

PRISCILA AZEVEDO LIBERATO

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS SEM *CLEAN-UP* PARA
DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE BOSCALID E QUINCHLORAC EM
ALIMENTOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientador: Leonardo Luiz Okumura

Coorientadora: Astréa Filomena de Souza Silva

**VIÇOSA – MINAS GERAIS
2021**

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade Federal de
Viçosa – Campus Viçosa

T

L695d
2021
Liberato, Priscila Azevedo, 1992-
Desenvolvimento de métodos voltamétricos sem *clean-up*
para determinação de resíduos de Boscalid e Quinchlorac em
alimentos / Priscila Azevedo Liberato. – Viçosa, MG, 2021.
1 tese eletrônica (123 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Leonardo Luiz Okumura.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2021.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2021.268>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Voltametria. 2. Produtos químicos agrícolas. 3. Arroz.
4. Uva. I. Okumura, Leonardo Luiz, 1977-. II. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de
Pós-Graduação em Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 541.37

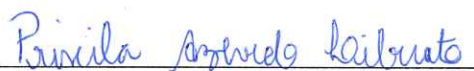
PRISCILA AZEVEDO LIBERATO

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS SEM *CLEAN-UP* PARA
DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE BOSCALID E QUINCHLORAC EM
ALIMENTOS

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 22 de outubro de 2021.

Assentimento:



Priscila Azevedo Liberato
Autora



Leonardo Luiz Okumura
Orientador

*Dedico este trabalho a Deus, minha fonte de
força e à minha família, por todo apoio
compreensão.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me conceder a força necessária para conquistar os meus sonhos.

Aos meus pais Gilmar e Valéria, que nunca mediram esforços para me ajudar a construir esse sonho, que também é nosso. Obrigada por todo carinho, amor, conselhos, por serem o meu porto seguro e por me auxiliarem de tantas maneiras a percorrer mais essa etapa da caminhada e pelas próximas que virão.

Ao meu esposo Fabrício, pelo carinho, amor, por compreender minhas ausências, e por todo apoio desde o início.

Ao meu orientador Prof. Dr. Leonardo Luiz Okumura, obrigada por todo apoio profissional e toda disponibilidade em me atender sempre que foi necessário.

A minha coorientadora, Prof^ª. Dr^ª. Astréa Filomena de Sousa Silva, que me acompanha desde a graduação, obrigada por todo conhecimento transmitido, por toda paciência e por todo ensinamento profissional e pessoal.

Ao Prof. Dr. André Fernando pelos ensinamentos, contribuições nos artigos e em especial por ter me apresentado a Prof^ª. Astréa, ainda no início da minha graduação.

Aos demais professores do Departamento de Química que contribuíram para a minha formação ao longo da minha longa caminhada pela Universidade Federal de Viçosa, desde 2010.

Aos colegas do GEAP de longa data, que ainda mantemos contato, Juliana, Júnior e Herbert e mais recentemente o Guilherme, obrigada pela harmonia, por todo companheirismo, ensinamentos, pelos momentos de descontração e por sempre me ajudarem nos momentos em que precisei.

Por fim, agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa que me foi concedida, aos demais órgãos de fomento e à Universidade Federal de Viçosa que possibilitaram a elaboração e execução deste projeto.

“O Senhor é a minha força [..]”.
Sl. 28.7

RESUMO

LIBERATO, Priscila Azevedo, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2021. **Desenvolvimento de métodos voltamétricos sem *clean-up* para determinação de resíduos de Boscalid e Quinchlorac em alimentos.** Orientador: Leonardo Luiz Okumura. Coordenadora: Astréa Filomena de Souza Silva.

