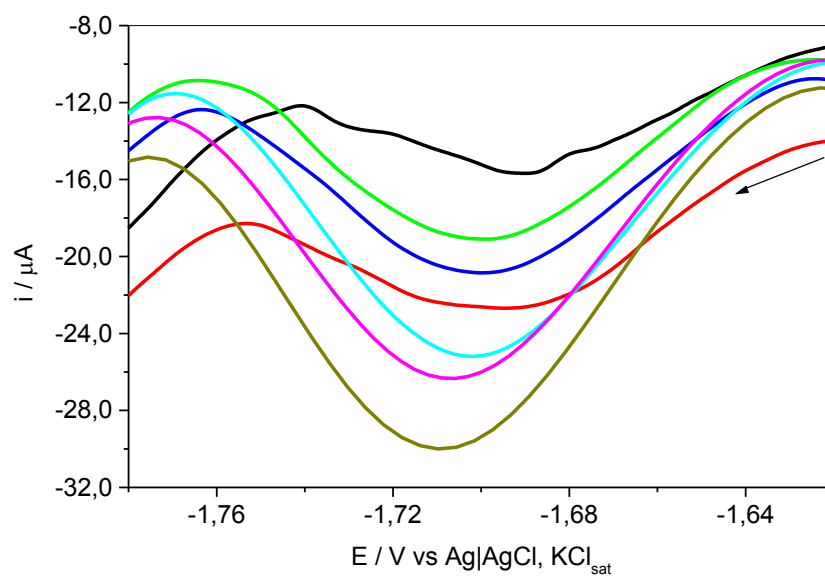


Figura 43. Voltamogramas (Pico III) de TDF 2,0 mmol L⁻¹ para otimização de velocidade de varredura na DPV em DMF/MeOH/NaOH 0,3 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 2,0; (—) 3,0; (—) 4,0; (—) 5,0; (—) 10,0; (—) 15,0 e (—) 20,0 mV s⁻¹.

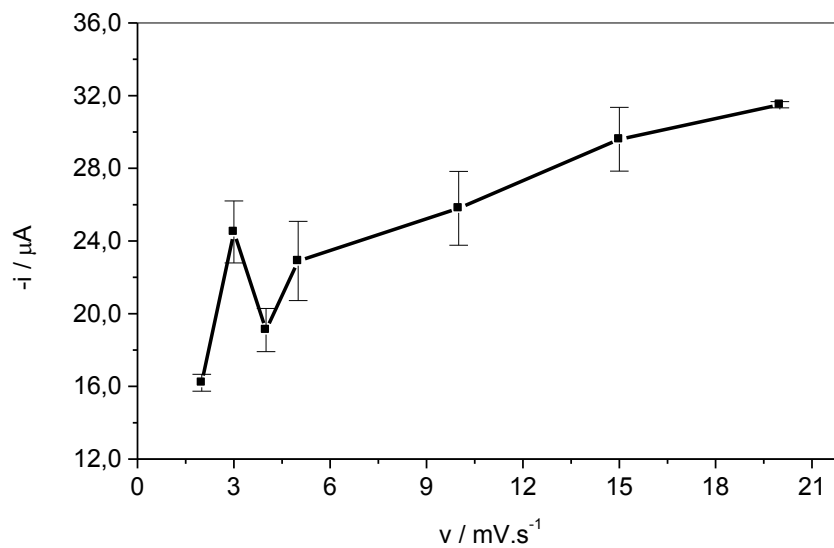


Figura 44. Influência da velocidade de varredura na DPV (Pico III) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v). $A_p = 75 \text{ mV}$ e $t_p = 10 \text{ ms}$.

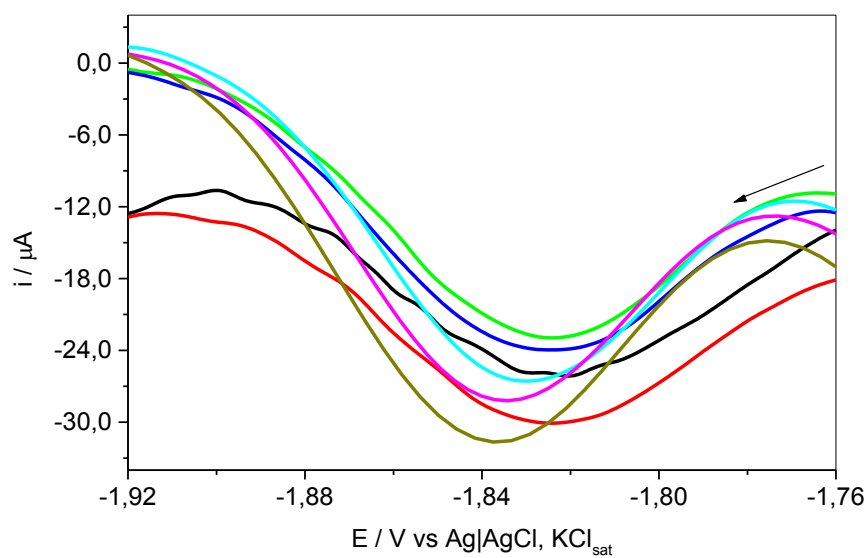


Figura 45. Voltamogramas (Pico IV) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização de velocidade de varredura na DPV em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 2,0; (—) 3,0; (—) 4,0; (—) 5,0; (—) 10,0; (—) 15,0 e (—) 20,0 mV s^{-1} .

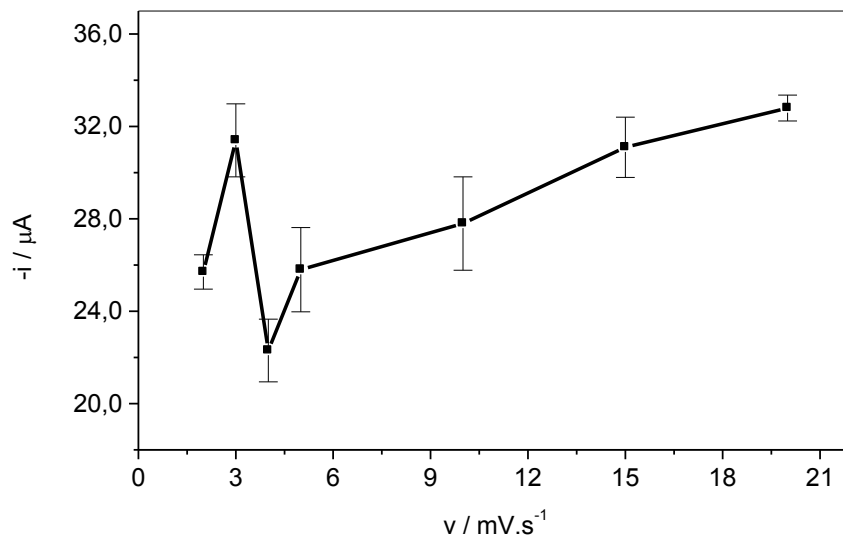


Figura 46. Influência da velocidade de varredura na DPV (Pico IV) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v). $A_p = 75 \text{ mV}$ e $t_p = 10 \text{ ms}$.

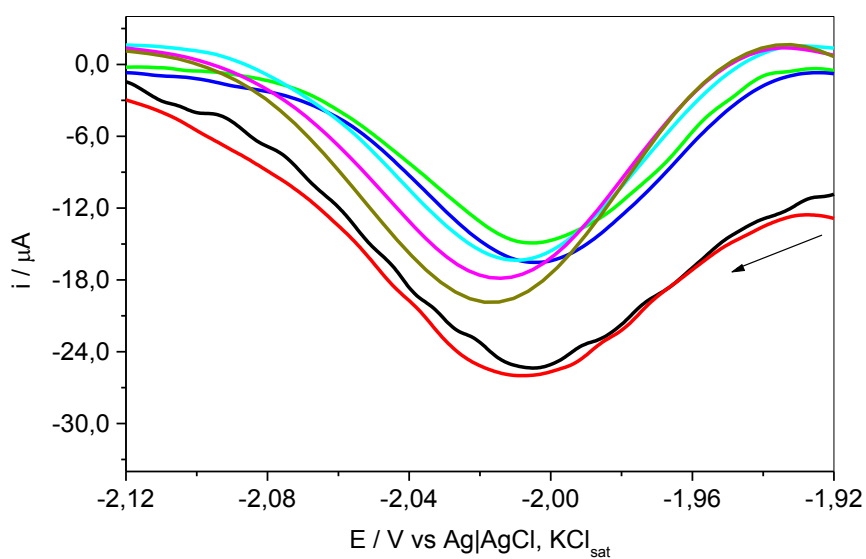


Figura 47. Voltamogramas (Pico V) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização de velocidade de varredura na DPV em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 2,0; (—) 3,0; (—) 4,0; (—) 5,0; (—) 10,0; (—) 15,0 e (—) 20,0 mV s^{-1} .

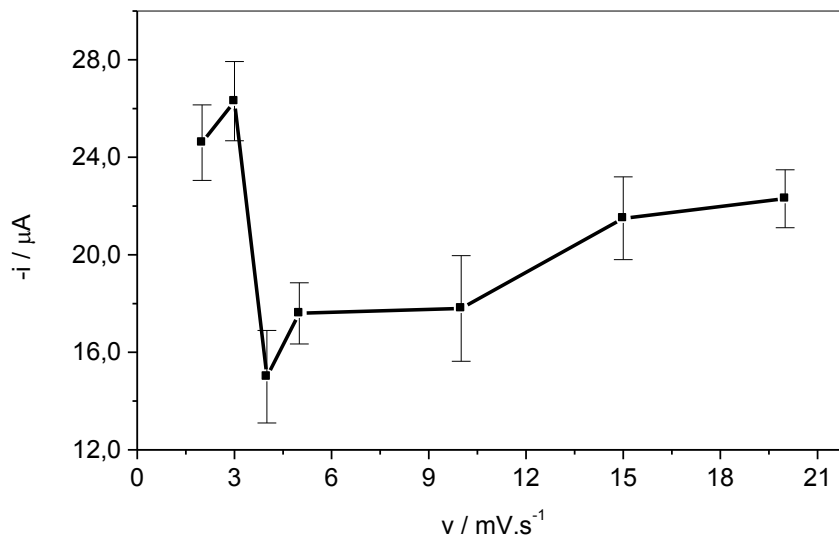


Figura 48. Influência da velocidade de varredura na DPV (Pico V) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v). $A_p = 75 \text{ mV}$ e $t_p = 10 \text{ ms}$.

✓ Amplitude de pulso

Em seguida, o valor ótimo de velocidade de varredura (20 mV s^{-1}) foi fixado juntamente com o valor de tempo de pulso em 10 ms , sendo feita a análise da variação da amplitude de pulso. A variação de A_p mostrou resultados bastante semelhantes para todos os picos catódicos, observando-se nos voltamogramas obtidos com diferentes valores de A_p para os picos I, II, III, IV e V, mostrados nas Figuras 49, 51, 53, 55 e 57, respectivamente. Foi observado apenas um deslocamento do potencial de pico para valores mais positivos em função do aumento da amplitude do pulso para todos os cinco picos de redução da TDF.

Pode-se verificar nas Figuras 50, 52, 54, 56 e 58, que a influência da A_p sobre a i_p para os picos I, II, III, IV e V, respectivamente, gera um aumento gradativo da intensidade da corrente do pico em função do aumento da amplitude de pulso até 75 mV , a partir desse valor de amplitude o aumento na intensidade da corrente de pico se torna mais acentuado até a amplitude de 150 mV , que foi escolhido como amplitude ótima da técnica voltamétrica para análise de TDF. A intensidade dos picos I, II e III não pode ser medida para uma amplitude de pulso de 5 mV por causa de sua pequena

intensidade de corrente, por isso, seus pontos não foram observados nas Figuras 50, 52 e 54.

A repetibilidade das análises foi satisfatória em todos os valores de amplitude de pulso, como pode-se observar nas Figuras 50, 52, 54, 56 e 58, pelo pequeno desvio padrão das correntes de pico. Para amplitudes acima de 150 mV observou-se pouca variação da intensidade de corrente e também a ocorrência de alargamento dos picos.

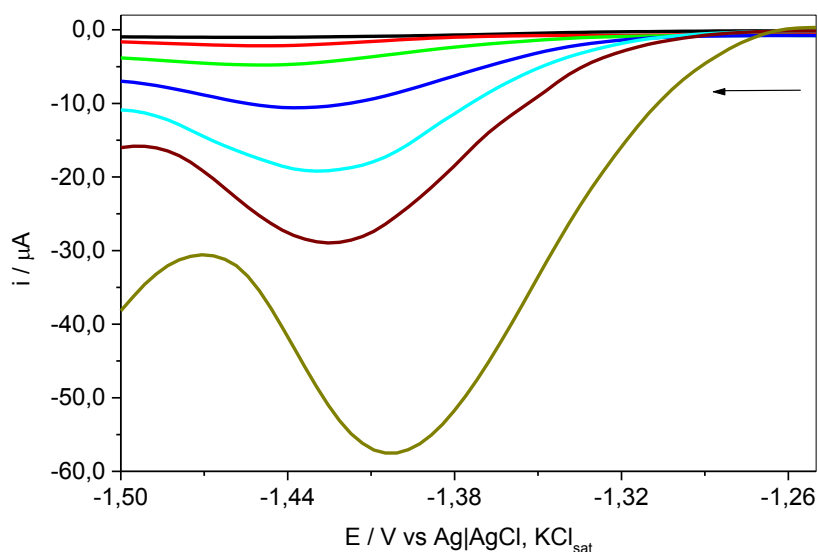


Figura 49. Voltamogramas (Pico I) de TDF 2,0 mmol L⁻¹ para otimização da amplitude de pulso na DPV em DMF/MeOH/NaOH 0,3 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 5,0; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0; (—) 100,0 e (—) 150,0 mV.

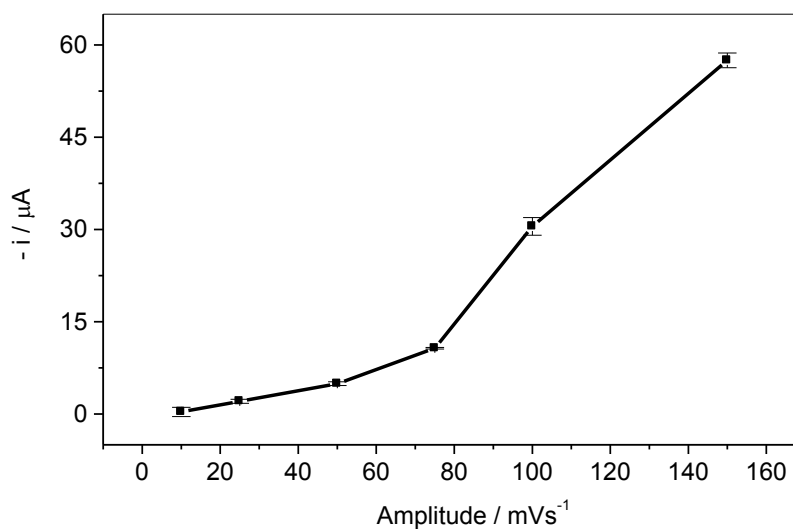


Figura 50. Influência da amplitude de pulso na DPV (Pico I) para uma solução de TDF 2,0 mmol L⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,3 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v). $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $t_p = 10 \text{ ms}$.

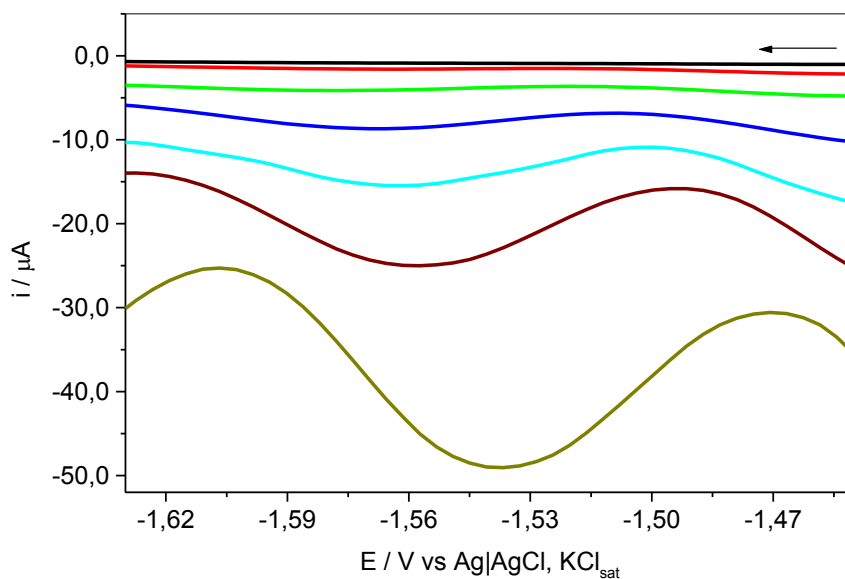


Figura 51. Voltamogramas (Pico II) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização da amplitude de pulso na DPV em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 5,0; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0; (—) 100,0 e (—) 150,0 mV.

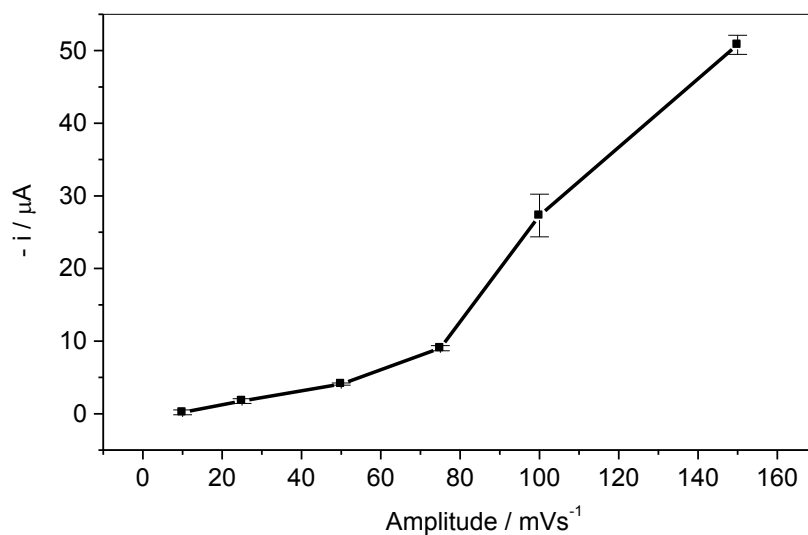


Figura 52. Influência da amplitude de pulso na DPV (Pico II) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v). $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $t_p = 10 \text{ ms}$.

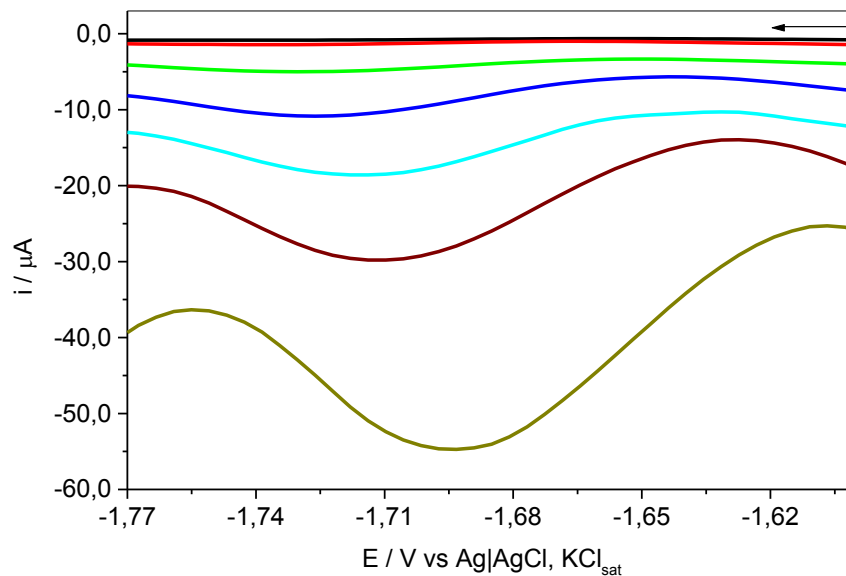


Figura 53. Voltamogramas (Pico III) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização da amplitude de pulso na DPV em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 5,0; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0; (—) 100,0 e (—) 150,0 mV.

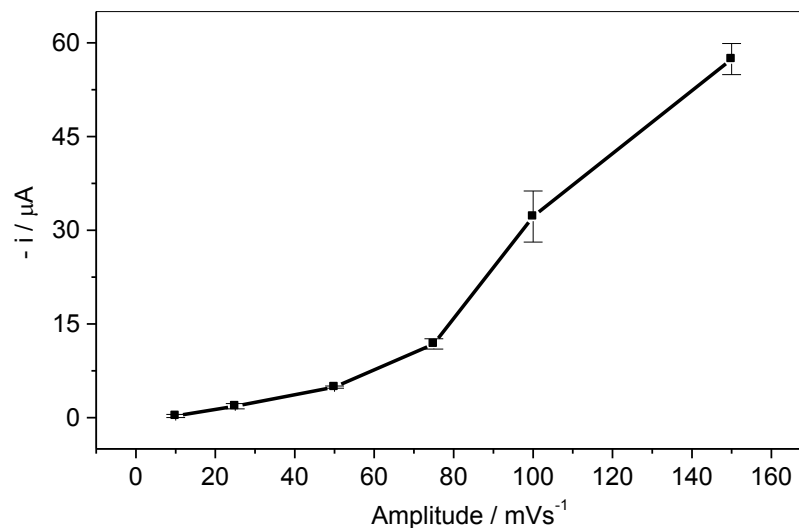


Figura 54. Influência da amplitude de pulso na DPV (Pico III) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v). $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $t_p = 10 \text{ ms}$.