Duas metodologias voltamétricas inéditas foram desenvolvidas para determinação do Boscalid (BSC) e do Quinchlorac (QNC). O fungicida foi determinado nas matrizes de suco de uva roxa integral e em casca, polpa e semente de uva roxa (*Vitis labrusca L.*); o herbicida nas matrizes de arroz sequeiro na forma de semente, casca, polido e integral. Para análise do BSC foi utilizado um eletrodo de pasta de carbono (CPE) sem pré-tratamento da amostra. A caracterização do BSC por Voltametria Cíclica (CV) indicou a presença de um processo catódico irreversível do fungicida a $-1,21$ V vs. (Ag|AgCl, KCl $3,0$ mol L⁻¹) em uma solução de $0,100$ mol L⁻¹ HCl / acetona 70:30 (v/v). Esse comportamento também foi observado por meio da Voltametria de Onda Quadrada (SWV). A influência do pH na redução do BSC foi investigada em tampão Britton-Robinson (BRB) $0,01$ mol L⁻¹ (pH 2,00 -12,00). O método foi aplicado e validado por Voltametria de Pulso Diferencial (DPV). Os limites de detecção (LD) obtidos a partir das curvas de calibração nas diferentes amostras foram: $0,107$ mg L⁻¹ para água deionizada; $0,146$ mg L⁻¹ para suco integral de uva roxa; $0,922$ mg kg⁻¹ para extratos de cascas; $0,818$ mg kg⁻¹ para polpa de uva e $0,691$ mg kg⁻¹ para sementes de uva. Os valores correspondentes do Limite de Quantificação (LQ) para as mesmas amostras foram: $0,358$ mg L⁻¹; $0,486$ mg L⁻¹; $2,87$ mg kg⁻¹; $2,73$ mg kg⁻¹ e $2,51$ mg kg⁻¹, respectivamente. Além disso, as taxas de recuperação para os diferentes níveis de concentração na faixa investigada variaram entre 97,13 e 103,4%. Todos os testes realizados com as amostras não exigiram etapas de extração ou pré-concentração de BSC. Para o estudo do comportamento eletroquímico do QNC foi utilizado eletrodo de trabalho de pasta de carbono (CPE) modificado com líquido iônico. A influência sistemática de cátions e ânions de líquidos iônicos imidazólicos na composição do CPE foi avaliada. A melhor composição do eletrodo foi 65% (m/m) de pó de grafite, 30% (m/m) de óleo mineral e 5,0% (m/m) de líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (C₄min⁺BF₄⁻). O método foi aplicado e validado por Voltametria de Pulso Diferencial com varredura Adsorptiva (DPV-AdsV), utilizando potencial de deposição (E_D) de $-1,43$ V por 30 s em NaOH $0,01$ mol L⁻¹. Os LD obtidos a partir das curvas de calibração foram: $0,032$ mg L⁻¹ para água deionizada; $0,821$ mg kg⁻¹ para arroz polido; $0,903$ mg kg⁻¹ para arroz integral; $0,954$

mg kg⁻¹ para arroz em casca e 0,879 mg kg⁻¹ para semente de arroz. Os valores correspondentes do LQ para as mesmas amostras foram: 0,11 mg L⁻¹; 2,74 mg kg⁻¹; 3,01 mg kg⁻¹; 3,18 mg kg⁻¹ e 2,93 mg kg⁻¹. As porcentagens de recuperação de QNC em amostras de arroz variaram entre 90% e 121%. A simplicidade, rapidez e baixo custo, permite que os métodos propostos sejam usados para obter informações sobre a presença de BSC ou QNC, antes de análises químicas mais detalhadas, que necessitam de análises quantitativas laboriosas.

Palavras-chave: Voltametria. Agrotóxicos. Arroz. Uva.

ABSTRACT

LIBERATO, Priscila Azevedo, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, October, 2021. **Development of voltammetric methods without clean-up for determination of Boscalid and Quinchlorac residues in food samples.** Adviser: Leonardo Luiz Okumura. Co-adviser: Astréa Filomena de Souza Silva.