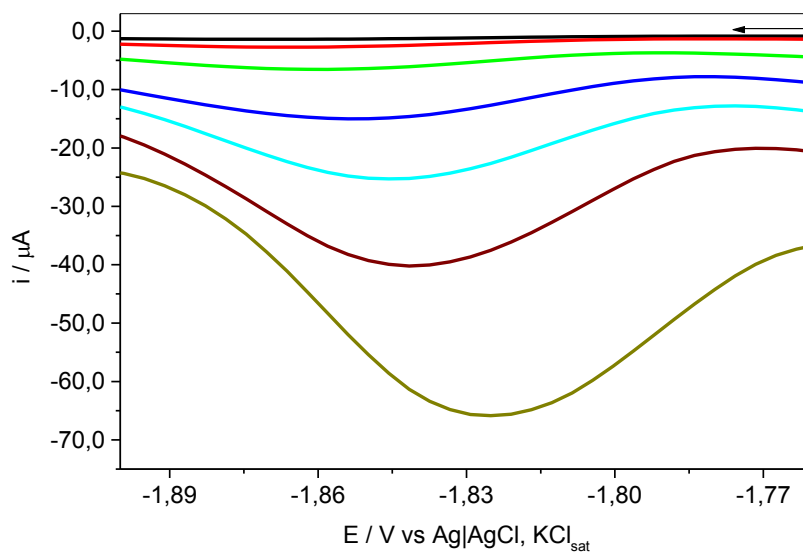


Figura 55. Voltamogramas (Pico IV) de TDF 2,0 mmol L⁻¹ para otimização da amplitude de pulso na DPV em DMF/MeOH/NaOH 0,3 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 5,0; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0; (—) 100,0 e (—) 150,0 mV.

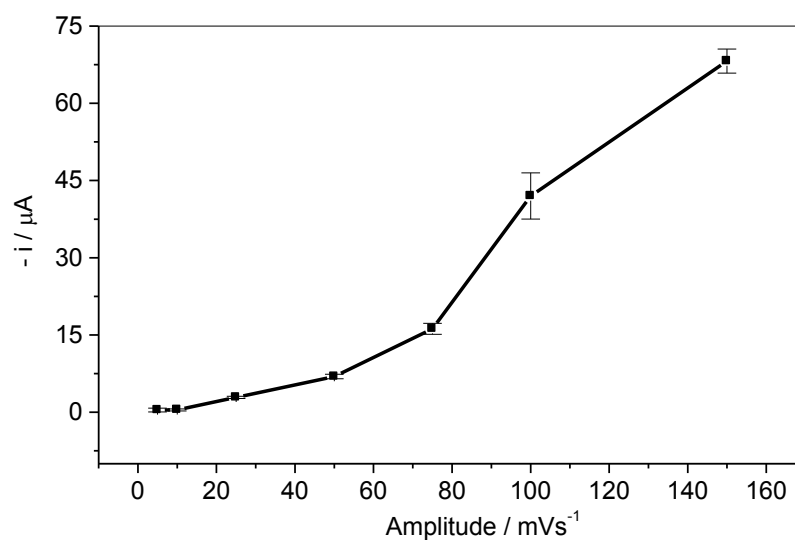


Figura 56. Influência da amplitude de pulso na DPV (Pico IV) para uma solução de TDF 2,0 mmol L⁻¹ em DMF/MeOH/NaOH 0,3 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v). $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $t_p = 10 \text{ ms}$.

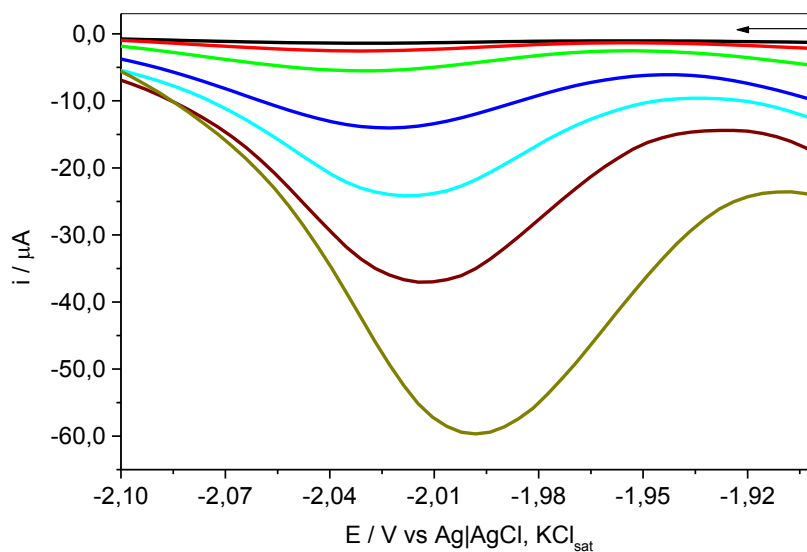


Figura 57. Voltamogramas (Pico V) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização da amplitude de pulso na DPV em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 5,0; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0; (—) 100,0 e (—) 150,0 mV.

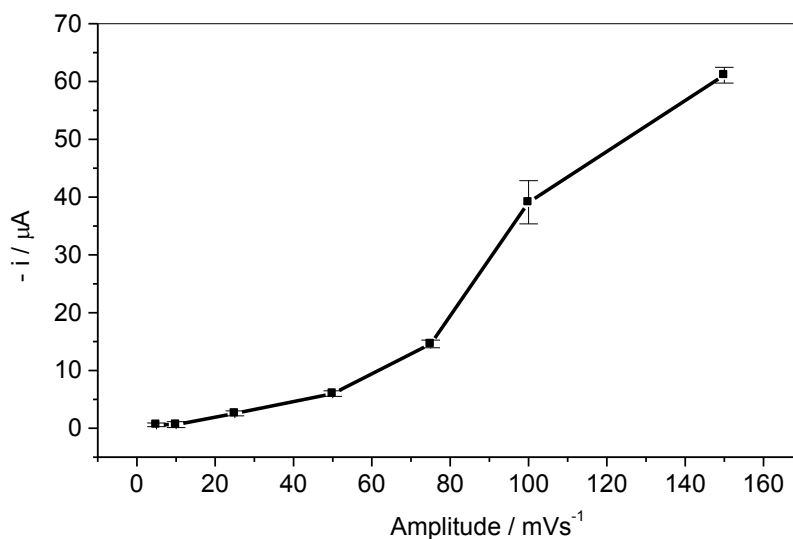


Figura 58. Influência da amplitude de pulso na DPV (Pico V) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v). $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $t_p = 10 \text{ ms}$.

✓ Tempo de pulso

Por último, foram fixados os valores otimizados de velocidade de varredura (v) e da amplitude de pulso (A_p) e foi variado o tempo de pulso (t_p) aplicado na DPV para a análise da TDF. As Figuras 59, 61, 63, 65 e 67 representam os voltamogramas obtidos em função da variação do t_p para cada um dos cinco picos de redução de TDF. Já as relações entre i_p e t_p para cada processo catódico de redução da TDF encontram-se nas Figuras 60, 62, 64, 66 e 68.

Para todos os cinco picos observa-se uma tendência de deslocamento de E_p para valores mais positivos com o aumento do tempo de pulso aplicado, como visto nas Figuras 59, 61, 63, 65 e 67, e adicionalmente, observa-se uma relação inversa entre i_p e t_p no intervalo entre 2 e 20 ms (Figuras 60, 62, 64, 66 e 68). Com o objetivo de facilitar a visualização destas relações foram omitidos nas Figuras 59, 61, 63, 65 e 67, os voltamogramas para os tempos de pulso de 50 e 100 ms, que não obedecem esta relação inversa entre i_p e t_p . Entre os valores de 20 e 100 ms observa-se que i_p permanece praticamente constante para os picos I, II e III (Figuras 60, 62 e 64). Para os picos IV e V cujas variações de i_p estão presentes nas Figuras 66 e 68, observa-se um comportamento irregular da intensidade de corrente de pico em função do aumento do tempo de pulso acima de 20 ms.

Os melhores resultados tanto em intensidade de corrente de pico como em repetibilidade foram obtidos para valores de t_p mais baixos, mais especificamente em 2 ms, que é o menor valor alcançado pelo instrumento.

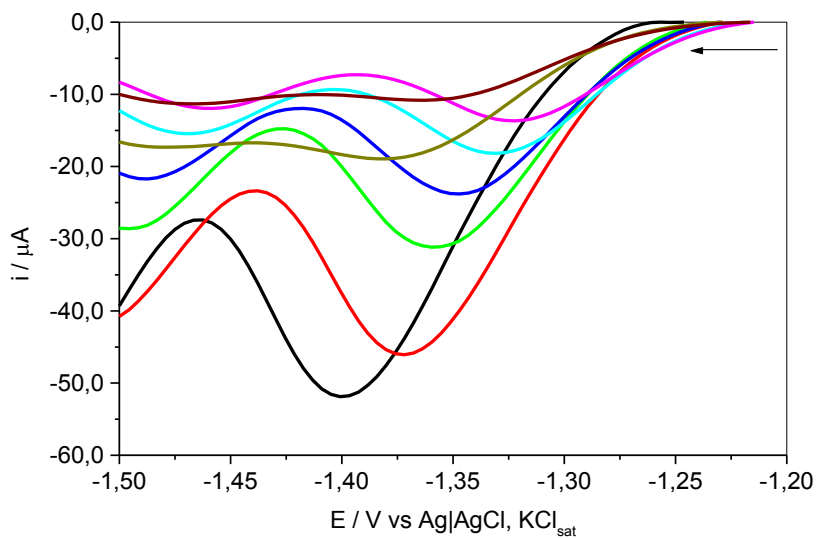


Figura 59. Voltamogramas (Pico I) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização do tempo de pulso na DPV em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 2,0; (—) 5,0; (—) 7,0; (—) 10,0; (—) 15,0; (—) 20,0 ms.

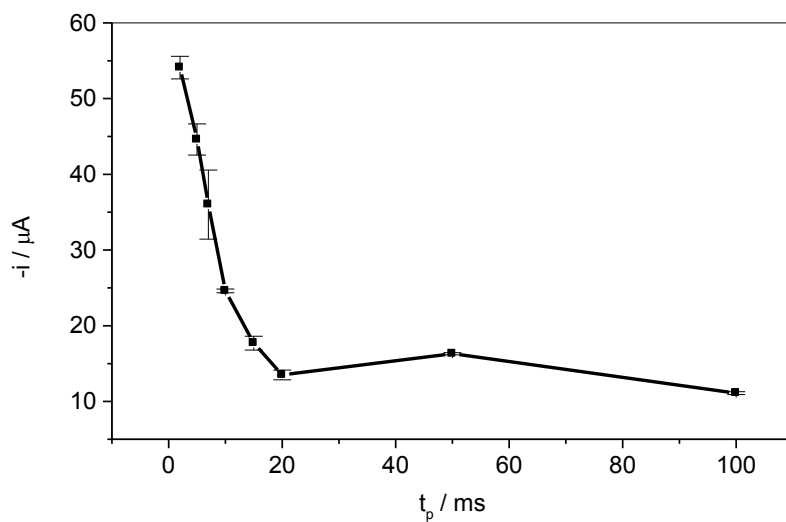


Figura 60. Influência do tempo de pulso na DPV (Pico I) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v). $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $A_p = 150 \text{ Mv}$.

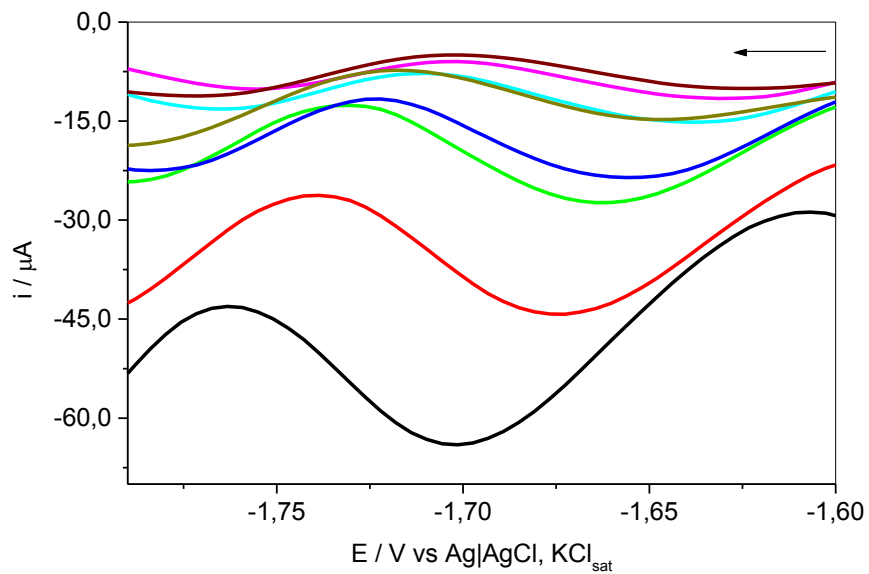


Figura 61. Voltamogramas (Pico II) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização do tempo de pulso na DPV em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 2,0; (—) 5,0; (—) 7,0; (—) 10,0; (—) 15,0; (—) 20,0 ms.

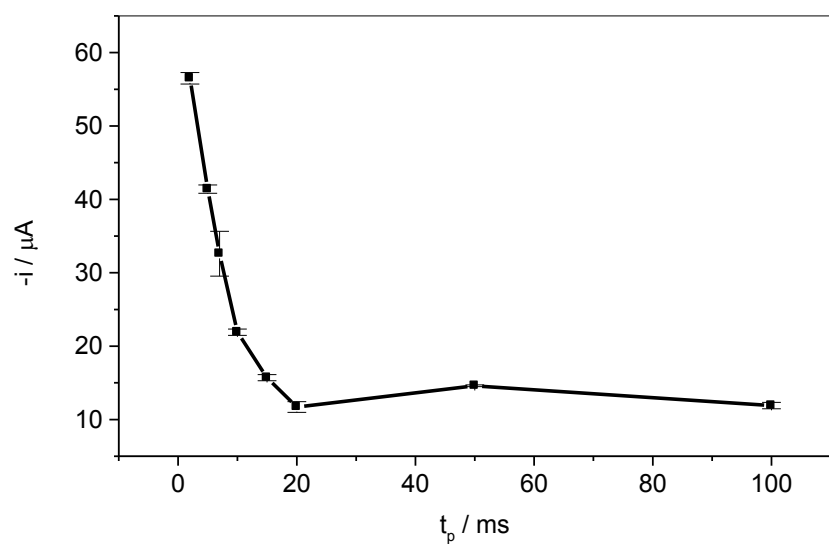


Figura 62. Influência do tempo de pulso na DPV (Pico II) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v). $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $A_p = 150 \text{ mV}$.

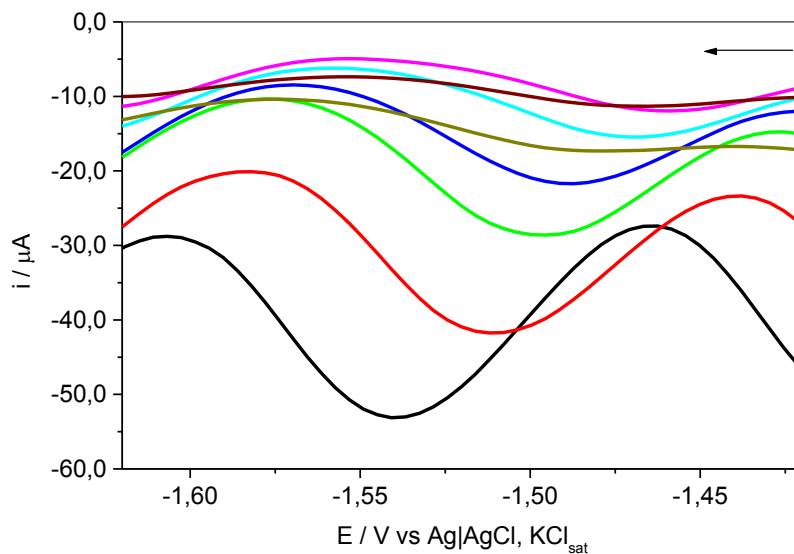


Figura 63. Voltamogramas (Pico III) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização do tempo de pulso na DPV em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 2,0; (—) 5,0; (—) 7,0; (—) 10,0; (—) 15,0; (—) 20,0 ms.

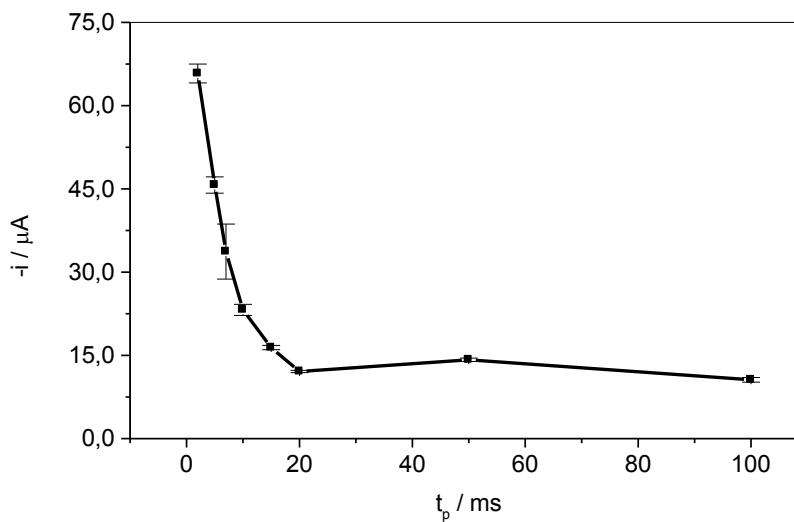


Figura 64. Influência do tempo de pulso na DPV (Pico III) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v). $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $A_p = 150 \text{ mV}$.

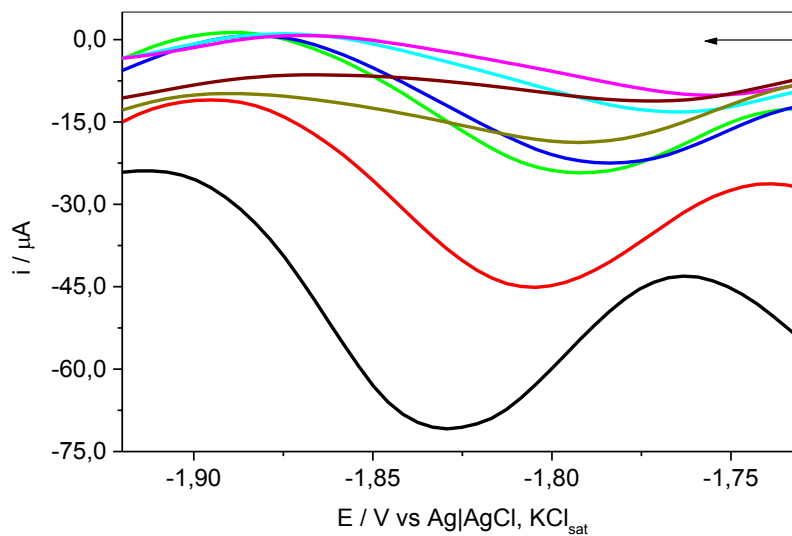


Figura 65. Voltamogramas (Pico IV) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização do tempo de pulso na DPV em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 2,0; (—) 5,0; (—) 7,0; (—) 10,0; (—) 15,0; (—) 20,0 ms.

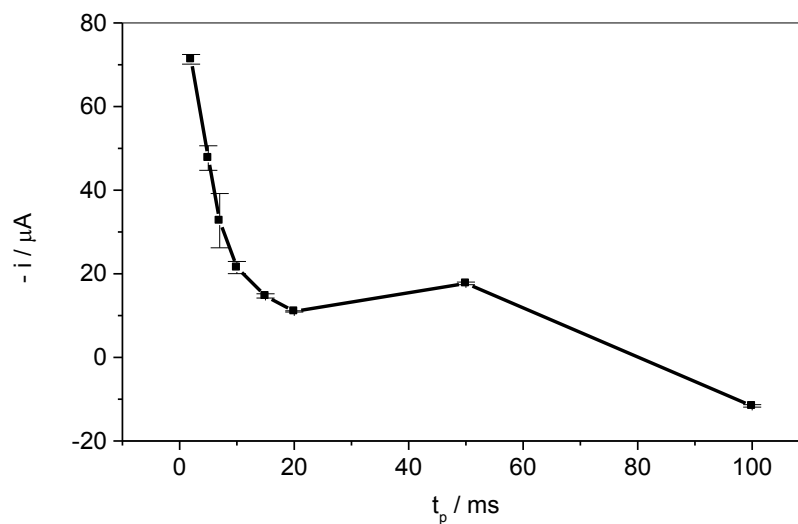


Figura 66. Influência do tempo de pulso na DPV (Pico IV) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v). $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $A_p = 150 \text{ mV}$.

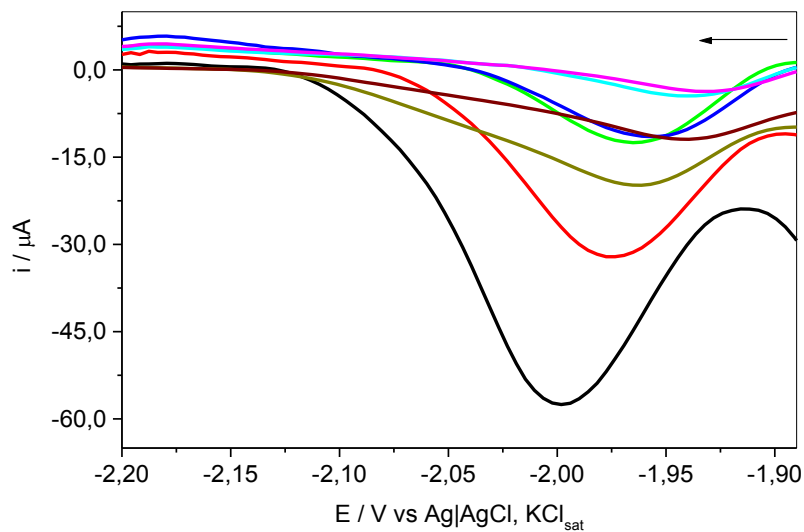


Figura 67. Voltamogramas (Pico V) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização do tempo de pulso na DPV em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) com GCE; (—) 2,0; (—) 5,0; (—) 7,0; (—) 10,0; (—) 15,0; (—) 20,0 ms.

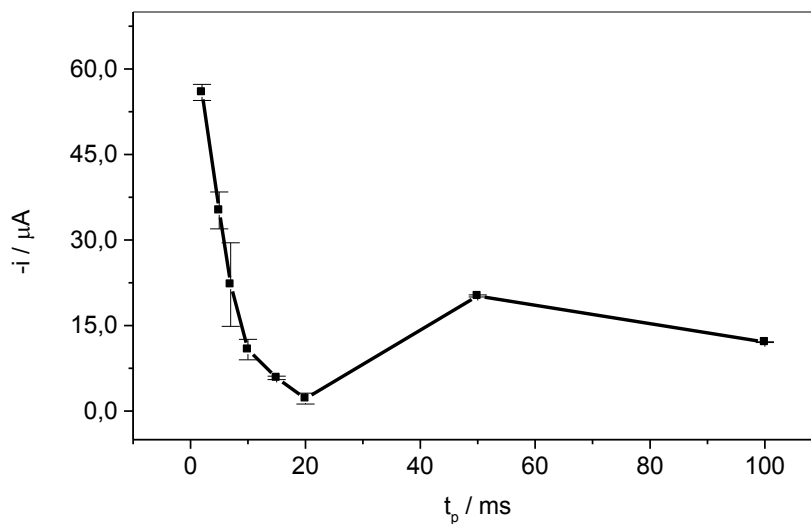


Figura 68. Influência do tempo de pulso na DPV (Pico V) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em DMF/MeOH/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v). $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $A_p = 150 \text{ mV}$.

Todos os parâmetros instrumentais otimizados para a análise de TDF por voltametria de pulso diferencial estão presentes na Tabela 9.

Tabela 9. Otimização de parâmetros para voltametria de pulso diferencial.

Parâmetro	Faixa de otimização*	Parâmetro otimizado*
Velocidade de varredura	2 – 25 mV s ⁻¹	20 mV s ⁻¹
Amplitude de pulso	5 – 170 mV	150 mV
Tempo de pulso	2 – 100 ms	2 ms

* Otimizou-se os 5 diferentes picos de redução da tetradifona na faixa de otimização acima descrita, no entanto, apenas o pico I foi utilizado na quantificação, por ser mais sensível quanto ao valor obtido da intensidade de corrente de potencial.

4.3.2. Otimização de parâmetros da SWV

A otimização da voltametria de onda quadrada (SWV) foi realizada de forma univariada, variando-se a amplitude do pulso (A_p), a frequência (f) e o incremento de varredura (ΔE_p).

✓ Amplitude de pulso

Primeiramente, a influência da amplitude de pulso foi verificada fixando-se os valores de frequência em 50 Hz e o incremento de varredura em 5 mV e analisando uma solução de TDF 2,0 mmol L⁻¹.

Na SWV para a TDF em solução de eletrólito de suporte composto por DMF, MeOH e NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) foram observados 5 picos catódicos para a redução da TDF em potenciais de aproximadamente – 1,45 V, – 1,58 V, – 1,74 V, – 1,88 V e – 2,06 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat}.

Em todos os voltamogramas obtidos em diferentes valores A_p para cada um dos cinco picos catódicos da TDF (Figuras 69, 71, 73, 75 e 77) observa-se o deslocamento do E_p para valores mais positivos em função do aumento da amplitude de pulso aplicado na varredura. Na Figura 70, tem-se a variação da i_p em função de A_p para o pico I de redução de TDF, na qual se pode observar um aumento da intensidade da corrente de pico com o crescimento da amplitude do pulso até 75 mV permanecendo constante a partir deste ponto. Nas Figuras 72, 74, 76 e 78 pode-se observar um aumento quase linear de I_p em função do aumento de A_p para os demais picos catódicos (picos II, III, IV e V) da TDF. Para este valor de A_p foram observados as maiores intensidades de corrente de pico em todos os picos

de redução da TDF e este valor foi utilizado em todos os testes seguintes. Não foram utilizados valores acima desta amplitude de pulso para evitar um aumento da largura dos picos a meia altura. Foi obtido durante todo o estudo uma ótima repetibilidade entre as medidas para valores de A_p até 100 mV.

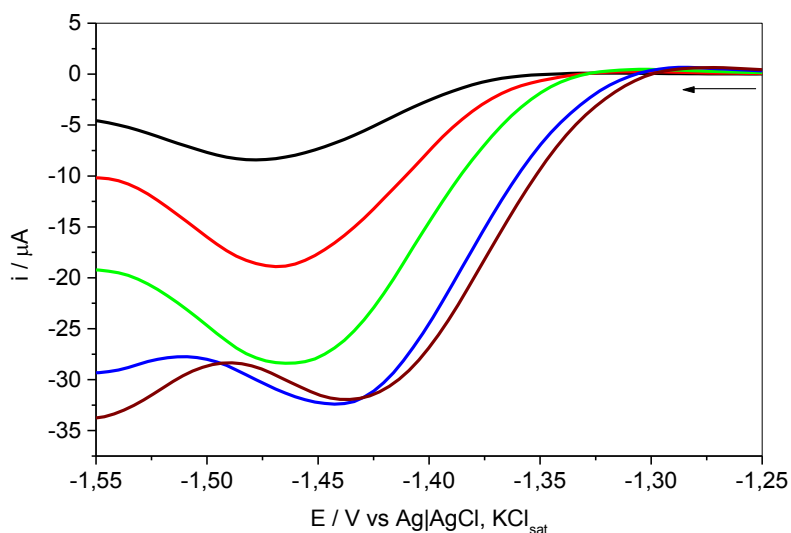


Figura 69. Voltamogramas (Pico I) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização da amplitude de pulso na SWV em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ com GCE; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0 e (—) 100,0 mV

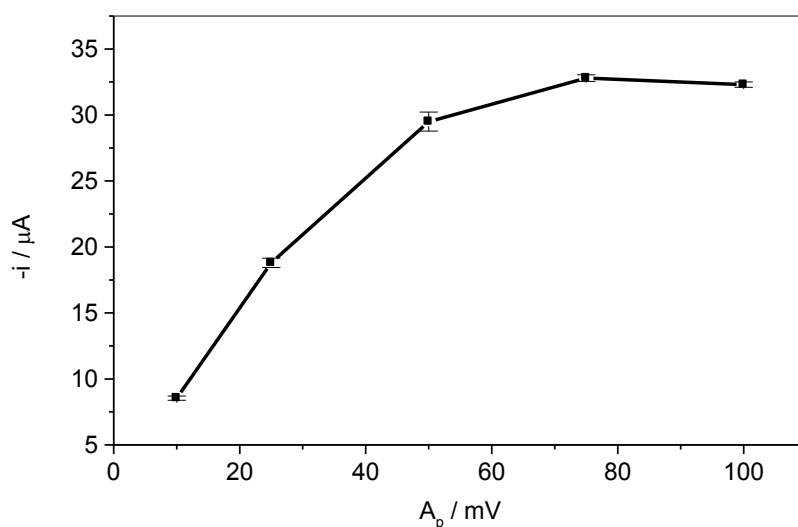


Figura 70. Influência da amplitude de pulso na SWV (Pico I) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. $f = 50 \text{ Hz}$ e $\Delta E_p = 5,0 \text{ mV}$

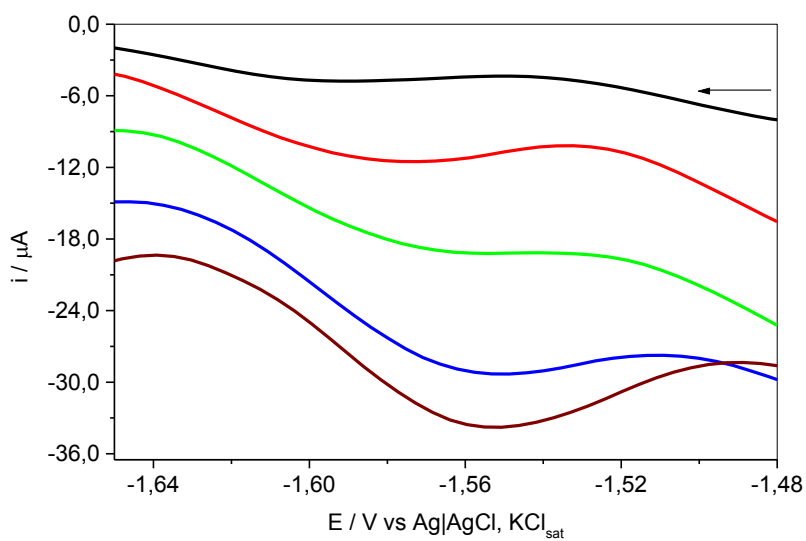


Figura 71. Voltamogramas (Pico II) de TDF 2,0 mmol L⁻¹ para otimização da amplitude de pulso na SWV em MeOH/DMF/NaOH 0,3 mol L⁻¹ com GCE; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0 e (—) 100,0 mV.

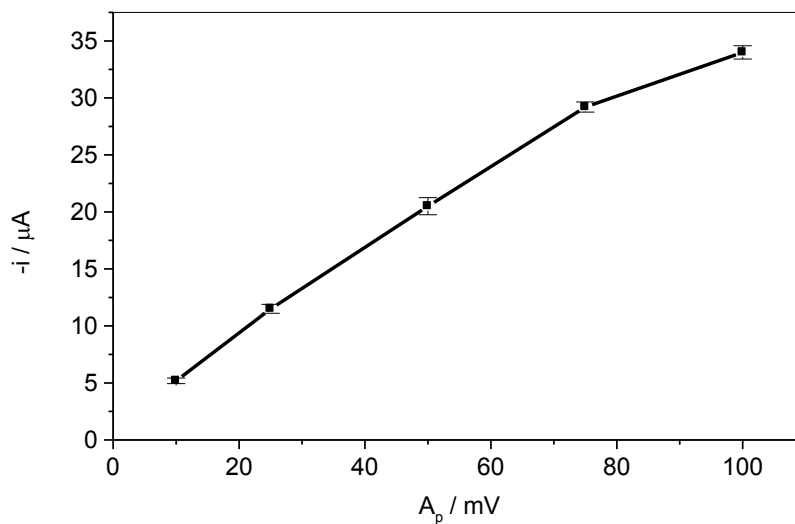


Figura 72. Influência da amplitude de pulso na SWV (Pico II) para uma solução de TDF 2,0 mmol L⁻¹ em MeOH/DMF/NaOH 0,3 mol L⁻¹. $f = 50$ Hz e $\Delta E_p = 5,0$ mV

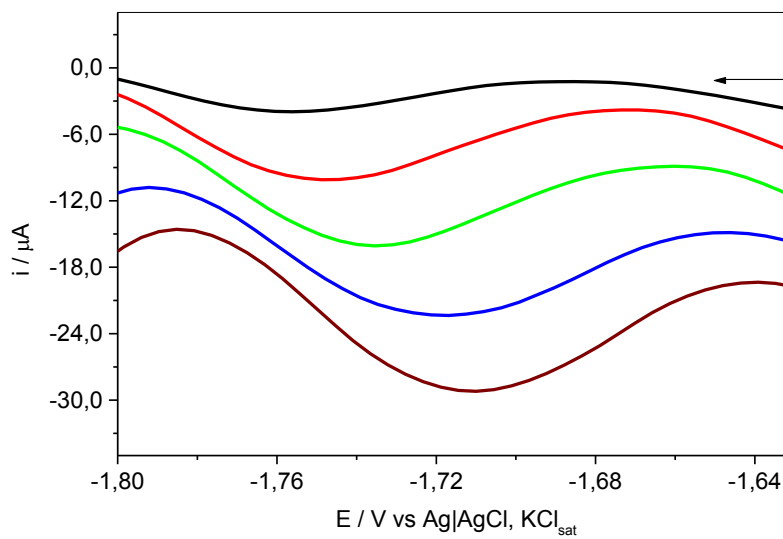


Figura 73. Voltamogramas (Pico III) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização da amplitude de pulso na SWV em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ com GCE; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0 e (—) 100,0 mV

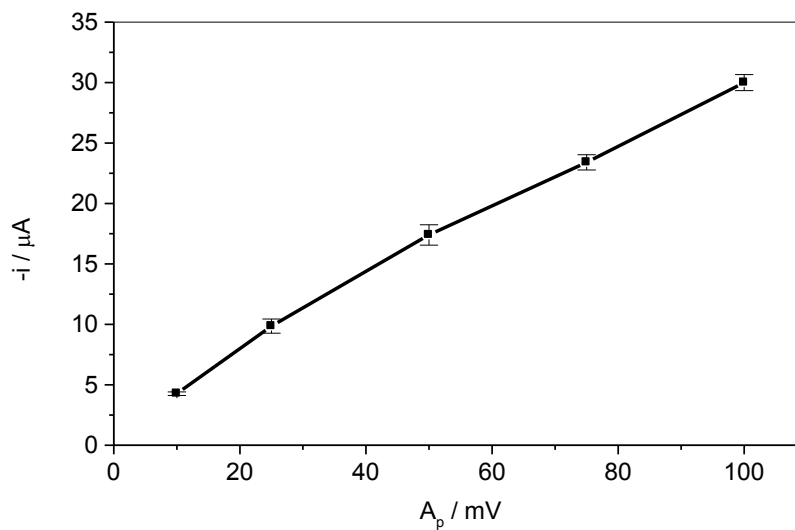


Figura 74. Influência da amplitude de pulso na SWV (Pico III) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. $f = 50 \text{ Hz}$ e $\Delta E_p = 5,0 \text{ mV}$

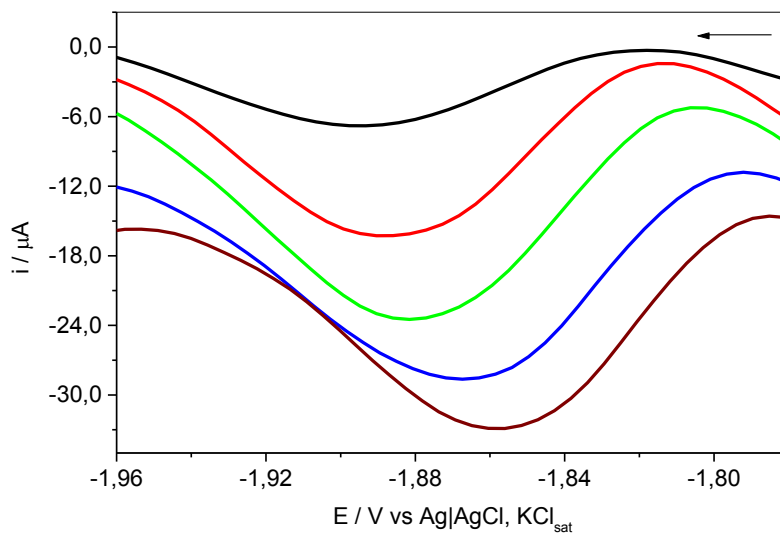


Figura 75. Voltamogramas (Pico IV) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização da amplitude de pulso na SWV em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ com GCE; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0 e (—) 100,0 mV

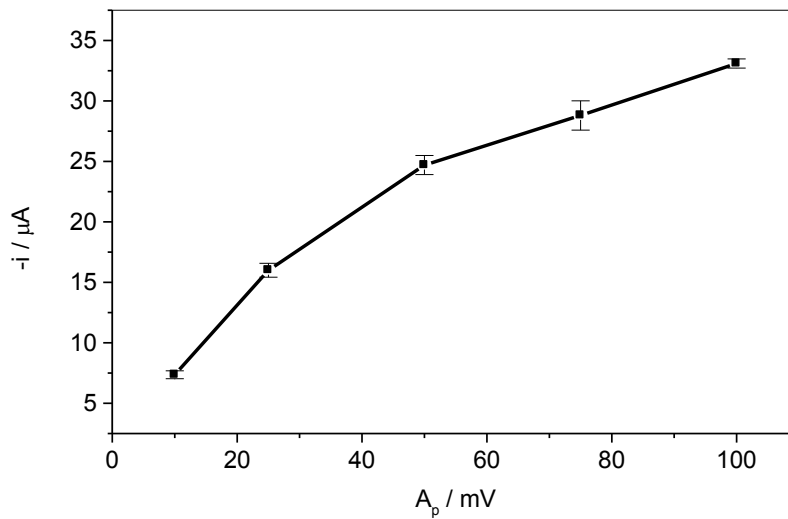


Figura 76. Influência da amplitude de pulso na SWV (Pico IV) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. $f = 50 \text{ Hz}$ e $\Delta E_p = 5,0 \text{ mV}$

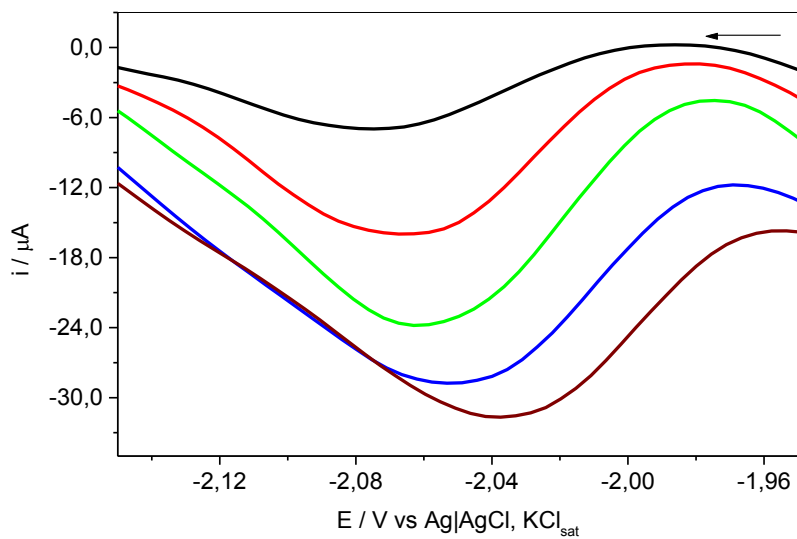


Figura 77. Voltamogramas (Pico V) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização da amplitude de pulso na SWV em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ com GCE; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0 e (—) 100,0 mV

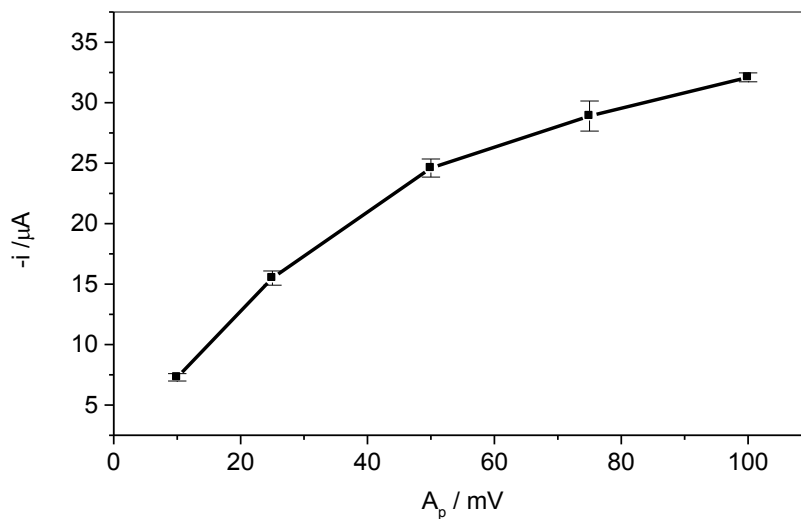


Figura 78. Influência da amplitude de pulso na SWV (Pico V) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. $f = 50 \text{ Hz}$ e $\Delta E_p = 5,0 \text{ mV}$

✓ Frequência

O valor de amplitude de pulso (A_p) otimizado foi fixado em 100 mV e o incremento de varredura em 5 mV, para a escolha do valor ótimo de frequência (f) para a análise de TDF. As Figuras 79, 81, 83, 85 e 87 representam os voltamogramas obtidos para os picos I, II, III, IV e V, respectivamente, em função da variação de frequência da SWV. Em nenhum dos voltamogramas apresentados nas Figuras 79, 81, 83, 85 e 87 para os cinco picos catódicos da redução da TDF observou-se alguma relação direta entre o E_p e a frequência utilizada na varredura. As Figuras 80, 82, 84, 86 e 88 ilustram a relação entre i_p e f para os picos I, II, III, IV e V, respectivamente.

Os gráficos das Figuras 80 e 82 evidenciam um aumento de i_p em função de f para todo o intervalo de frequência avaliado para os picos I e II, respectivamente. Entretanto, nos mesmos gráficos para os picos III, IV e V (Figuras 84, 86 e 88) observou-se que ocorreu um aumento de i_p em função do aumento de f somente até valores intermediários de frequência, mais precisamente, até 75 Hz para o pico III e 50 Hz para os picos IV e V. Após esses valores foi observado um decréscimo de i_p com o aumento da frequência. Levando-se em consideração a melhor repetibilidade para os picos em potenciais de redução mais baixos (picos I, II e III), a melhor frequência para estes picos foi favorecida, sendo determinado o valor de 75 Hz como o valor ótimo para os testes seguintes.