Two novel voltammetric methodologies were developed for the determination of Boscalid (BSC) and Quinchlorac (QNC). The fungicide was determined in the matrices of whole purple grape juice and in the skin, pulp and seed of purple grape (*Vitis labrusca L.*); the herbicide in upland rice matrices in the form of seed, husk, polished and whole. For BSC analysis, carbon paste electrode (CPE) was used without sample pre-treatment. Characterization by Cyclic Voltammetry (CV) indicated the presence of an irreversible cathodic process of fungicide at -1.21 V vs. (Ag|AgCl, KCl 3.0 mol L⁻¹) in a solution of 0.100 mol L⁻¹ HCl/acetone 70:30 (v/v). This behavior was also observed through Square Wave Voltammetry (SWV). The influence of pH on BSC reduction was investigated in Britton-Robinson buffer (BRB) 0.01 mol L⁻¹ (pH 2.00 -12.00). The method was applied and validated by Differential Pulse Voltammetry (DPV) for analysis of whole red grape juice and purple grape (*Vitis labrusca L.*) peel, pulp and seed extracts. The limits of detection (LOD) obtained from the calibration curves in the different samples were: 0.107 mg L⁻¹ for deionized water; 0.146 mg L⁻¹ for whole red grape juice; 0.922 mg kg⁻¹ for bark extracts; 0.818 mg kg⁻¹ for grape pulp and 0.691 mg kg⁻¹ for grape seeds. The corresponding Limit of Quantification (LOQ) values for the same samples were: 0.358 mg L⁻¹; 0.486 mg L⁻¹; 2.87 mg kg⁻¹; 2.73 mg kg⁻¹ and 2.51 mg kg⁻¹, respectively. Furthermore, the recovery rates for the different concentration levels in the investigated range varied between 97.13 and 103.4%. All tests performed with the samples did not require BSC extraction or pre-concentration steps. To study the electrochemical behavior of the QNC, a carbon paste working electrode (CPE) modified with ionic liquid was used. The systematic influence of cations and anions of imidazole ionic liquids on the composition of CPE was evaluated. The best electrode composition was 65% (m/m) of graphite powder, 30% (m/m) of mineral oil and 5.0% (w/w) of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (C₄min⁺BF₄⁻). The method was applied and validated by Differential Pulse Voltammetry with adsorptive scanning (DPV-AdsV), using deposition potential (E_D) of -1.43 V for 30 s in 0.01 mol L⁻¹ NaOH. The matrices analyzed were deionized water and dry rice extracts: polished, whole, in husk and seed. The LD obtained from the calibration curves were: 0.032 mg L⁻¹ for deionized water; 0.821 mg kg⁻¹

for polished rice; 0.903 mg kg⁻¹ for brown rice; 0.954 mg kg⁻¹ for paddy rice and 0.879 mg kg⁻¹ for rice seed. The corresponding LQ values for the same samples were: 0.11 mg L⁻¹; 2.74 mg kg⁻¹; 3.01 mg kg⁻¹; 3.18 mg kg⁻¹ and 2.93 mg kg⁻¹. The percentages of recovery of QNC in rice samples ranged between 90% and 121%. The simplicity, speed, low cost, allow the proposed methods to be used to obtain information about the presence of BSC or QNC, before more detailed chemical analysis, expensive information and laborious quantitative analyses.

Keywords: Voltammetry. Agrochemicals. Rice. Grape.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Fórmulas estruturais do: a) 8-QCA e b) QNC.	23
Figura 1.2 Fórmula estrutural do BSC.	24
Figura 2.1. Gráfico de distribuição de vendas de agrotóxicos por estado brasileiro.	34
Figura 2.2. Fórmula estrutural do Boscalid.	37
Figura 2.3. Estrutura molecular do: Quinchlorac (a), Ácido 8-quinolinocarboxílico (b) e Quinmerac (c).	40
Figura 2.4. Representação do equilíbrio ácido-base do QNC.	40
Figura 2.5. Gráfico de distribuição de espécies para o Quinchlorac.	41
Figura 2.6. Potenciostato/galvanostato Autolab e a célula eletroquímica com arranjo de três eletrodos (a) eletrodo de referência, (b) eletrodo de trabalho e (c) eletrodo auxiliar.	42
Figura 2.7. Sinais de excitação de tensão versus tempos empregados na voltametria.	43
Figura 2.8. Potencial aplicado em função do tempo para varredura em voltametria cíclica... ..	45
Figura 2.9. Resultado típico de experimento por voltametria cíclica (corrente versus potencial).	45
Figura 2.10. a) Forma de aplicação do pulso de potencial em DPV; b) sinal voltamétrico registrado para DPV.	46
Figura 2.11. Intervalos de potencial para três tipos de eletrodos de trabalho em diversos eletrólitos de suporte.	49
Figura 2.12. Representação do CPE.	51

Figura 2.13. Estrutura molecular do líquido iônico $C_{4min}BF_4$	53
Figura 3.1 Estrutura molecular de Boscalid.	68
Figura 3.2. (A) Voltamogramas cíclicos em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ HCl / acetona 70:30 (v/v) na (a) ausência e (b) presença de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de BSC usando CPE, sendo E_{pc} o potencial de pico catódico. (B) Resposta de ciclos sucessivos de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de BSC usando CPE em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ HCl /acetona 70:30 (v/v).	74
Figura 3.3. Efeito do pH no I_{pc} e E_{pc} usando tampão BR em pH 2,00 a 12,00.	76
Figura 3.4. Voltamograma na presença de BSC $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ usando o seguinte eletrólito de suporte na concentração $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ e proporção 70:30 (v /v) com acetona (a) NaOH, (b) tampão BR pH = 2,0 e (c) HCl; (d) Voltamograma na ausência de BSC usando $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ HCl/acetona 70:30 (v/v).	76
Figura 3.5 (A) Voltamogramas em diferentes frequências para BSC $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ HCl / acetona 70:30 (v/v) usando SWV: a) 10 Hz; b) 25 Hz; c) 40 Hz; 50 Hz; 60 Hz; 70 Hz; 80 Hz; 90 Hz; 100 Hz e 120 Hz. Inserido: valores da intensidade I_{pc} em função da raiz quadrada da frequência do pulso potencial ($f^{1/2}$). (B) Intensidade da corrente de pico catódica (I_{pc}) em função da frequência de pulso potencial (f).	79
Figura 3.6. Mecanismo de redução proposto para BSC em meio ácido e possíveis estruturas de deslocalização de elétrons.	81
Figura 3.7. Voltamogramas DPV para diferentes concentrações de BSC em: (A) água desionizada, (B) suco de uva integral; (C) extratos de casca; (D) polpa; (E) semente de uva. Inserção: variação de I_{pc} com concentração de BSC. As concentrações de BSC foram (a) $0,900 \text{ mg L}^{-1}$; (b) $2,67 \text{ mg L}^{-1}$; (c) $4,44 \text{ mg L}^{-1}$; (d) $6,67 \text{ mg L}^{-1}$; (e) $8,89 \text{ mg L}^{-1}$; (f) $11,12 \text{ mg L}^{-1}$; (g) $13,32 \text{ mg L}^{-1}$; (h) $15,60 \text{ mg L}^{-1}$ e (i) $18,00 \text{ mg L}^{-1}$	82
Figura 3.1S. Valores médios com desvios padrão do I_{pc} em $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de BSC utilizando CPE nas seguintes proporções de grafite/óleo mineral: (●) 65:35 (m/m); (■) 70:30 (m/m); (▲) 75:25 (m/m) e (Θ) 80:20 (m/m) em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl / acetona 70:30 (v / v).	91

Figura 3.2S. Efeito na resposta voltamétrica de 12,00 mg L⁻¹ de BSC usando CPE na presença dos interferentes (A) ácido cítrico e (B) ácido tartárico nas concentrações de: (a) 0; (b) 120,0 mg L⁻¹; (c) 600,0 mg L⁻¹; (d) 1.200 mg L⁻¹ e (e) ausência de BSC e interferentes. 92

Figura 4.1. (A) Voltamogramas cíclicos do (a) branco e (b) solução de QNC 1,03 mmol L⁻¹. (B) Voltamogramas cíclicos sucessivos de 1,00 mmol L⁻¹ de solução QNC em 0,100 mol L⁻¹ NaOH como eletrólito de suporte em GCE: (a) 1º ciclo, (b) 3º ciclo, (c) 5º ciclo, (d) 8º ciclo e (e) 10º ciclo. O gráfico inserido mostra a relação entre a intensidade I_{pc} e os ciclos..... 103

Figura 4.2. Influência da composição dos eletrodos. (A) Voltamogramas DPV e (B) densidade de corrente de pico catódica para solução de 1,03 mmol L⁻¹ de QNC na presença de 0,100 mol L⁻¹ de NaOH. A barra de erros são estimativas de desvios padrão. CGE - eletrodo de carbono vítreo; CPE – eletrodo com pasta de carbono não modificada; (▲) C₄min⁺BF₄⁻, (■) C₄min⁺Cl⁻, e (○) C₀min⁺Cl⁻ refere-se ao líquido iônico usado proporções diferentes no CPE modificado contendo pó de grafite em 65% (m/m)..... 104