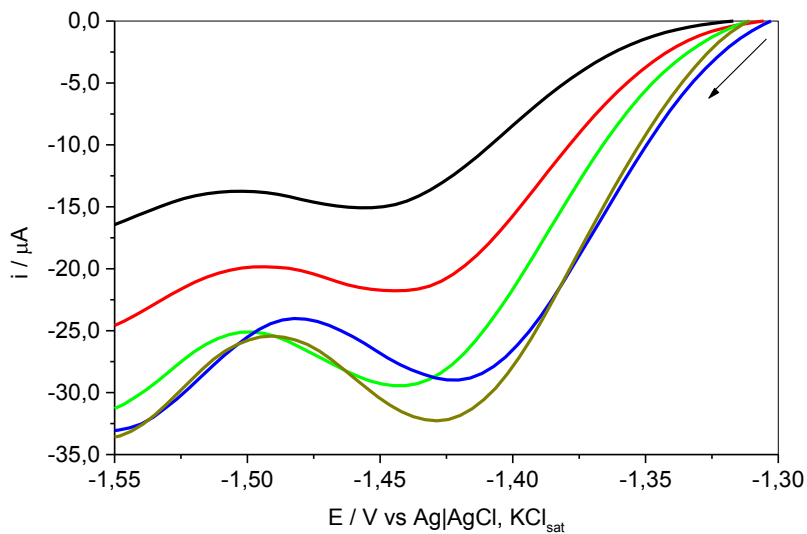


Figura 79. Voltamogramas (Pico I) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização da frequência na SWV em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ com GCE; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0 e (—) 100,0 Hz

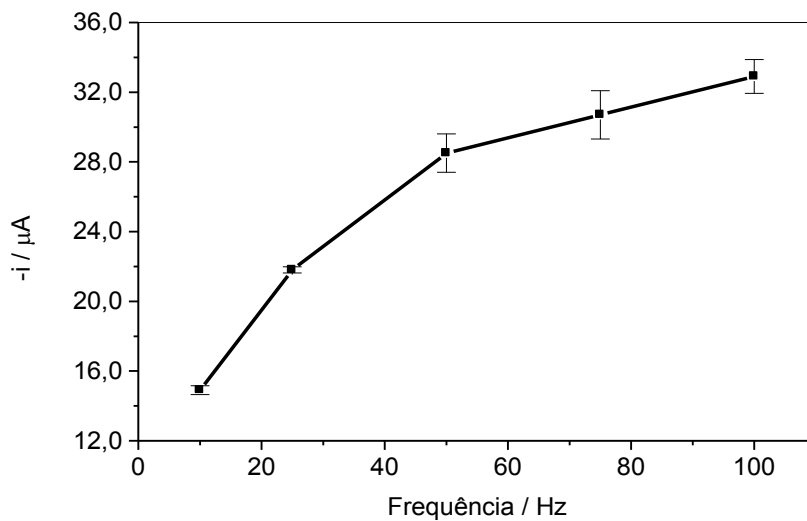


Figura 80. Influência da frequência na SWV (Pico I) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. $A_p = 100 \text{ mV}$ e $\Delta E_p = 5,0 \text{ mV}$

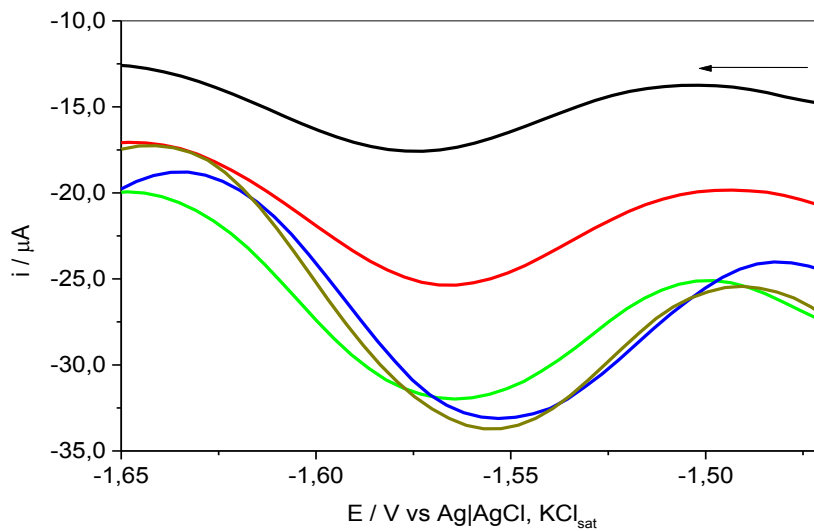


Figura 81. Voltamogramas (Pico II) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização da frequência na SWV em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ com GCE; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0 e (—) 100,0 Hz

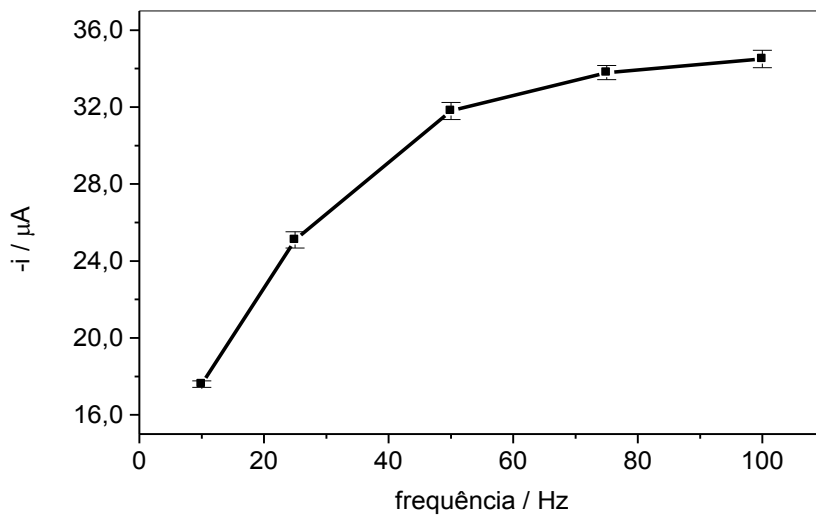


Figura 82. Influência da frequência na SWV (Pico II) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. $A_p = 100 \text{ mV}$ e $\Delta E_p = 5,0 \text{ mV}$

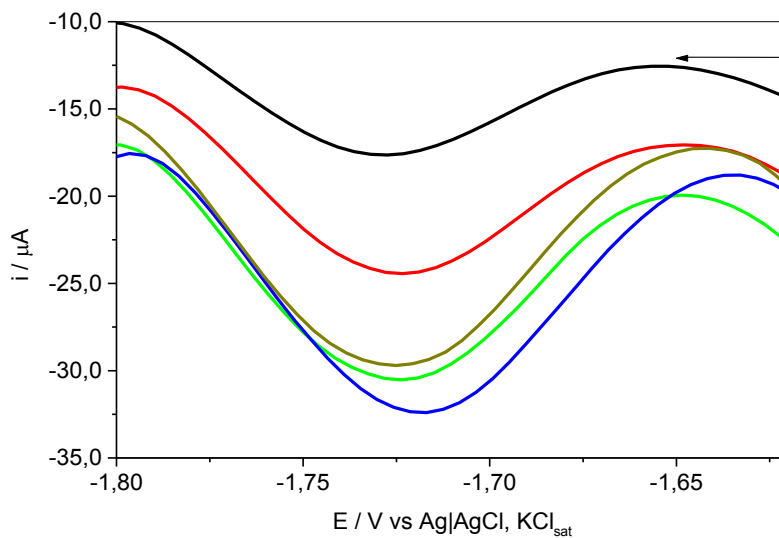


Figura 83. Voltamogramas (Pico III) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização da frequência na SWV em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ com GCE; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0 e (—) 100,0 Hz

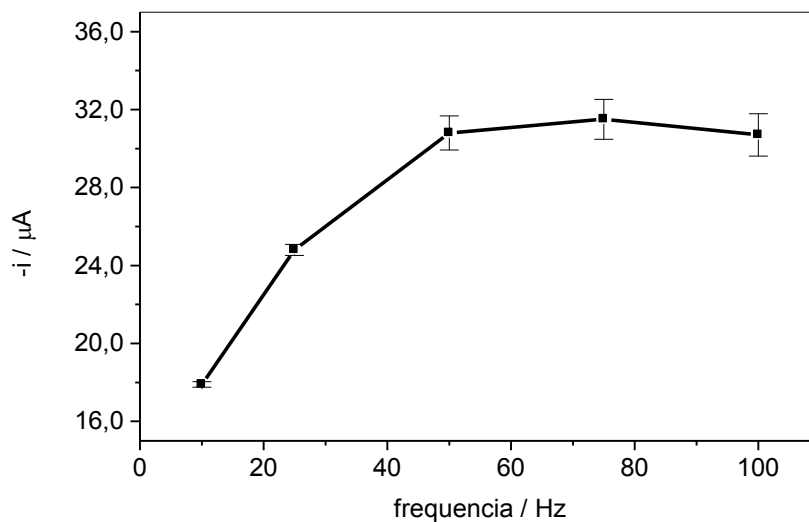


Figura 84. Influência da frequência na SWV (Pico III) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. $A_p = 100 \text{ mV}$ e $\Delta E_p = 5,0 \text{ mV}$

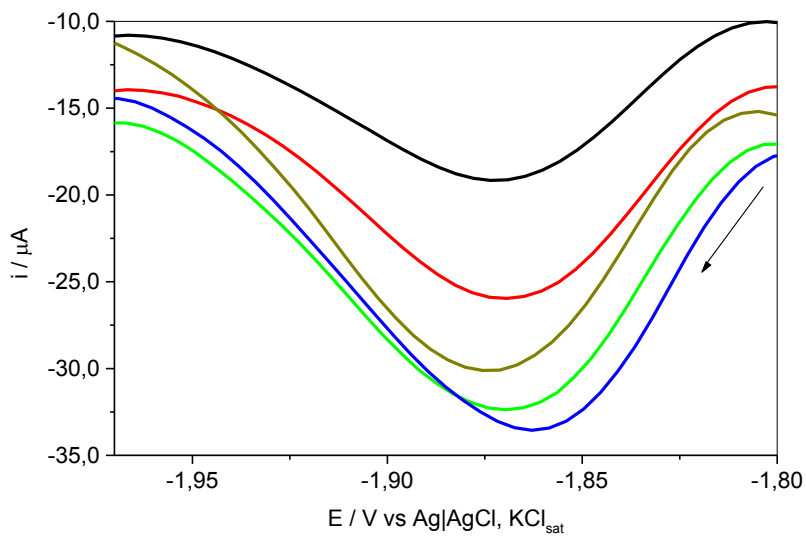


Figura 85. Voltamogramas (Pico IV) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização da frequência na SWV em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ com GCE; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0 e (—) 100,0 Hz

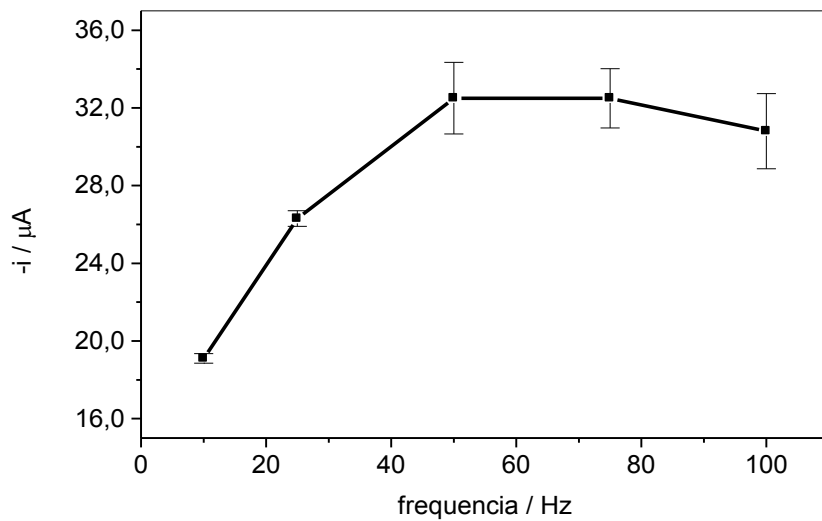


Figura 86. Influência da frequência na SWV (Pico IV) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. $A_p = 100 \text{ mV}$ e $\Delta E_p = 5,0 \text{ mV}$

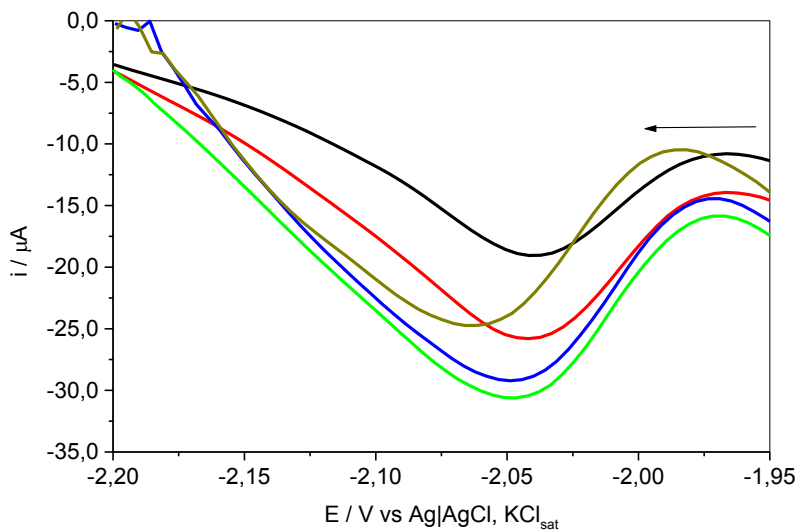


Figura 87. Voltamogramas (Pico V) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização da frequência na SWV em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ com GCE; (—) 10,0; (—) 25,0; (—) 50,0; (—) 75,0 e (—) 100,0 Hz

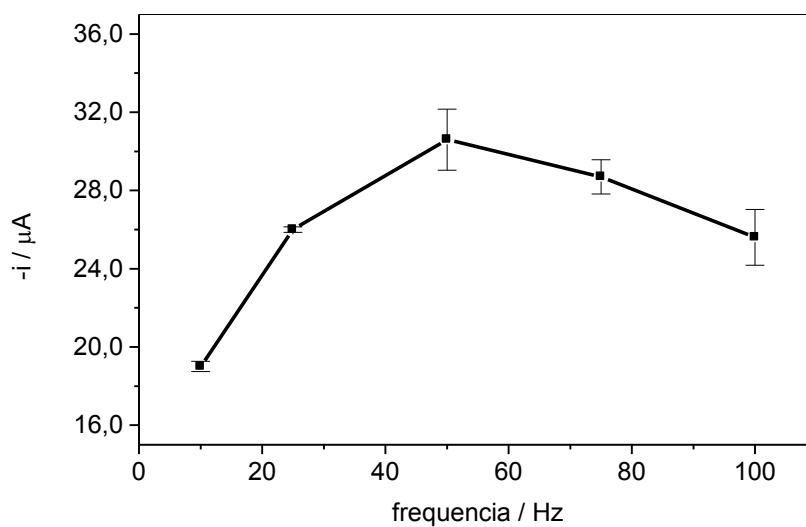


Figura 88. Influência da frequência na SWV (Pico V) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. $A_p = 100 \text{ mV}$ e $\Delta E_p = 5,0 \text{ mV}$

✓ Incremento de varredura

O valor ótimo de frequência (75 Hz), juntamente com o valor ótimo de amplitude de pulso (100 mV) encontrados foram fixados e a análise da

variação do incremento de varredura (ΔE_p) sobre a resposta eletroquímica foi analisada.

Embora a análise dos voltamogramas dos picos catódicos I, II, III, IV e V em diferentes valores de ΔE_p (Figuras 89, 91, 92, 95 e 97) demonstrem uma tendência de deslocamento do potencial de pico para valores mais negativos à medida que se aumenta o valor de ΔE_p , a resposta eletroquímica para a variação do incremento de varredura apresentou resultados bastante divergentes para cada pico catódico quando analisada a relação entre i_p e ΔE_p .

As relações entre i_p e ΔE_p para cada um dos cinco picos catódicos estão representadas nas Figuras 90, 92, 94, 96 e 98. Na Figura 90 observa-se um crescimento de i_p para o pico I em função do aumento de ΔE_p durante todo o intervalo avaliado. Porém, como pode-se verificar na Figura 92, houve um aumento de i_p do pico II somente até o valor de ΔE_p igual a 7,5 mV, seguido de uma diminuição de i_p em 10,0 mV, além disso, observa-se um grande desvio entre as intensidades de correntes de pico quando o ΔE_p atingiu 5,0 mV. Para o pico III, observa-se na Figura 94 um comportamento, de maneira geral, decrescente para i_p ao longo da faixa de ΔE_p estudada, porém, esta tendência se mostrou bastante irregular e, novamente, observou-se um desvio grande entre as medidas de i_p no valor de ΔE_p igual a 5,0 mV. Os picos IV e V foram os que apresentaram um comportamento mais regular, no qual se observou um decréscimo quase linear de i_p em função de ΔE_p , como visto nas Figuras 96 e 98, respectivamente.

Com o objetivo de selecionar um valor de ΔE_p que apresentasse resultados relativamente satisfatórios para todos os cinco picos do composto, foi escolhido 2,5 mV como sendo o valor ótimo de ΔE_p , uma vez que esse valor é o único que resultou em uma i_p acima de 20 μA para todos os picos e também não foi observado grande desvio entre os valores de i_p .

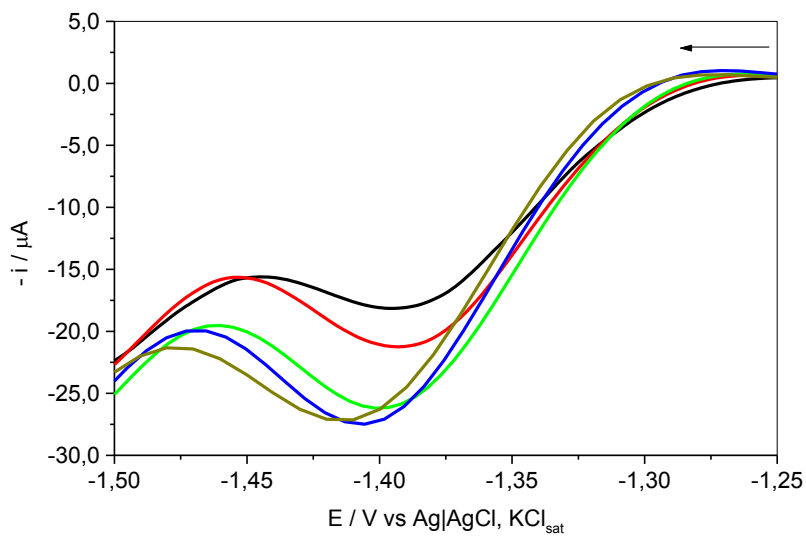


Figura 89. Voltamogramas (Pico I) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização do Incremento de varredura (ΔE_p) na SWV em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ com GCE; (—) 1,0; (—) 2,5; (—) 5,0; (—) 7,5 e (—) 10,0 mV

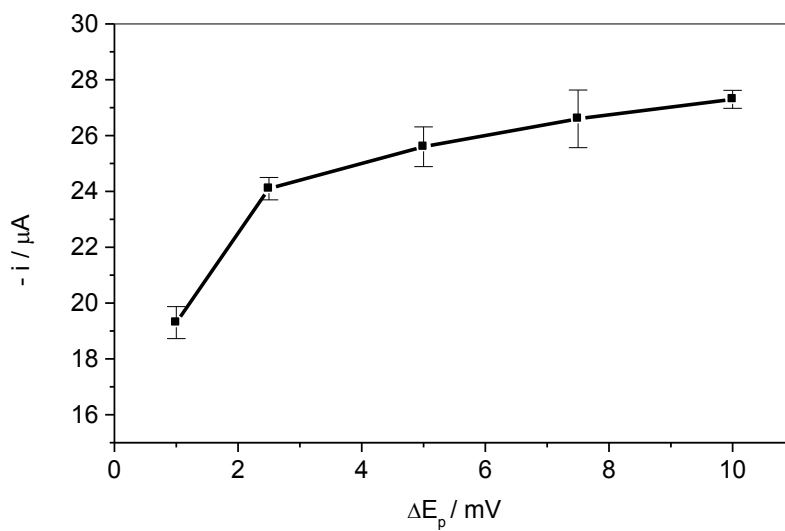


Figura 90. Influência do incremento de varredura na SWV (Pico I) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. $A_p = 100 \text{ mV}$ e $f = 75,0 \text{ Hz}$

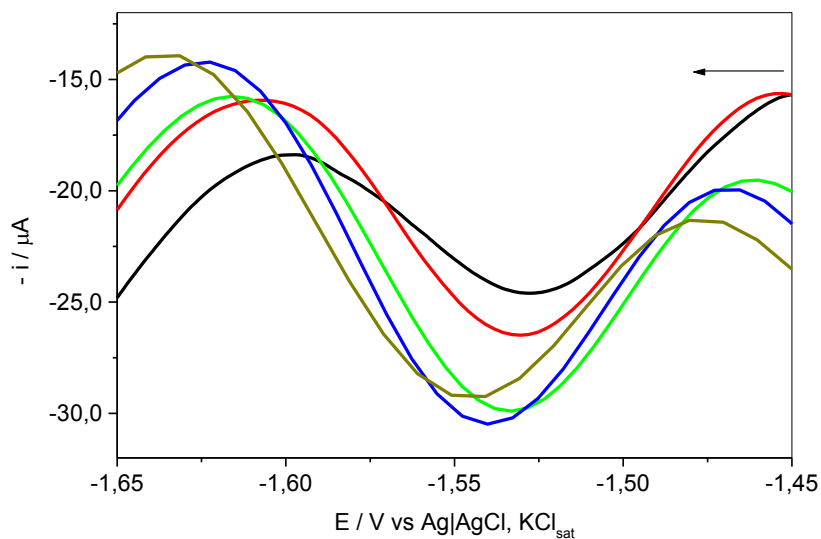


Figura 91. Voltamogramas (Pico II) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização do Incremento de varredura (ΔE_p) na SWV em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ com GCE; (—) 1,0; (—) 2,5; (—) 5,0; (—) 7,5 e (—) 10,0 mV

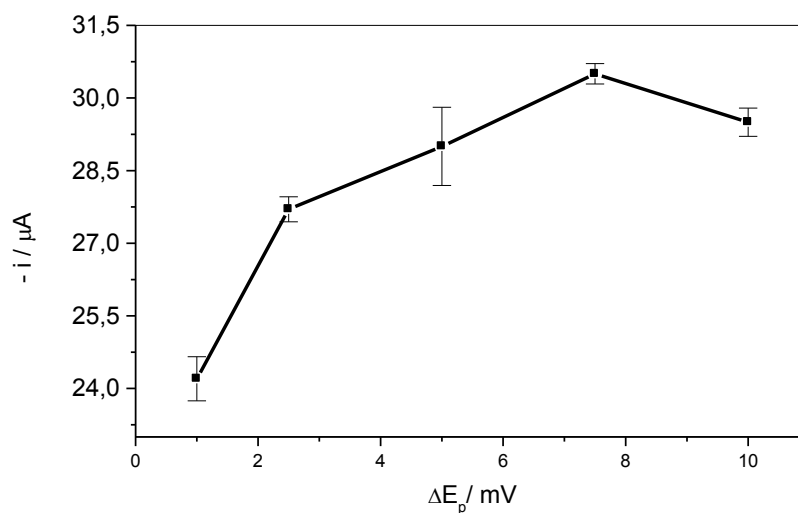


Figura 92. Influência do incremento de varredura na SWV (Pico II) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. $A_p = 100 \text{ mV}$ e $f = 75,0 \text{ Hz}$

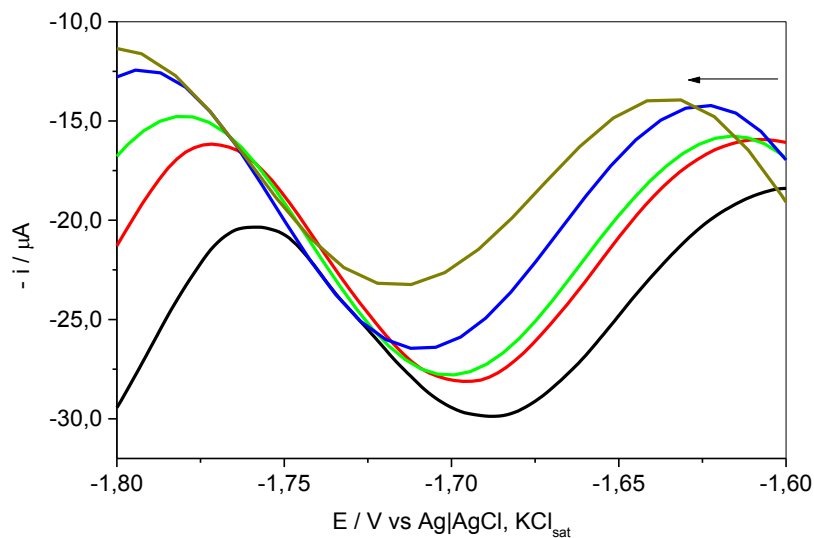


Figura 93. Voltamogramas (Pico III) de TDF 2,0 mmol L⁻¹ para otimização do Incremento de varredura (ΔE_p) na SWV em MeOH/DMF/NaOH 0,3 mol L⁻¹ com GCE; (—) 1,0; (—) 2,5; (—) 5,0; (—) 7,5 e (—) 10,0 mV

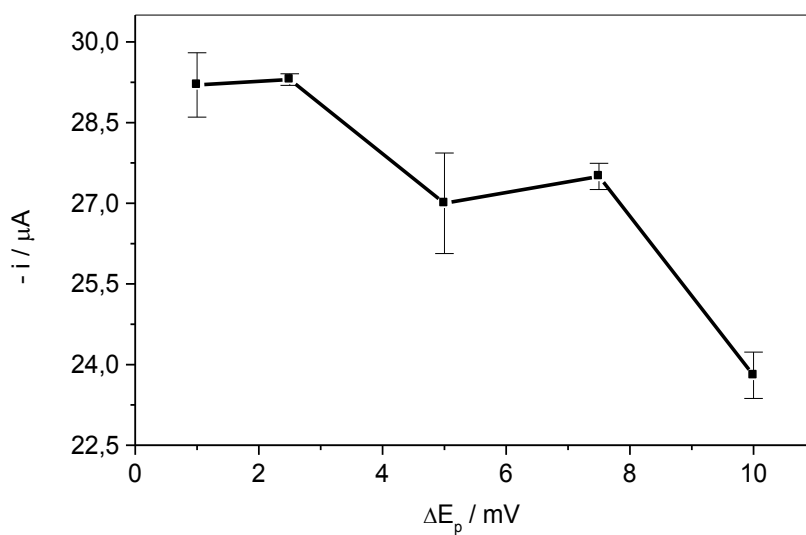


Figura 94. Influência do incremento de varredura na SWV (Pico III) para uma solução de TDF 2,0 mmol L⁻¹ em MeOH/DMF/NaOH 0,3 mol L⁻¹. $A_p = 100$ mV e $f = 75,0$ Hz

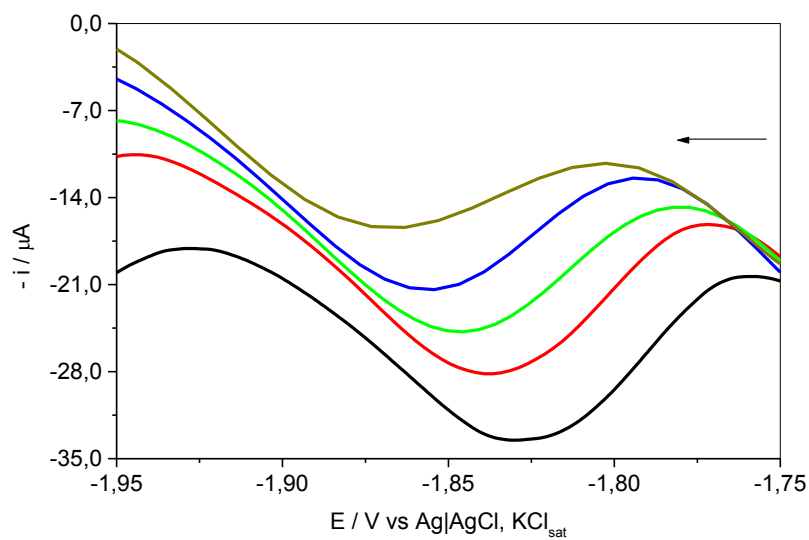


Figura 95. Voltamogramas (Pico IV) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização do Incremento de varredura (ΔE_p) na SWV em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ com GCE; (—) 1,0; (—) 2,5; (—) 5,0; (—) 7,5 e (—) 10,0 mV

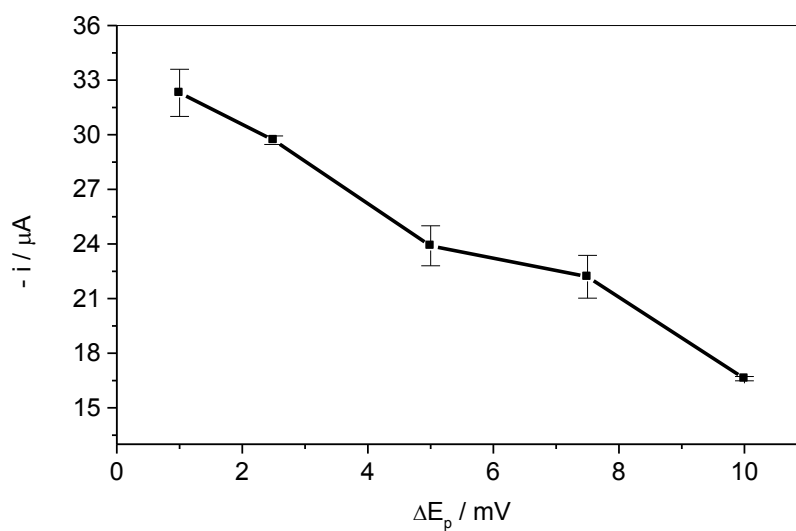


Figura 96. Influência do incremento de varredura na SWV (Pico IV) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. $A_p = 100 \text{ mV}$ e $f = 75,0 \text{ Hz}$

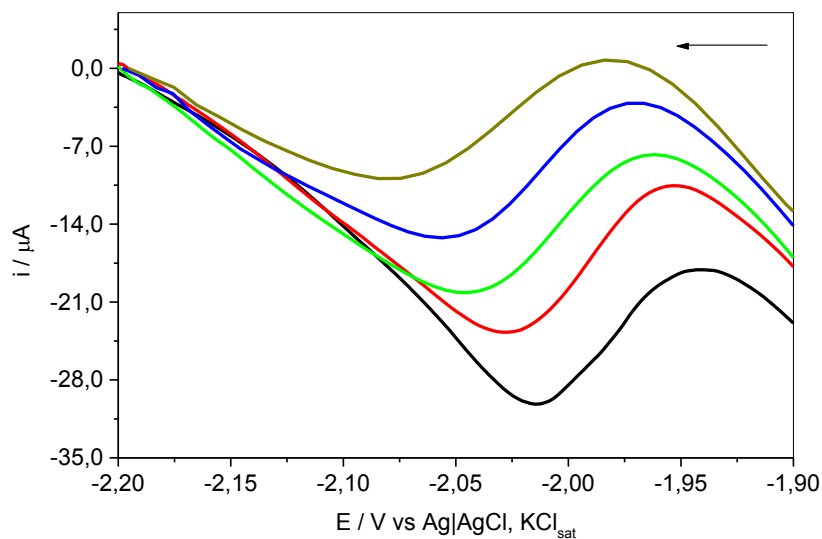


Figura 97. Voltamogramas (Pico V) de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para otimização do Incremento de varredura (ΔE_p) na SWV em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ com GCE; (—) 1,0; (—) 2,5; (—) 5,0; (—) 7,5 e (—) 10,0 mV

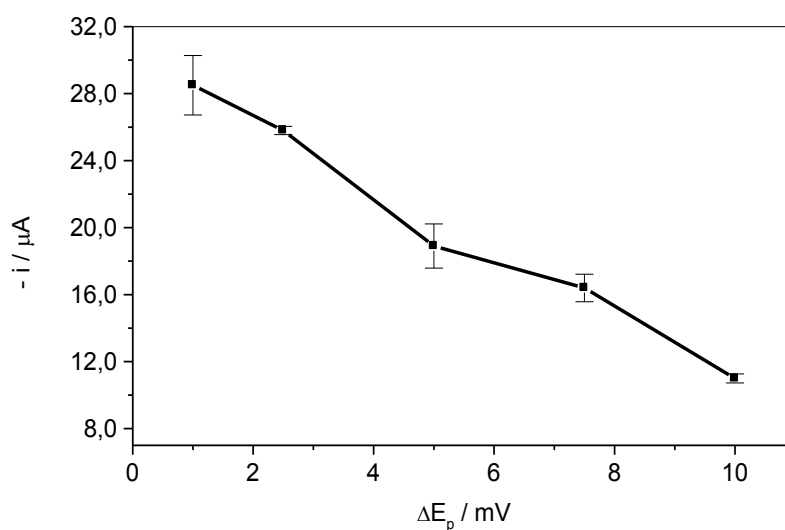


Figura 98. Influência do incremento de varredura na SWV (Pico V) para uma solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em MeOH/DMF/NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. $A_p = 100 \text{ mV}$ e $f = 75,0 \text{ Hz}$

Na Tabela 10 encontra-se de forma mais sucinta todos as variáveis e as faixas de otimização para a voltametria de onda quadrada.

Tabela 10. Otimização de parâmetros para voltametria de onda quadrada

Parâmetro	Faixa de otimização	Parâmetro otimizado
Amplitude de pulso	10 – 150 mV	100 mV
Frequência de pulsos	10 – 100 Hz	75 Hz
Incremento de varredura	1 – 10 mV	2,5 mV

4.3.3 Comparação entre DPV e SWV otimizadas para análise de TDF

Tendo conhecimento de todos os parâmetros otimizados de cada uma das técnicas voltamétricas, foram feitas análises de uma mesma solução de TDF em DPV e SWV sob as condições otimizadas, visando à escolha da melhor técnica eletroquímica para detecção deste agrotóxico com GCE. A Figura 99 mostra a sobreposição dos voltamogramas de redução de uma mesma solução de TDF com as técnicas de DPV e SWV otimizadas. Pode-se observar uma maior intensidade de corrente de pico para todos os cinco processos catódicos de redução da TDF com a utilização da DPV, além de apresentar menores potenciais de pico, o que resulta em um menor gasto de trabalho. Não se observou diferença tanto na repetibilidade das duas técnicas quanto na largura dos picos obtidos, sendo a DPV a escolha mais viável para quantificação de TDF nas condições avaliadas devido à maior sensibilidade analítica.

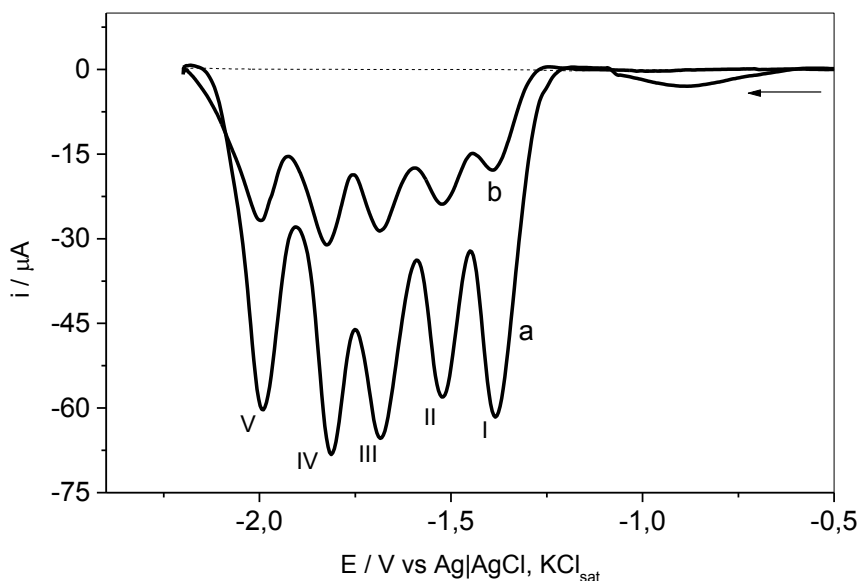


Figura 99. Voltamogramas da DPV (a) e SWV (b) otimizadas para um solução de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ com GCE em solução de DMF/MeOH/NaOH $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v); (---) “controle”.

4.4. Estudos de pré-concentração

✓ Pré-concentração em circuito aberto

A análise do efeito da pré-concentração do analito foi feita aplicando-se um potencial de depósito tanto em circuito aberto quanto por eletrólise. Os testes de pré-concentração em circuito aberto foram realizados aplicando-se o potencial de depósito no valor de $-2,3 \text{ V vs. Ag|AgCl, KCl}_{\text{sat}}$ por tempos de 30 s, 90 s, 120s, e 240 s de deposição do produto de redução da TDF sobre a superfície do eletrodo de trabalho.

Nos voltamogramas da Figura 100 para redução de TDF sem depósito e com diferentes tempos de depósito não fica evidente uma melhora na intensidade da corrente dos picos catódicos obtidos a com pré-concentração. Na Figura 101 observa-se mais claramente a intensidade das correntes de pico para cada tempo de depósito em circuito aberto, e também se observa o potencial aproximado de cada uma dos cinco picos catódicos.

Pela observação deste gráfico houve uma melhora da intensidade da corrente de pico em todos os tempos de depósito avaliados, embora a intensidade de corrente não esteja relacionada linearmente com o tempo de depósito aplicado. Os melhores resultados foram obtidos com o tempo de

depósito de 90 s para os picos I, IV e V e 120 s de depósito para os picos II e III. Como a diferença entre os valores de i_p para 90 e 120 s de depósito não foi tão significativa, decidiu-se pela utilização do tempo de depósito de 90 s. Além disso, o tempo de depósito de 90 s também contribui para uma análise mais rápida do analito, uma vez que, antes do início da varredura de potencial deve-se aguardar por tal procedimento. Verifica-se também na Figura 101 que não houve um comportamento idêntico para todos os picos quanto ao aumento ou diminuição da intensidade da corrente de pico, o qual é um indicativo de que o processo de redução ocorre de maneira independente para cada pico analisado.

A pré-concentração do analito em circuito aberto oferece a vantagem de tornar a análise voltamétrica ainda mais sensível, uma vez que antes do início da varredura, certa quantidade do analito já está presente na superfície do eletrodo de trabalho (e sem a necessidade de modificação do eletrodo de trabalho).

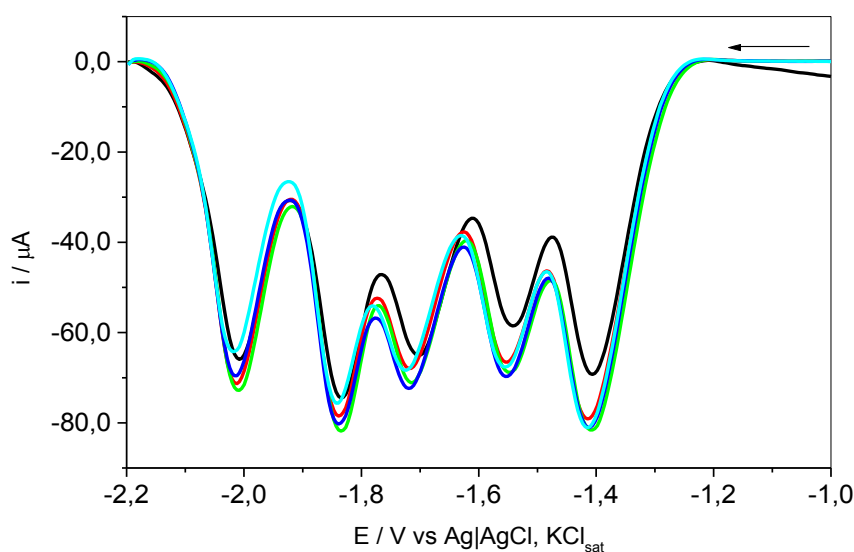


Figura 100. Voltamogramas de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ com GCE em solução de DMF/MeOH/NaOH $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v). Potencial de depósito em circuito aberto: $-2,3 \text{ V vs. Ag|AgCl, KCl}_{\text{sat}}$ por (—) 30, (—) 90, (—) 120, (—) 240 s e (—) sem depósito.

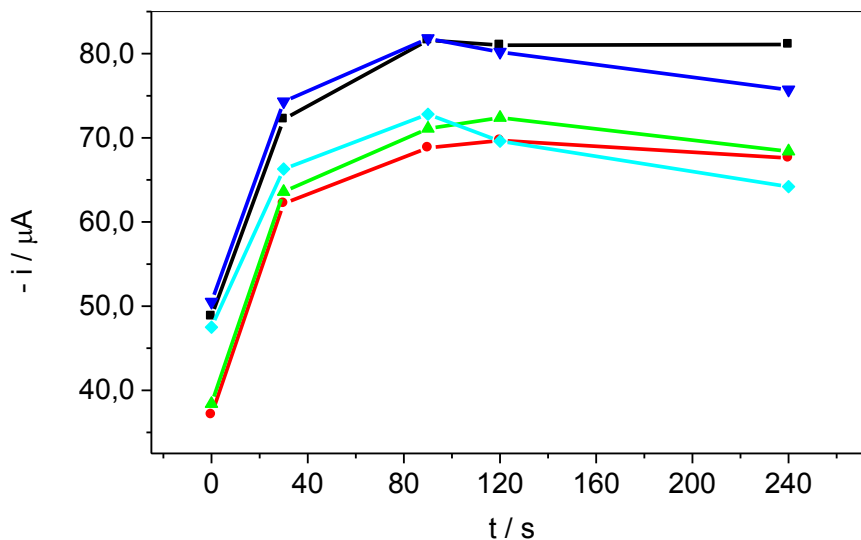


Figura 101. Efeito de pré-concentração em circuito aberto para TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ com GCE em solução de DMF/MeOH/NaOH $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) a $-2,3 \text{ V}$ vs. Ag|AgCl, KCl_{sat} em um intervalo de 0s a 240s: (—) pico I; (—) pico II; (—) pico III; (—) pico IV e (—) pico V.

✓ Pré-concentração por eletrólise

Foi realizado o estudo da pré-concentração de TDF para a aplicação do mesmo potencial de depósito de $-2,3 \text{ V}$ vs. Ag|AgCl, KCl_{sat} por eletrólise em um intervalo de tempo entre 30 e 240 s. A Figura 102 mostra os voltamogramas obtidos para a análise de TDF com a etapa de depósito por eletrólise por 30, 90, 240 s e também, sem a utilização da etapa de depósito. A partir destes voltamogramas, as intensidades das correntes de pico para todos os cinco picos catódicos de redução da TDF foram representadas na Figura 103. Pode-se observar que a aplicação de um potencial de $-2,3 \text{ V}$ vs. Ag|AgCl, KCl_{sat} por eletrólise causa uma diminuição significativa da I_p , sendo que essa diminuição se torna ainda maior com o aumento do tempo de depósito, o que torna inviável a utilização deste tipo de pré-concentração para análise da TDF.

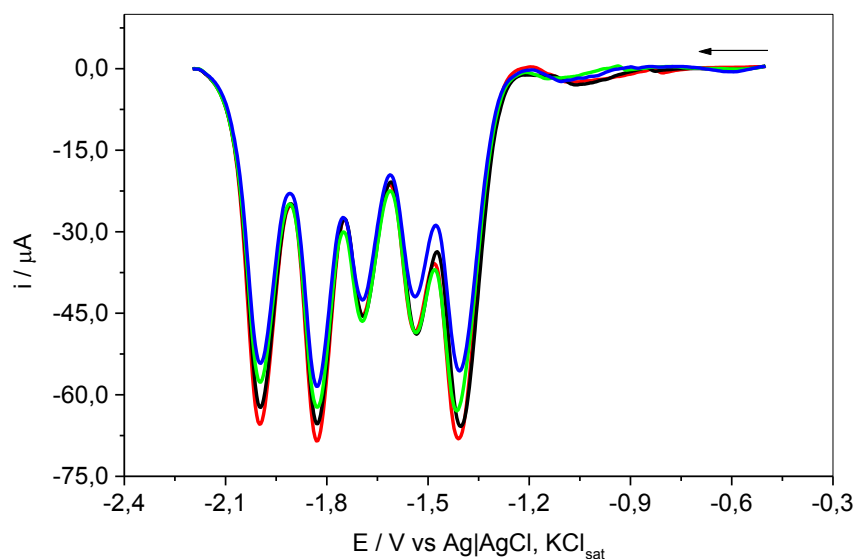


Figura 102. Voltamogramas de TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ com GCE em solução de DMF/MeOH/NaOH $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v). Potencial de depósito em eletrólise: $-2,3 \text{ V}$ por (—) 30, (—) 90, (—) 240 s e (—) sem depósito.

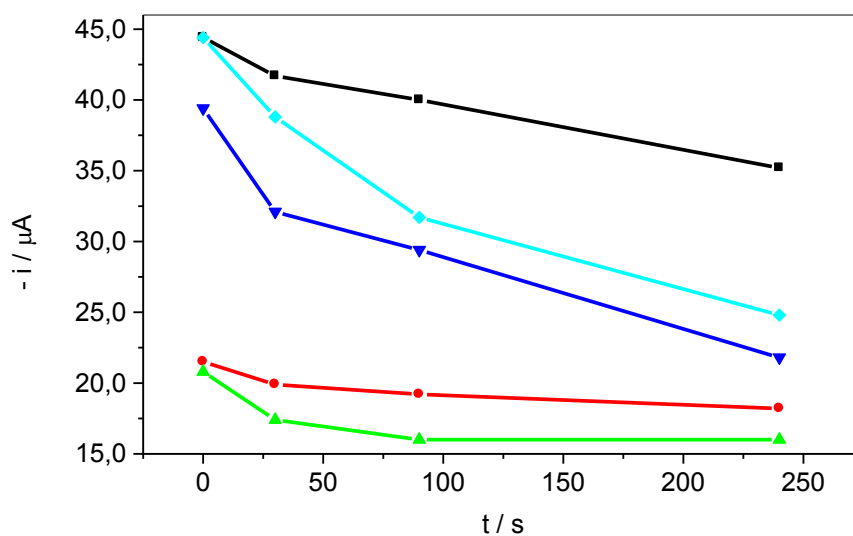


Figura 103. Efeito de pré-concentração em eletrólise para TDF $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ com GCE em solução de DMF/MeOH/NaOH $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v) a $-2,3 \text{ V}$ vs. Ag|AgCl, KCl_{sat} em um intervalo de 0s a 240s: (—) pico I; (—) pico II; (—) pico III; (—) pico IV e (—) pico V.