Figura 4.3. (A) Voltamogramas SWV em solução de 1,03 mmol L⁻¹ de QNC na presença de 0,100 mol L⁻¹ de NaOH em frequências diferentes: a) 10 Hz, b) 20 Hz, c) 30 Hz, d) 40 Hz, e) 50 Hz, f) 60 Hz, g) 70 Hz, h) 80 Hz, i) 90 Hz, j) 100 Hz, k) 110 Hz e) 120 Hz. A inserção mostra a relação entre o I_{pc} e a raiz quadrada da frequência de aplicação do pulso de potencial elétrico (f^{1/2}) por SWV; (B) Intensidade da corrente de pico catódico (I_{pc}) em função da frequência de aplicação do pulso de potencial elétrico (f) por SWV. 107

Figura 4.4. Equação do equilíbrio ácido-base do QNC..... 108

Figura 4.5. Ilustração proposta de redução de QNC e formação de dímeros em meio alcalino (0,100 mol L⁻¹ NaOH) com CPE modificado com 5% (m/m) de líquido iônico C₄min⁺BF₄⁻ 109

Figura 4.6. (A) Voltamogramas DPV para diferentes potenciais de deposição (E_D): (a) 0,0 V; (b) -0,50 V (c) -1,30 V; (d) -1,35 V; (e) -1,43 V. (f) -1,50 V; (g) -1,55 V (B) Influência do tempo de deposição (t_D) na corrente de pico catódica (I_{pc}) para a solução 1,00 mmol L⁻¹ de QNC na presença de NaOH 0,100 mol L⁻¹. E_D: (■) -0.50 V;(○) -1.30 V;(Δ) - 1.43 V..... 110

Figura 4.1S. Voltamogramas referentes ao estudo da influência da amplitude de pulso, com a técnica SWV, na análise de uma solução de 1,00 mmol L⁻¹ de QNC na presença de 0,100 mol L⁻¹ NaOH com CPE modificado com 5% (m/m) de líquido iônico C₄min⁺BF₄⁻. 120

Figura 4.2S. Voltamogramas referentes ao estudo da influência da frequência de pulso, com a técnica SWV, na análise de uma solução de 1,00 mmol L⁻¹ de QNC na presença de 0,100 mol L⁻¹ NaOH com CPE modificado com 5% (m/m) de líquido iônico C₄min⁺BF₄⁻. 120

Figura 4.3S. Voltamogramas referentes ao estudo da influência do incremento de varredura, com a técnica SWV, na análise de uma solução de 1,00 mmol L⁻¹ de QNC na presença de 0,100 mol L⁻¹ NaOH com CPE modificado com 5% (m/m) de líquido iônico C₄min⁺BF₄⁻. 120

Figura 4.5S. Voltamogramas referentes ao estudo da influência da amplitude de pulso, com a técnica DPV, na análise de uma solução de 1,00 mmol L⁻¹ de QNC na presença de 0,100 mol L⁻¹ NaOH com CPE modificado com 5% (m/m) de líquido iônico C₄min⁺BF₄⁻. 121

Figura 4.4S. Voltamogramas referentes ao estudo da influência da velocidade de varredura, com a técnica DPV, na análise de uma solução de 1,00 mmol L⁻¹ de QNC na presença de 0,100 mol L⁻¹ NaOH com CPE modificado com 5% (m/m) de líquido iônico C₄min⁺BF₄⁻. 120

Figura 4.6S. Voltamogramas referentes ao estudo da influência do tempo de pulso, com a técnica DPV, na análise de uma solução de 1,00 mmol L⁻¹ de QNC na presença de 0,100 mol L⁻¹ NaOH com CPE modificado com 5% (m/m) de líquido iônico C₄min⁺BF₄⁻. 121

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Classificação dos agrotóxicos de acordo com sua toxicidade, baseada na dose letal (DL ₅₀) por exposição oral e dérmica, em mg kg ⁻¹ de peso corporal (p.c.), das formulações... 33	33
Tabela 2.2. Principais fungicidas usados na cultura de uva contra o mofo cinzento e o oídio.	37
Tabela 2.3. Alguns herbicidas registrados pelo MAPA para serem utilizados contra ervas daninhas na cultura de arroz irrigado.	39
Tabela 2.4 Taxa de oxidação a 800 ± 5 °C em N ₂ (g): O ₂ (g) de 81:19 (% v/v).	48
Tabela 3.1 Métodos analíticos comuns usados para determinação de BSC.	69
Tabela 3.2. Parâmetros das técnicas voltamétricas SWV e DPV aplicadas na análise BSC... 77	77
Table 3.3. Regressão linear, limite de detecção e limite de quantificação das curvas analíticas.	83
Tabela 3.4. Estudos de repetibilidade para diferentes concentrações de BSC.	84
Tabela 3.5. Ensaios de recuperação aparente para diferentes concentrações de BSC.....	84
Tabela 3.6 Efeito do ácido cítrico e do ácido tartárico na resposta voltamétrica de 12,00 mg L ⁻¹ de BSC no CPE.	85
Table 4.1. Nomenclatura, estrutura molecular e abreviatura dos LIs utilizados neste trabalho.	99
Tabela 4.2. Composição dos eletrodos de pasta de carbono modificados.....	100
Table 4.3. Parâmetros otimizados com as técnicas SWV e DPV para análise de QNC.....	108