4.5. Análise de TDF na ausência de matriz

Para construção da curva analítica diferentes concentrações de TDF ($3,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) foram preparadas em soluções contendo DMF, MeOH e NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v). Para essa proposta de análise, monitorou-se apenas o pico I, gerado em um potencial de aproximadamente $-1,34 \text{ V}$ vs. Ag|AgCl, KCl_{sat} devido a dois motivos: sua maior reprodutibilidade e também, devido à maior sensibilidade analítica do método nos estudos observada nos estudos anteriores, o que permitiu a análise de TDF em concentrações mais baixas. Na Figura 104 observam-se os voltamogramas obtidos para cada solução de TDF em um intervalo de potencial de $-1,25 \text{ V}$ a $-1,45 \text{ V}$ vs. Ag|AgCl, KCl_{sat} . Pode-se observar nesta Figura, que não houve deslocamento do potencial de pico devido à alteração na concentração do analito.

A correção da linha de base descrita no item 3.4.3 deste trabalho foi utilizada no tratamento de todos esses voltamogramas. Entretanto, quando utilizada em voltamogramas empregando-se baixas concentrações de TDF, mesmo sendo as intensidades de corrente de pico medidas negativas (o qual é normal para este tipo de procedimento experimental), a correção da linha de base dos voltamogramas gerou um deslocamento destes para valores positivos de corrente, como pode ser observado na Figura 104. Embora este comportamento incomum ocorra em todos os voltamogramas, ele não afeta o valor absoluto da intensidade da corrente de pico, nem a precisão das medidas.

A curva analítica foi obtida por regressão linear das intensidades das correntes de pico obtidas em função das concentrações de cada solução de TDF (Figura 105). A curva analítica obtida e representada nesta Figura é descrita pela equação linear $I_p (\mu\text{A}) = -0,4198 + 0,1887 [\text{TDF}] (\mu\text{mol L}^{-1})$, com $R^2 = 0,999$ e os pontos obtidos equivalem à média de três medidas, feitas com polimento manual da superfície do eletrodo de trabalho a cada medida.

Ainda sob as mesmas condições de construção da curva analítica foi calculada a medida do desvio padrão (S_b) de 12 medidas de corrente do branco no mesmo valor do potencial de pico da TDF e a partir deste valor,

juntamente com o coeficiente angular da curva foram obtidos o limite de detecção ($LD = 0,756 \mu\text{mol L}^{-1}$) e o limite de quantificação ($LQ = 2,55 \mu\text{mol L}^{-1}$). Os valores de LD e LQ correspondem, respectivamente, à menor concentração do analito que pode ser detectada pelo método e à menor concentração que pode ser determinada com exatidão e precisão confiável.

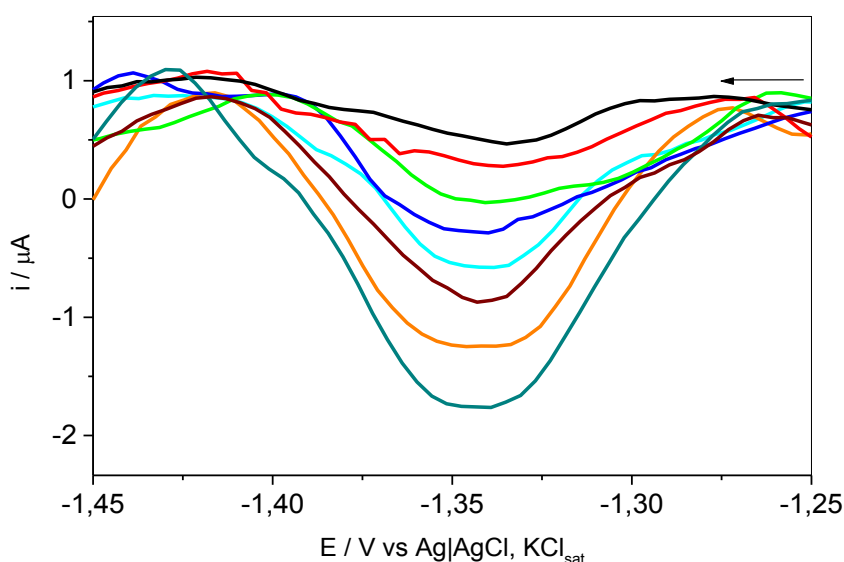


Figura 104. DPV de TDF em diferentes concentrações (—) 3,0; (—) 4,0; (—) 5,0; (—) 6,0; (—); 7,0 (—) 8,0; (—) 9,0 e (—) 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ com eletrodo de carbono vítreo; eletrólito de suporte: DMF/MeOH/NaOH 0,25 mol L^{-1} 40:30:30 (% v/v).

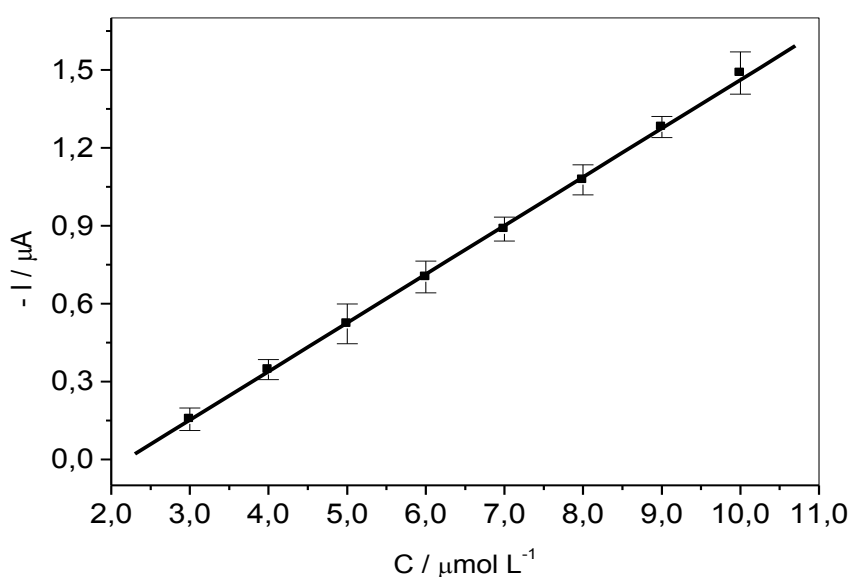


Figura 105. Curva analítica de TDF com eletrodo de carbono vítreo; eletrólito de suporte: DMF/MeOH/NaOH 0,25 mol L^{-1} 40:30:30 (% v/v).

4.6 Análise de TDF na presença de matriz

Foram realizados testes preliminares para a viabilidade da análise de TDF em matrizes de tomate e pimentão verde, triturando-se 8,00 g de matriz para cada 10,00 mL de solução de eletrólito de suporte, como descrito na parte experimental deste trabalho.

Foi feita a análise por DPV de soluções de TDF $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ na presença das matrizes e nas condições otimizadas. Na Figura 106 observa-se a sobreposição dos voltamogramas da solução de eletrólito de suporte composto por DMF, MeOH e NaOH, e da solução de eletrólito de suporte contendo a TDF, ambas na presença de matriz de tomate. A faixa de potencial avaliada foi de $-1,0$ a $-2,0$ V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat} , que é o mesmo intervalo onde é observado o pico I de redução da TDF na ausência da matriz vegetal. Devido à presença de vários picos na “solução controle” da matriz de intensidade semelhante à do pico da solução de TDF e na mesma faixa de potencial de redução do composto, concluiu-se que não foi possível realizar a análise de TDF em matriz de tomate utilizando-se a solução de eletrólito de suporte e o eletrodo de trabalho com as características usadas neste método. Acredita-se que estes picos são devidos a processos de redução de um ou mais compostos existentes na matriz das amostras de tomate analisadas.

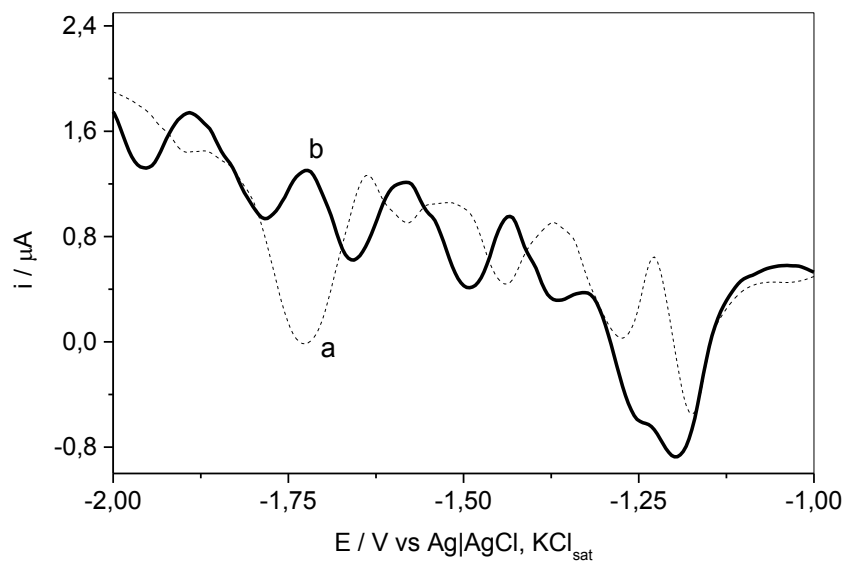


Figura 106. Voltamogramas em matriz de tomate na (a) ausência e na (b) presença de TDF $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ com eletrodo de carbono vítreo; eletrólito de suporte: DMF/MeOH/NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v).

Em seguida, foi realizado o estudo da viabilidade da análise de TDF nas mesmas condições anteriores e na presença de matriz de pimentão verde. Os voltamogramas para a solução de eletrólito de suporte na presença de matriz de pimentão verde (“controle”) e para solução contendo TDF $10 \mu\text{mol L}^{-1}$, também na presença da matriz de pimentão verde, são mostrados na Figura 107. Neste caso, observam-se 3 picos catódicos bem definidos em $-1,38 \text{ V}$, $-1,54 \text{ V}$ e $-1,69 \text{ V vs. Ag|AgCl, KCl}_{\text{sat}}$ para a redução da TDF. Observa-se, neste caso, uma melhor distinção entre os picos de redução da TDF sobre o voltamograma do eletrólito de suporte, o que viabiliza a determinação do agrotóxico nesta matriz.

Adicionalmente, comparando-se os voltamogramas obtidos na matriz de tomate e de pimentão verde pode-se observar que na Figura 106 há uma variação significativa da corrente em todo o intervalo de potencial avaliado do “controle”, sendo que em algumas dessas variações há a presença de picos de redução bem definidos e reproduzíveis. Isso sugere que na presença da matriz de tomate juntamente com a solução do eletrólito de suporte algumas substâncias respondam de maneira quantitativa à medida eletroquímica, o qual impossibilita o desenvolvimento do método para a

análise da TDF neste intervalo de potencial especificamente. Diferentemente do gráfico da Figura 106, quando se analisa a matriz de pimentão verifica-se que a linha de base do “branco” permanece quase constante e, após adição da TDF, os picos ficam bastante evidentes, definidos e reproduzíveis (Figura 107).

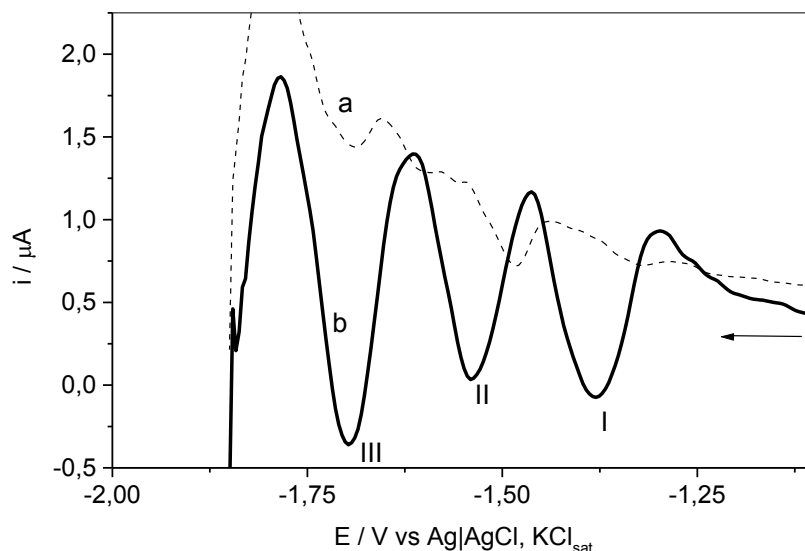


Figura 107. Voltamogramas em matriz de pimentão na (a) ausência e na (b) presença de TDF $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ com eletrodo de carbono vítreo; eletrólito de suporte: DMF/MeOH/NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v).

4.6.1 Análise de TDF em eletrólito de suporte contendo MeOH, DMF e NaOH

Primeiramente, foi testada para a análise de TDF na presença de matriz de pimentão verde a solução de eletrólito de suporte composta por DMF, MeOH e NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ 40:30:30 (% v/v). A faixa de linearidade avaliada foi a mesma em relação aos testes na ausência de matriz (ou seja, de $3,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$). Pode-se observar na Figura 108, que os voltamogramas para a análise de TDF nas condições descritas anteriormente, apresentam um deslocamento do potencial de pico de $-1,35 \text{ V vs. Ag|AgCl, KCl}_{\text{sat}}$ para aproximadamente $-1,70 \text{ V vs. Ag|AgCl, KCl}_{\text{sat}}$ e também, observou-se uma diminuição do ruído na corrente medida nos voltamogramas em relação a análise na ausência de matriz.

A curva analítica na presença de matriz apresentou resultados bastante semelhantes aos da análise sem pimentão verde. A Figura 109 representa a relação entre as intensidades de correntes de pico e as concentrações de TDF para análise na presença de matriz. A equação da reta da curva analítica foi dada por $I_p (\mu A) = 0,108 + 0,239 [TDF] (\mu mol L^{-1})$ com $R^2 = 0,999$. Uma análise comparativa mostra uma diferença de pouco mais de 26 % entre a inclinação das duas curvas analíticas obtidas, indicando uma sensibilidade analítica maior do método para análise de TDF na presença da matriz.

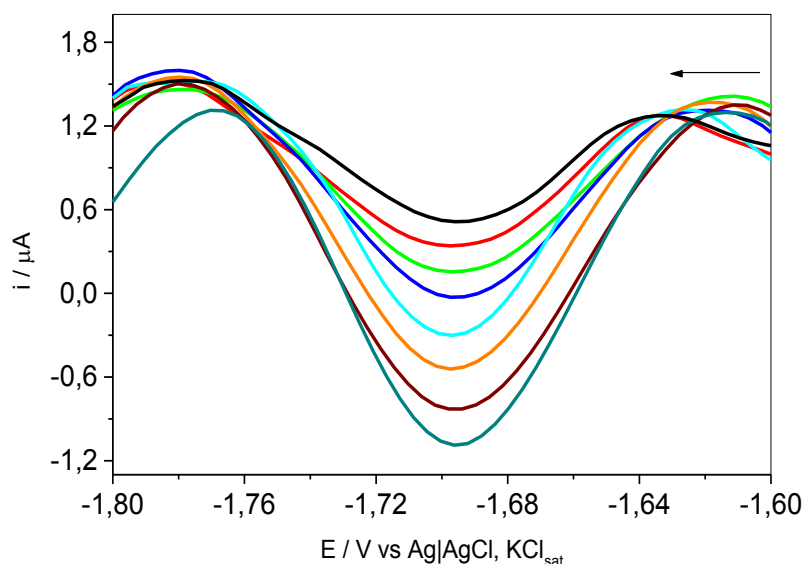


Figura 108. DPV de TDF na presença de matriz de pimentão em diferentes concentrações (—) 3,0; (—) 4,0; (—) 5,0; (—) 6,0; (—); 7,0 (—) 8,0; (—) 9,0 e (—) 10 $\mu mol L^{-1}$ com eletrodo de carbono vítreo; eletrólito de suporte: DMF/MeOH/NaOH 0,25 mol L^{-1} 40:30:30 (% v/v)

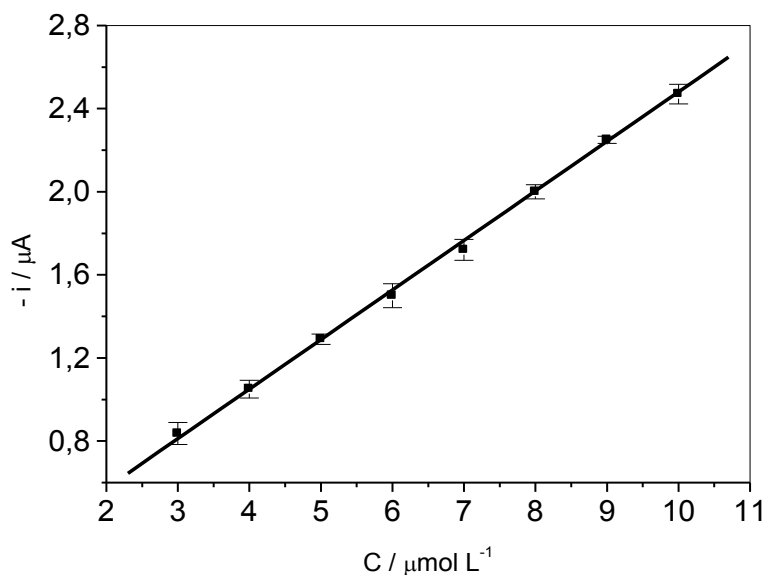


Figura 109. Curva analítica de TDF em matriz de pimentão com eletrodo de carbono vítreo; eletrólito de suporte: DMF/MeOH/NaOH 0,25 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v)

4.6.2 Análise de TDF em eletrólito de suporte contendo MeOH e NaOH

Foi avaliada ainda, a viabilidade da análise de TDF sem a presença de DMF na composição do eletrólito de suporte, devido às baixas concentrações do analito em solução. A análise foi feita no mesmo intervalo de concentração de TDF dos testes anteriores (de 3,0 a 10,0 μmol L⁻¹) em uma solução de eletrólito de suporte contendo MeOH/NaOH 0,25 mol L⁻¹ 60:40 (% v/v) e não apresentou nenhuma limitação em relação aos demais métodos. A Figura 110 mostra os voltamogramas para análise de TDF em diferentes concentrações para o primeiro pico catódico de redução do composto. Foi observado que os picos apresentaram boa definição e um deslocamento do potencial de pico, para aproximadamente em -1,41 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat.}, portanto menos acentuado do que o deslocamento do pico I da TDF na presença de matriz de pimentão e em solução contendo DMF.

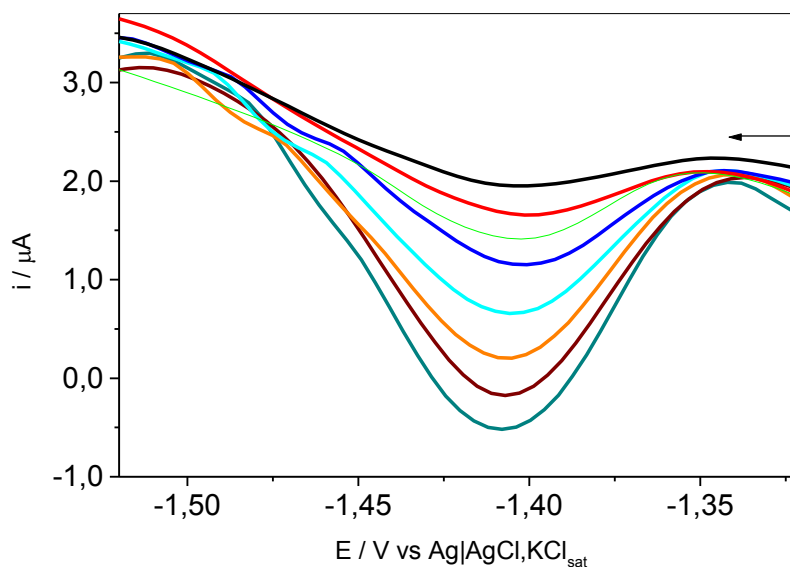


Figura 110. DPV de TDF na presença de matriz de pimentão em diferentes concentrações (—) 3,0; (—) 4,0; (—) 5,0; (—) 6,0; (—) 7,0 (—) 8,0; (—) 9,0 e (—) 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ com eletrodo de carbono vítreo; eletrólito de suporte: MeOH/NaOH 0,25 mol L^{-1} 60:40 (% v/v)

O comportamento da intensidade da corrente de pico em função da concentração de TDF, mostrado na Figura 111, é descrito pela equação de reta $I_p (\mu\text{A}) = -0,108 + 0,308 [\text{TDF}] (\mu\text{mol L}^{-1})$ com linearidade dada por $R^2 = 0,998$.

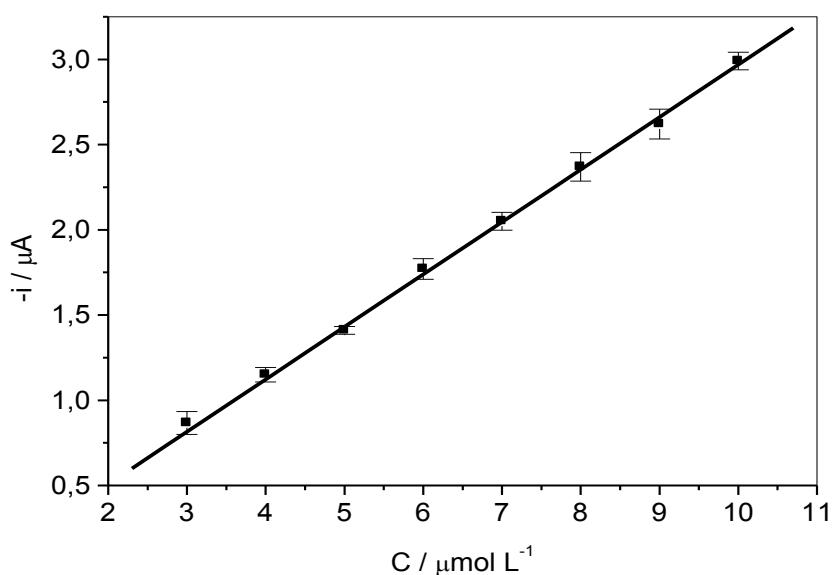


Figura 111. Curva analítica de TDF em matriz de pimentão com eletrodo de carbono vítreo; eletrólito de suporte: MeOH/NaOH 0,25 mol L^{-1} 60:40 (% v/v)

Na Tabela 11 apresenta alguns dados das três curvas analíticas obtidas, junto com seus respectivos valores de LD e LQ. As três curvas analíticas possuem boa linearidade dentro do intervalo de análise, com inclinações bastante próximas. A curva analítica obtida da análise de TDF em matriz de pimentão verde em solução contendo DMF, metanol e NaOH, mesmo apresentado uma inclinação mais acentuada que a curva I, não possui valores de LD e LQ mais baixos, devido ao alto desvio das leituras de corrente da “solução controle” no potencial do pico analisado. A curva analítica construída para a análise de TDF sem a utilização de DMF apresentou maior inclinação e isso se refletiu na maior sensibilidade, que pode ser observada pelos valores mais baixos dos limites de detecção e de quantificação. Aparentemente, estes resultados satisfatórios obtidos para esta última curva analítica se devem à diminuição da resistividade do meio, gerada pela eliminação da DMF da solução de eletrólito de suporte.

A última linha da Tabela 11 mostra os valores de LQ em miligramas do analito por quilograma de amostra utilizada. Observa-se que o LQ da curva analítica III está abaixo da $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$, que é o LMR determinado pela ANVISA para a TDF em pimentão verde. Conclui-se, a partir disso, que o método pode ser utilizado, nestas condições, para análise de TDF em amostras reais de pimentão verde.

Tabela 11. Regressão linear das curvas analíticas para determinação quantitativa de Tetradifona usando DPV

Parâmetros	Curva analítica*	Curva analítica**	Curva analítica***
Faixa linear / $\mu\text{mol L}^{-1}$	3,00 – 10,0	3,00 – 10,0	3,00 – 10,0
Coef. de correlação (R^2)	0,999	0,999	0,998
Inclinação	$0,189 \pm 0,0018$	$0,239 \pm 0,0027$	$0,308 \pm 0,0055$
Coefficiente linear	$-0,419 \pm 0,015$	$0,108 \pm 0,0203$	$-0,108 \pm 0,0329$
L.D. / $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,756	0,831	0,607
L.Q. / $\mu\text{mol L}^{-1}$	2,55	2,77	2,02
L.Q. / mg Kg^{-1}	1,23	1,13	0,898

Portanto, as condições experimentais da curva analítica sem DMF na composição do eletrólito de suporte foram utilizadas em testes de repetibilidade, precisão intermediária e recuperação do analito na presença de matriz por apresentar uma maior sensibilidade para a análise da TDF.

4.7. Repetibilidade e precisão intermediária

Os ensaios de repetibilidade e precisão intermediária foram realizados com cinco diferentes amostras de pimentão adquiridas em diferentes estabelecimentos comerciais do município de Viçosa-MG. Testes voltamétricos preliminares mostraram que em nenhuma das cinco amostras se encontravam traços de contaminação por TDF.

Nas avaliações de repetibilidade e precisão intermediária foram utilizadas soluções de TDF $7,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ em eletrólito de suporte contendo MeOH e NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ 60:40 (% v/v). Nas Tabelas 12 e 13 encontram-se os valores médios das correntes de pico, o desvio absoluto e RSD obtidos para os testes de repetibilidade e de precisão intermediária nas cinco amostras de pimentão verde.

Foram observados valores de RSD menores que 7% entre as 10 medidas de uma mesma solução de TDF $7,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ para todas as cinco amostras de pimentão verde, como visto na Tabela 12. Já os testes de precisão intermediária apresentaram valores de RSD menores que 6% em 10 análises feitas de diferentes soluções preparadas em uma mesma concentração de TDF (Tabela 13). Estes resultados mostram que o método apresentou bastante robustez, não sendo observado grande desvio nas respostas instrumentais.

Tabela 12. Análise de repetibilidade do método para soluções de TDF 7,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em diferentes amostras de pimentão verde. Eletrólito de suporte: MeOH/NaOH 0,25 mol L^{-1} 60:40 (% v/v)

Amostra	$I_{\text{média}}^* / \mu\text{A}$	Desvio n=10 / μA	RSD(%)
A	2,025	$8,370 \times 10^{-8}$	4,13
B	2,061	$1,208 \times 10^{-7}$	5,86
C	1,996	$1,021 \times 10^{-7}$	5,12
D	1,330	$8,122 \times 10^{-8}$	6,11
E	2,224	$1,090 \times 10^{-7}$	4,90

* n = 10 repetições

Tabela 13. Análise da precisão intermediária e porcentagem de recuperação aparente do método para soluções de TDF 7,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em diferentes amostras de pimentão verde; eletrólito de suporte: MeOH/NaOH 0,25 mol L^{-1} 60:40 (% v/v)

Amostra	$I_{\text{média}}^* (\mu\text{A})$	Desvio	RSD(%)
A	2,101	$1,087 \times 10^{-7}$	5,18
B	2,063	$8,972 \times 10^{-8}$	4,26
C	2,018	$1,198 \times 10^{-7}$	5,94
D	1,341	$7,224 \times 10^{-8}$	5,38
E	2,224	$9,472 \times 10^{-8}$	4,27

* n = 10 repetições

4.8. Ensaios de recuperação aparente

Uma análise prévia de todas as amostras comerciais de pimentão verde adquiridas revelou que nenhuma delas se encontrava contaminada pela TDF. Após esta observação foi feita a contaminação intencional das amostras com o objetivo de verificar possíveis influências de efeitos de matriz sobre a análise do agrotóxico.

O método de adição de padrão possibilitou a construção de uma reta relacionando as concentrações do analito após quatro adições de padrão de TDF com a intensidade de corrente de pico obtida na DPV após cada uma das adições a fim de se estimar a recuperação aparente para uma concentração adicionada da TDF de 3,47 $\mu\text{mol L}^{-1}$. As Figuras 112, 114, 116, 118 e 120 mostram os voltamogramas obtidos na DPV para a solução inicial de TDF e para a adição de 4 alíquotas de 100 μL de padrão de TDF nas

amostras de pimentão verde A, B, C, D e E, respectivamente. Em nenhum dos voltamogramas foi observado deslocamento do potencial de pico em aproximadamente $-1,39$ V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat} . As Figuras 113, 115, 117, 119 e 121 mostram as curvas de adição de padrão construídas a partir da intensidade de corrente de pico registrada em função de cada uma das adições do padrão de TDF na presença de cada uma das cinco amostras de pimentão verde. O intervalo de concentração da TDF nestas análises foi similar ao intervalo de linearidade das curvas analíticas construídas anteriormente. Todas as curvas construídas pela relação entre i_p e a concentração de TDF nesta análise apresentaram boa linearidade entre as resposta obtidas, sendo todos os valores de $R^2 \geq 0,994$.

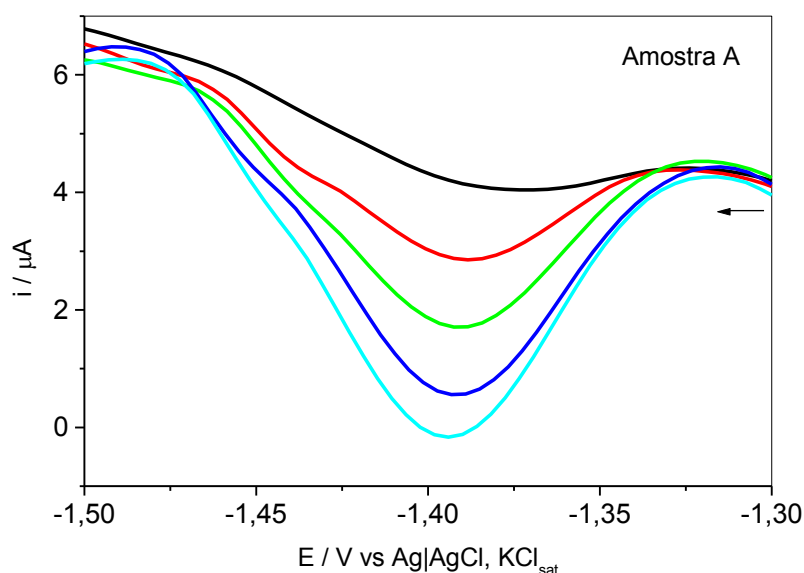


Figura 112. Voltamogramas de (—) TDF $3,47 \mu\text{mol L}^{-1}$ e adições de (—) 100, (—) 200, (—) 300 e (—) 400 μL de TDF $2,18 \cdot 10^{-4} \text{mol L}^{-1}$ em GCE. Eletrólito de suporte: MeOH/NaOH $0,25 \text{mol L}^{-1}$ 60:40 (% v/v)

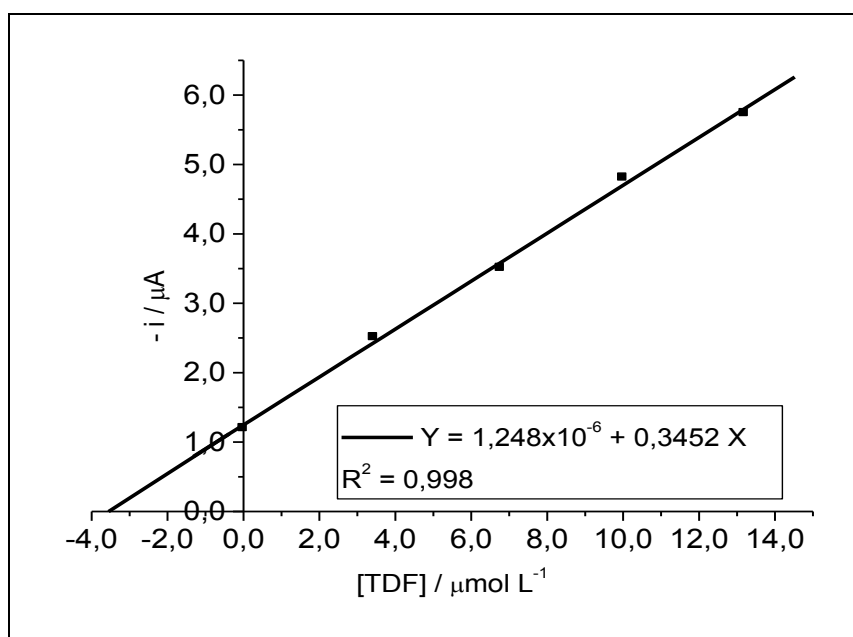


Figura 113. Curva analítica para ensaio de recuperação aparente de TDF $3,47 \mu\text{mol L}^{-1}$ na amostra A

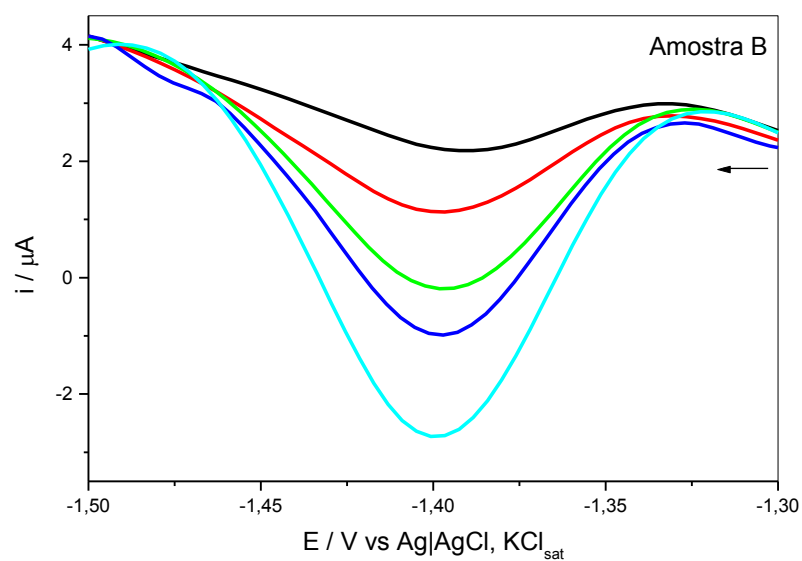


Figura 114. Voltamogramas de (—) TDF $3,47 \mu\text{mol L}^{-1}$ e adições de (—) 100, (—) 200, (—) 300 e (—) 400 μL de TDF $2,18 \cdot 10^{-4} \text{mol L}^{-1}$ em GCE. Eletrólito de suporte: MeOH/NaOH $0,25 \text{mol L}^{-1}$ 60:40% (% v/v)

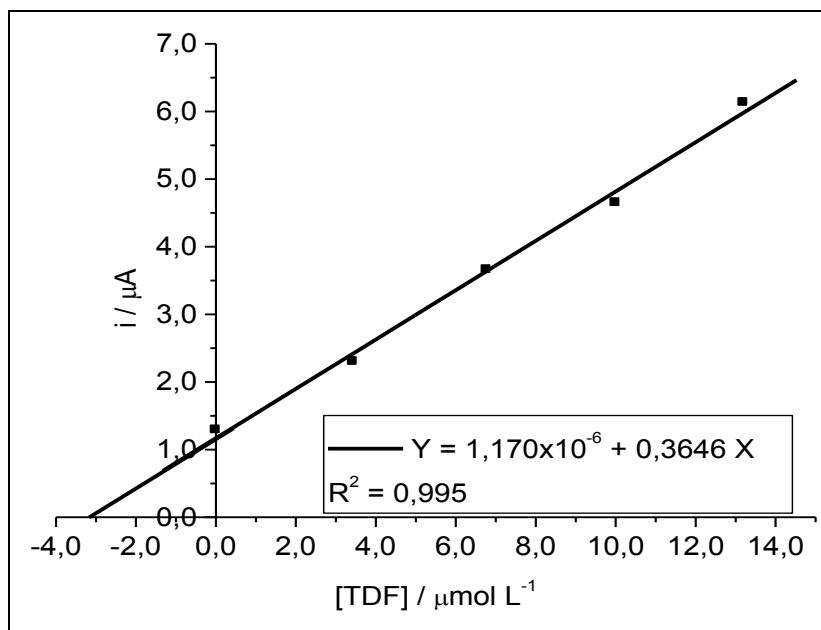


Figura 115. Curva analítica para ensaio de recuperação aparente de TDF $3,47 \mu\text{mol L}^{-1}$ na amostra B

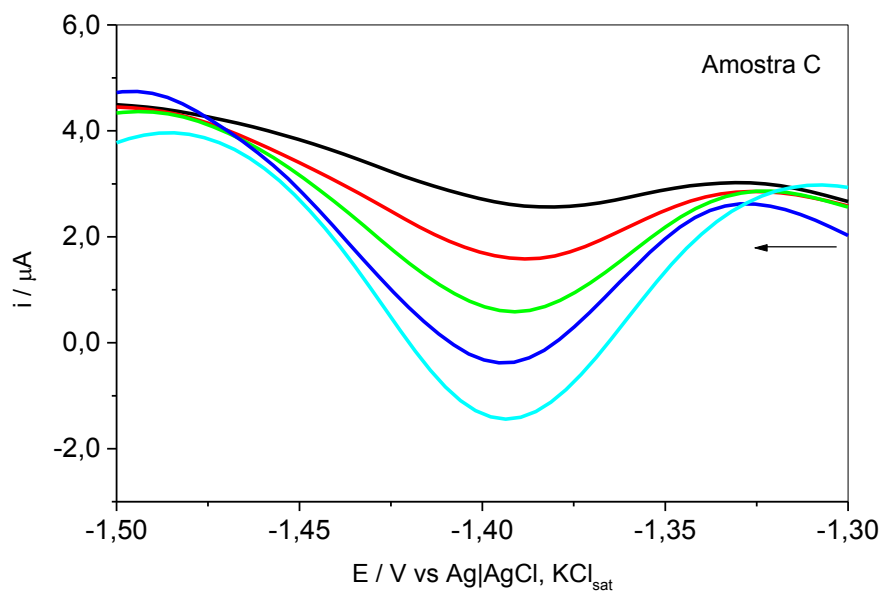


Figura 116. Voltamogramas de (—) TDF $3,47 \mu\text{mol L}^{-1}$ e adições de (—) 100, (—) 200, (—) 300 e (—) 400 μL de TDF $2,18 \cdot 10^{-4} \text{mol L}^{-1}$ em GCE. Eletrólito de suporte: MeOH/NaOH $0,25 \text{mol L}^{-1}$ 60:40 (% v/v)

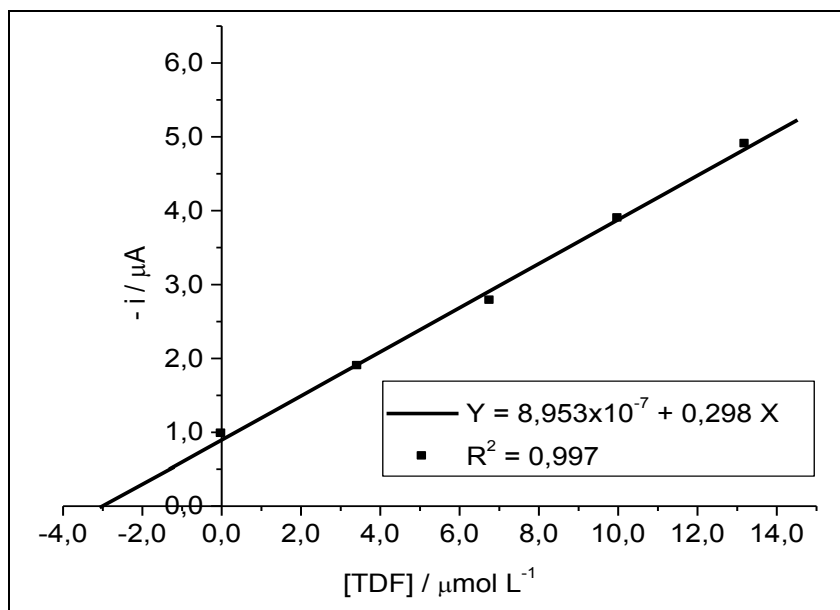


Figura 117. Curva analítica para ensaio de recuperação aparente de TDF $3,47 \mu\text{mol L}^{-1}$ na amostra C

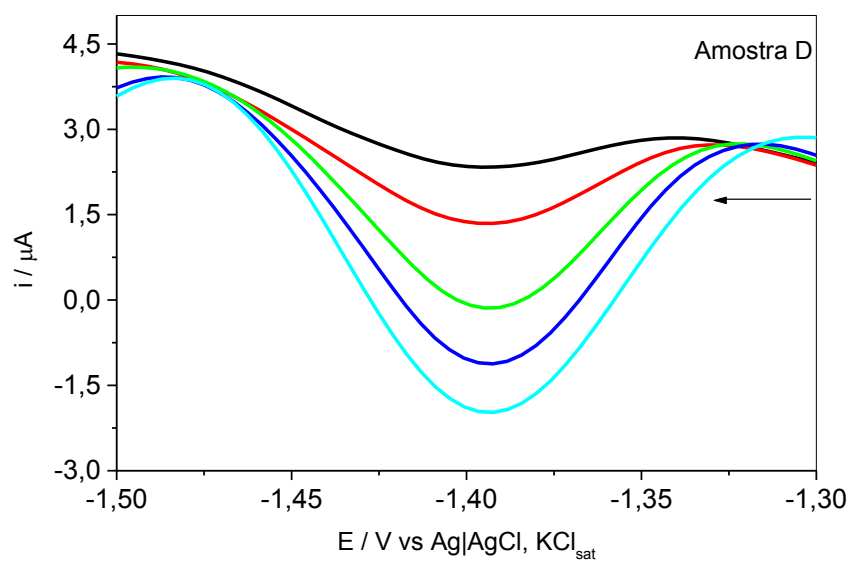


Figura 118. Voltamogramas de (—) TDF $3,47 \mu\text{mol L}^{-1}$ e adições de (—) 100, (—) 200, (—) 300 e (—) 400 μL de TDF $2,18 \cdot 10^{-4} \text{mol L}^{-1}$ em GCE. Eletrólito de suporte: MeOH/NaOH $0,25 \text{mol L}^{-1}$ 60:40 (% v/v)

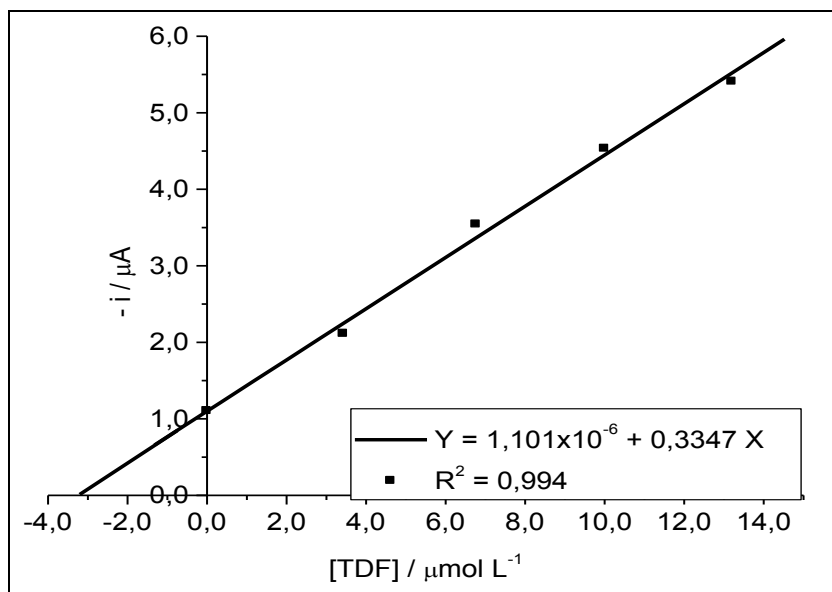


Figura 119. Curva analítica para ensaio de recuperação aparente de TDF $3,47 \mu\text{mol L}^{-1}$ na amostra D

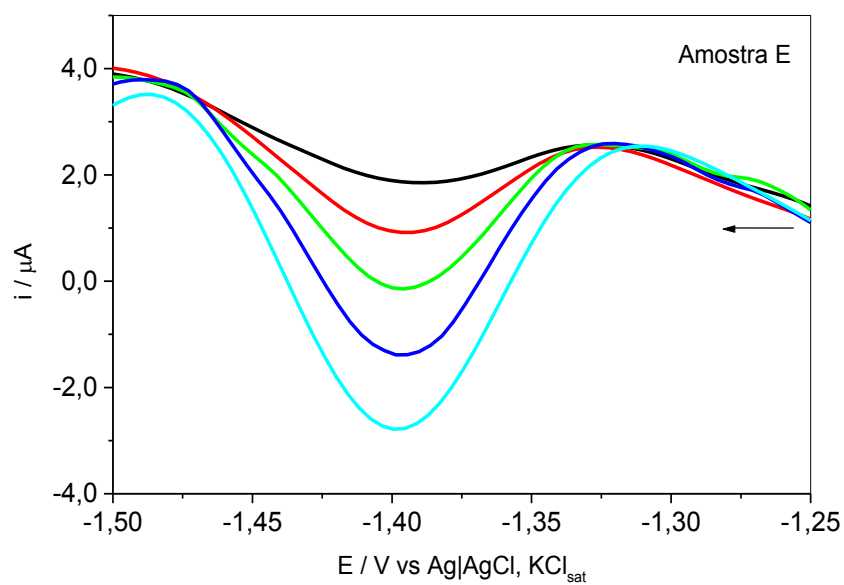


Figura 120. Voltamogramas de (—) TDF $3,47 \mu\text{mol L}^{-1}$ e adições de (—) 100, (—) 200, (—) 300 e (—) 400 μL de TDF $2,18 \cdot 10^{-4} \text{mol L}^{-1}$ em GCE. Eletrólito de suporte: MeOH/NaOH $0,25 \text{mol L}^{-1}$ 60:40% (% v/v)

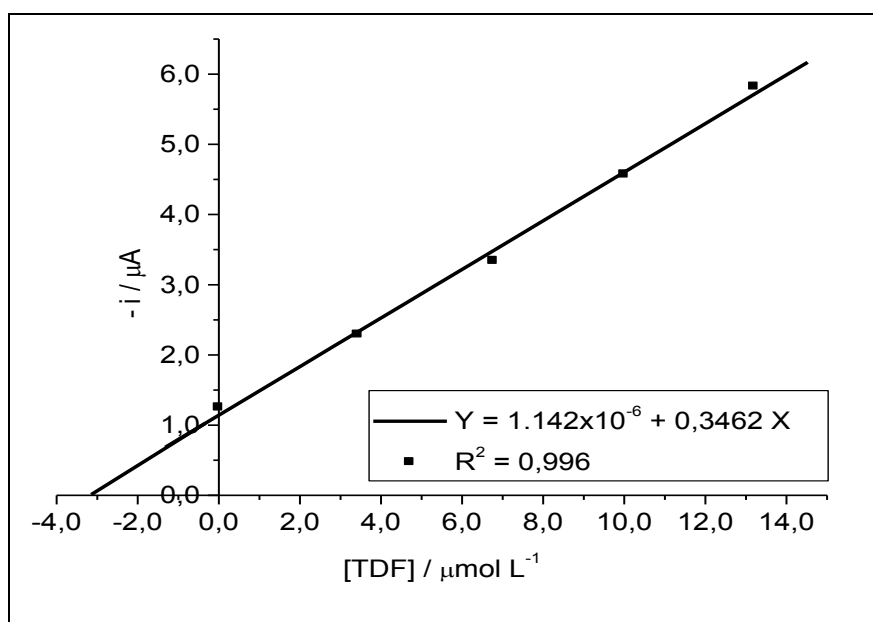


Figura 121. Curva analítica para ensaio de recuperação aparente de TDF $3,47 \mu\text{mol L}^{-1}$ na amostra E

As concentrações recuperadas e as porcentagens de recuperação aparentes mostradas na Tabela 14, foram calculadas com o auxílio da equação 6, que relaciona os valores do coeficiente angular e linear de cada uma das retas obtidas, levando também em consideração o volume da solução amostra inicial e o volume das alíquotas adicionadas à solução inicial. Os resultados mostram uma boa exatidão do método, sendo todas as porcentagens de recuperação obtidas entre 91 e 109%, com desvio padrão relativo máximo de 6,90% para a amostra A, que é um valor aceitável para análise de resíduos de agrotóxicos (THIER & ZEUMER, 1987).

Tabela 14. Resultados de ensaio de recuperação para adição de quatro alíquotas de TDF $2,81 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes amostras de pimentão verde. Eletrólito de suporte (8,0 mL): MeOH/NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ 60:40 (% v/v)

Amostra	Conc. adicionada ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Conc. encontrada ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	RSD (%)	Recuperação (%)
A	3,47	3,79	6,90	109
B	3,47	3,37	3,70	97,1
C	3,47	3,15	5,74	91,0
D	3,47	3,45	4,10	99,5
E	3,47	3,46	3,35	99,8

4.9. Análise de interferentes

Foi analisado também o efeito da adição de ácido cítrico, ácido ascórbico e fósforo (como fosfato), que são possíveis interferentes da matriz de pimentão verde, sobre a resposta voltamétrica da TDF no desenvolvimento do método.

Para essa análise foi preparada 10,00 mL de uma solução de TDF $7,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução de eletrólito de suporte composto por MeOH e NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ 60:40 (% v/v). A intensidade de corrente de pico para essa concentração foi obtida e em seguida foram feitas três adições de 100 μL do interferente a uma concentração de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, resultando em uma concentração final de $2,91 \text{ mmol L}^{-1}$ (aproximadamente 400 vezes maior que a concentração da TDF em solução). A cada adição foi medida novamente a intensidade da corrente de pico e este valor foi comparado com a intensidade da corrente de pico sem adição do interferente.

Na Tabela 15 encontram-se os resultados para a variação percentual do valor da intensidade da corrente de pico (Δi_p) em relação à intensidade de corrente de pico inicial, após a adição de cada um dos possíveis interferentes. Os menores valores de Δi foram encontrados para a adição de fósforo ao sistema. Adicionalmente, observa-se nos resultados que nenhum dos interferentes, mesmo após a adição da terceira alíquota, causa uma variação maior do que 4,3% na intensidade da corrente de pico para o processo de redução da TDF. Além disso, todas as variações nos valores de intensidade de corrente de pico parecem não ter relação direta com o aumento da concentração do interferente adicionado.

Tabela 15. Resposta voltamétrica da TDF $7,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ após 3 adições de 100 μL de interferentes a $0,100 \text{ mol L}^{-1}$. Eletrólito de suporte: MeOH/NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ 60:40 (% v/v)

Interferente	Δi 1ª adição / %	RSD / %	Δi 2ª adição / %	RSD / %	Δi 3ª adição / %	RSD / %
Ácido cítrico	-1,6	3,94	- 3,0	3,47	+ 2,9	4,37
Ácido ascórbico	-0,9	6,21	- 1,8	6,55	- 4,2	6,23
Fosfato	+0,8	2,37	- 1,3	3,09	- 0,4	2,98

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, uma metodologia eletroanalítica para eletrodo de carbono vítreo não-modificado foi desenvolvida com sucesso para a análise de tetradifona em solução de DMF/metanol/NaOH 0,25 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v) ou metanol/NaOH 0,25 mol L⁻¹ 60:40 (% v/v) como eletrólito de suporte, apresentando boa sensibilidade e repetibilidade.

A superfície de carbono do GCE se mostrou altamente sensível à redução da tetradifona, caracterizada pela presença de cinco correntes de pico catódicas irreversíveis, provavelmente devido à clivagem de quatro ligações aromáticas carbono-cloro e à redução do grupo sulfona. A redução da TDF ocorre através de um processo de transferência de massa por difusão, seguido provavelmente de uma reação química envolvendo o produto da redução de TDF e o eletrólito de suporte.

Embora sua caracterização apresente cinco picos catódicos, somente um dos picos em cerca de -1,34 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat.} apresentou sensibilidade e repetibilidade suficientes para análise do composto. E após a otimização univariada das técnicas de DPV e SWV, a primeira se mostrou mais sensível para quantificação do composto.

Uma boa relação de linearidade entre as concentrações da tetradifona e a resposta da intensidade de corrente de pico foi obtida num mesmo intervalo de concentração de 3,0 a 10 μmol L⁻¹ para três diferentes condições de dispersão do analito. Analisando estudos feitos nas três condições para quantificação de TDF, pôde-se concluir que a DMF é dispensável na solução do eletrólito de suporte quando se trabalha em baixas concentrações do agrotóxico, além disso, a sensibilidade do método sem a utilização de DMF foi maior, provavelmente devido ao caráter bastante resistivo deste solvente. Este método pode ser utilizado para a determinação voltamétrica do analito tanto na ausência quanto na presença de matriz vegetal de pimentão em concentrações próximas a 2,02 μmol L⁻¹ com boa precisão observada em avaliações de repetibilidade e precisão intermediária.

O eletrodo não modificado foi usado também para a determinação de tetradifona em amostras de pimentão verde e, embora, seja comumente

utilizado no cultivo deste vegetal, especificamente para cinco amostras de pimentão do município de Viçosa-MG, não foi encontrado nenhum traço do agrotóxico.

Além disso, os resultados obtidos na análise de amostras de pimentão “fortificadas” com TDF e a análise de possíveis interferentes demonstraram o alto potencial de aplicabilidade desta metodologia eletroanalítica para análise em amostras reais com boa exatidão.

O método proposto oferece as vantagens de ser preciso, bastante sensível e rápido, valendo ainda mencionar a simplicidade dos reagentes e aparelhos utilizados no procedimento.

6 PROPOSTAS FUTURAS

Considerando-se os resultados obtidos neste trabalho e a constante necessidade do desenvolvimento de metodologias de análise cada vez mais robustas e sensíveis observam-se ainda outras possibilidades para a análise eletroquímica da tetradifona. Dessa maneira, a metodologia pode ser aprimorada com a utilização de eletrodos modificados ou ainda, outros eletrodos usuais para viabilizar a sua utilização em outras matrizes vegetais e ainda, melhorar a sua sensibilidade, com o objetivo de aproximá-la dos resultados obtidos em análises por cromatografia gasosa.

Com o objetivo de aprimorar a análise da TDF, foram realizados testes preliminares utilizando-se um eletrodo de ouro em solução de eletrólito de suporte composto por DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v). A Figura 122 mostra a DPV para uma solução de TDF 2,0 mmol L⁻¹ na mesma faixa de potencial onde são obtidos os primeiros picos catódicos para redução do composto em GCE. Observa-se em aproximadamente -1,42 V vs. Ag|AgCl, KCl_{sat} um pico catódico (pico I) bem definido e com intensidade de corrente cerca de 4 vezes maior do que qualquer um dos cinco picos catódicos de redução da TDF em GCE. Embora ainda sejam necessários alguns estudos para o seu desenvolvimento, o método apresenta resultados aparentemente promissores quanto à sua sensibilidade para a análise da TDF.

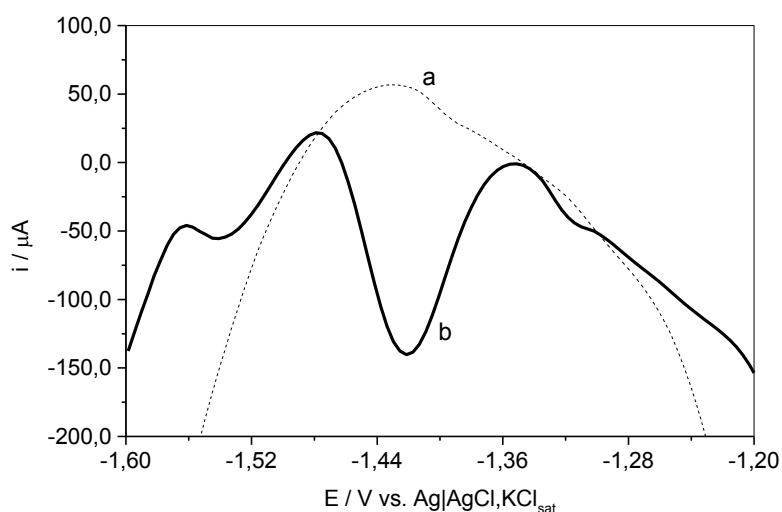


Figura 122. DPV em eletrodo de ouro na ausência (a) e na presença (b) de TDF 2,0 mmol L⁻¹ em solução de DMF/MeOH/NaOH 0,30 mol L⁻¹ 40:30:30 (% v/v)

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, J. A. S.; Barreto, P. M.; Clarck, R. B.; Jun, J. S. D. **Nature**, 231, p. 175-176, 1971.

ANDEF. Agência Nacional de Defesa Vegetal. Disponível em: <http://www.andef.com.br>. Acesso em: 20 setembro 2011.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária; Resolução RE nº 899, de 29/05/2003.

ANVISA. Boletim Informativo ANVISA, 2010, 60, 4. Disponível em: www.anvisa.gov.br Acesso em: dezembro 2011.

ANVISA. Índice monográfico da tetradifona. Disponível em: www.anvisa.gov.br Acesso em: maio 2010.

ANVISA. Relatório de atividades do PARA. Disponível em: www.anvisa.gov.br Acesso em: dezembro 2011.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and applications**. 2. ed.: Wiley, 2004. p. 236.

BELAND, F. A.; Farwell, S. O.; Callis, P. R.; Geer, R. D. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 78, 145, 1977.

BOKROS, J. C. **Carbon**, 15, p. 355, 1977. HOLLAND, P. T. **Pure Applied Chemistry**, 62, p. 1167, 1996.

BOLANOS, P. P.; Moreno, J. L. F.; Shtereva, D. D.; Frenich, A. G.; Vidal, J. L. M. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, 21, nº 14, p. 2282-2294, 2007.

BRASIL. São Paulo volta a participar do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos. **Governo Federal**. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/noticias/arquivos/2012/02/09/sao-paulo-volta-a-participar-do-programa-de-analise-de-residuos-de-agrotoxicos>. Acesso em: 15 fev. 2012.

BRITO, N. M.; Navickiene, S.; Polese, L.; Jardim, E. F. G.; Abakerli, R. B.; Ribeiro, M. L. **Journal of Chromatography A**, 957, p. 201–209, 2002.

BURNS, D. T.; Danzer, K.; Townshed, A., **Recommendations for the use of the term “recovery” in analytical procedures**, IUPAC, 2001.

CELII, F. G.; BUTLER, J. E. **Annual Review of Physical Chemistry**, 42, p. 643, 1991.

CHU, Xiao-Gang; Hu, Xiao-Zhong; Yao, Hui-Yuan. **Journal of Chromatography A**, 1063(1-2), p. 201-210, 2005.

- CODOGNOTO, L.; Zuin, V. G.; De Souza, D.; Yariwake, J. H.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A. **Microchemical Journal**, 77, p. 177, 2004.
- CUADROS-RODRÍGUEZ, L.; Gámiz-Gracia, L.; Almansa-López, E. M.; Bosque-Sendra, J. M.; **Trends in Analytical Chemistry**, 20, p. 620, 2001. JONATAN, T. **Introduction of environmental studies**. 3. Ed. New York: Saunders College, 1989. 340 p.
- DE BARROS, R. C. M.; Ribeiro, M. C.; An-Sumodjo, P. T.; Julião, M. S. S.; Serrano, S. H. P.; **Química Nova**, 28, No. 2, p. 317-325, 2005.
- DECLEMENTS, R.; Hirsche, B. L.; Granger, M. C.; Xu, J.; Swain, G. M.; **J. Electrochemical Society**, 143, 150, 1996.
- DE SOUZA, D.; Codognoto, L.; Malagutti, A. R.; Toledo, R. A.; Pedrosa, V. A.; Oliveira, R. T. S.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A.; Machado, S. A. S. **Química Nova**, 27, p. 790, 2004.
- DE SOUZA, D.; Machado, S. A. S.; e Avaca L. A.; **Química Nova**, 26, nº 1, p. 81-89, 2003.
- EHC. **Environmetal Health Criteria nº 67**. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc67.htm>>. Acesso em: maio 2010.
- FAOSTAT. **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. Disponível em: <http://faostat.fao.org/site/424/DesktopDefault.aspx?PageID=424#ancor>. Acesso em: maio 2011.
- FARWELL, S. O.; Beland, F. A.; Geer, R. D. **Analytical Chemistry**, 47, 895, 1975.
- FERNANDEZ-ALBA, A. R.; Valverde, A.; Agüera, A.; Contreras, M. **Journal of Chromatography A**, 686, p. 263-274, 1994.
- FERREIRA, N. G.; Silva, L. L. G.; Corat, E. J. **Diamond and Related Materials**, 11, 657, 2002.
- FUJIMORI, N.; Imai, T.; Doi, A.; **Vacuum**, 36, p. 99, 1986.
- FUKUI, K.; Morokuma, K.; Kato, H.; Yonezawa, T. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 36, 47, 1963.
- GACH, P. C.; Karty, J. A.; Peters, D. G. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 612, 22, 2008.
- GIUOCHON, G. A.; BEAVER, L. A. **Anal. Chim. Acta**, 524, nº 1.
- GREEN, J. M. **Analytical Chemistry**, 68, A305, 1996.
- GWIAZDA, Z.; KOTARSKI, A. **Pr. Inst. Przem. Org**, 2, nº 63, 1970.

ICH. International Conference on Harmonisation (ICH); **Validation of Analytical Procedures: Methodology, Q2B**, 1995.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial; **Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia**, 2^a ed., 2000.

IPCSa. **International Programme on Chemical Safety nº 11**. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg011.htm>>. Acesso em: setembro 2011.

IPCSb. **International Programme on Chemical Safety**. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0747.htm>>. Acesso em: dezembro 2011.

IUPAC. International Union of Pure Applied Chemistry, **Spectrochimica Acta**, 33B, 241, 1978.

KOUNAVES, S. P. Voltammetric techniques. In: SETTLE, F. A. (Ed.). **Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry**. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1997. p. 719-720.

KRAFT, A. **International Journal of Electrochemical Science**, 2, p. 355 – 385, 2007.

LAVIRON, J. E. **Electroanalytical Chemistry**, 101, 19, 1979.

LAWLESS, J. G.; HAWLEY, M. D. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 21, 365, 1969.

LU, D.; Qiu, X.; Feng, C.; Jin, Y.; Lin, Y.; Xiong, L.; Wen, Y.; Wang, D.; Wang, G. **Journal of Chromatography B**, 895-896, p. 17– 24, 2012.

LÜTHJE, K.; Hyötyläinen, T.; Rautiainen-Rämä, M.; Riekkola, M. L. **Analyst**, 130, nº 1, p. 52, 2005.

MASSAROPPI, M. R. C.; MACHADO, S. A. S. **Journal of Brazilian Chemical Society**, 14, p. 113, 2003.

MEZCUA, M.; Martinez-Uroz, Maria, A.; Wylie, Philip L.; Fernandez-Alba, A. R. **Journal of AOAC International**, 92(6), p.1790-1806, 2009.

MILLER, L. L.; RIEKENA, E. **Journal of Organic Chemistry**, 34, 3359, 1969.

MOHAMMAD, M.; Hajdu, J.; Kosower, E. M. **Journal of American Chemical Society**, 93, 1792, 1971.

MOCÁK, J.; Bond, A.M.; Mitchell, S., Scollary, G. **Pure and Applied Chemistry** 69, 297–328, 1997.

NADJO, L.; SAY, J. M. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 30, 41, 1971.

NGUYEN, T. D.; Yun, M. Y.; Lee, G.-H. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 57, N° 21, 2009.

NICHOLSON, R. S.; Shain, I. **Analytical Chemistry**, 36, p. 706, 1964.

OSKAN, S. A.; USLU, B. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 372, 582, 2002.

PARK, J.-Y.; Choi, J.-H.; Abd El-Aty, A.M.; Kim, B. M.; Oh, J.-H.; Do, J.-A.; Kwon, K. S.; Shim, K.-H.; Choi, O.-J.; Shin, S. C.; Shim, J.-H. **Food Chemistry**, 128, p. 241–253, 2011.

POFERL, D. J.; Gardner, N. C.; Angus, J. C. **Journal Applied Physics**, 44, 1428, 1973.

RINALDI, M. M.; Sandri, D.; Ribeiro, M. O.; AMARAL, A. G. **Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas**, 28(3): 558-563, 2008.

VAN DER LINDEN, W. E.; DIEKER, J. W. **Analytica Chimica Acta**, 119, n° 24, 1980.

REVISTA FARM CHEMICALS INTERNATIONAL. Disponível em: <<http://www.farmchemicalsinternational.com/cropprotection/cpd/?op=cpdproductdetail&pid=385520>> Acesso em: dezembro 2011.

RICHARDSON, M. **Water Science and Technology**, 37, n° 19, 1998.

RIPP, E. B.; ZUMAN, P. **Journal Agricultural Food Chemistry**, 40, p.2016, 1992.

RUIZ-GIL, L.; Romero-Gonzalez, R.; Frenich, A. G.; Vidal, J. L. M. **Journal of Separation Science**, 31(1), p. 151-161, 2008.

SHABIR, G. A. **Journal of Chromatography A**, 987, 57, 2003.

SINDAG. **Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola**. Disponível em: <http://www.sindag.com.br>. Acesso em: dezembro 2011.

SKOOG, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. “**Fundamental of Analytical Chemistry**”, 5 ed., Saunders Golden Sunburst Series: Philadelphia, 1998.

SMULDERS, C. J. G. M.; Bueters, T. J. H.; Van Kleef, R. G. D. M.; Vijverberg, H. P. M. **Toxicology and Applied Pharmacology**, 193, 139, 2003.

SOJO, L. E.; Brocke, A.; Fillion, J.; Price, S. M. **Journal of Chromatography A**, 788, 1–2, p. 141-154, 1997.

STAJNBAHER, D.; ZUPANCIC-KRALJ, L. **Journal of Chromatography A**, 1190, p. 316–326, 2008.

THIER, H. P.; ZEUMER, H. **Manual of pesticide analysis**. New York: Verlag Chemie, p.37-41, 1987.

THOMPSON, M.; Ellison, S. L. R.; Fajgelj, A.; Willetts, P.; Wood, R. **Pure and Applied Chemistry**, 71, 337, 1999.

TSAI, Y. C.; Coles, B. A.; Houte, K.; Foord, J. S.; Marken, F.; Compton, R. G. **Electroanalysis**, 13, 831, 2001.

VAN ROSSUM, B.; A. Martijn; Launer, J. E.; Philips–Duphar, B. V. W. **Journal Association of Official Analytical Chemists**, 64, p. 829, 1981.

VAZ, C. M. P.; Crestana, S.; Machado, S. A. S.; Mazo, L. H.; Massaropi, M. R. C.; Avaca, L. A. **Agrotóxicos: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, 6, p. 55, 1996.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**, VCH Publishers, New York, 1994.

YILMAZ, S.; Uslu, B.; Oscan, S. A. **Talanta**, 54, p. 351, 2001.

ZAVADA, J.; Krupicka, J.; Sicher, J. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, 28, 1664, 1963.