Tabela 4.4. Parâmetros das curvas analíticas no estudo das matrizes: intercepto, sensibilidade analítica, limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) para as análises de QNC.	111
Table 4.5. Análises de repetibilidade e reprodutibilidade para diferentes concentrações de QNC.....	112
Tabela 4.6. Resultado do estudo de recuperação para diferentes concentrações de QNC. ...	113

LISTA DE ABREVIATURAS

8-QCA - ácido 8-quinolinocarboxílico

ΔE – amplitude de pulso

μ - força iônica

ABRAFRUTAS - Associação Brasileira dos Produtores e Exportadores de Frutas e Derivados

ACC - ácido 1-carboxílico-1-aminociclopropano

AdSV – Voltametria de varredura adsortiva (do inglês *Adsorptive Stripping Voltammetry*)

Anvisa - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

b - declive da curva de calibração

BDD - eletrodo de diamante dopado com boro

BR - Britton - Robson

BSC - Boscalid

$C_4\text{min}^+ \text{Cl}^-$ - Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio

$C_0\text{min}^+ \text{Cl}^-$ - Cloreto de 1-metilimidazólio

$C_4\text{min}^+ \text{BF}_4^-$ - tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio

CNTs - nanotubos de carbono (do inglês, *Carbon Nanotubes*)

CPE - Eletrodo de pasta de carbono (do inglês, *Carbon Paste Electrode*)

CV - Voltametria cíclica (do inglês, *Cyclic Voltammetry*)

DPV - Voltametria de pulso diferencial (do inglês, *Differential Pulse Voltammetry*)

DMF – N,N – dimetilformamida

E_D – potencial de depósito

EGM - Eletrodo Gotejante de Mercúrio

EPAMIG - Empresa de Pesquisa Agropecuária do Estado de Minas Gerais

E_p - Potencial de pico

E_{pc} – Potencial de pico catódico

F – constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$)

FAO - Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (do inglês, *Food and Agriculture Organization*)

GCE - Eletrodo de carbono vítreo (do inglês, *Glassy Carbon Electrode*)

GHS - Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (do inglês, *Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals*)

Ibama - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais

IDA - Ingestão Diária Aceitável

Ipea - Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada

I_p - Intensidade de corrente de pico

K_{oc} - Constante de adsorção

LD - Limite de detecção

LI - Líquido iônico

LMR - Limite Máximo de Resíduo

LQ – Limite de quantificação

LSV - Voltametria de varredura linear (do inglês, *Linear Sweep Voltammetry*)

n – número de elétrons

MAPA - Ministério do Meio Ambiente e Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento

MCPE – Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado (do inglês, *Modified Carbon Paste Electrode*)

ONU - Organização das Nações Unidas

PARA - Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos

p. c. - Peso corporal

PIB - Produto Interno Bruto

pH - potencial hidrogeniônico

pK_a - constante de acidez

PNDA - Programa Nacional de Defensivos Agrícolas

ppb - Partes por bilhão

QNC – Quinchlorac

RSD – Desvio padrão relativo (do inglês, *Relative Standard Deviation*)

SNVS - Sistema Nacional de Vigilância Sanitária

SWV - Voltametria de onda quadrada (do inglês, *Square Wave Voltammetry*)

t_D – Tempo de deposição

$w_{1/2}$ - largura do pico a meia altura

SUMÁRIO

Capítulo 1	21
1. Introdução geral.....	22
2. Objetivos.....	25
2.1 Objetivo geral	25
2.2 Objetivos específicos.....	25
Capítulo 2	30
1. Revisão da literatura	31
1.2 Agrotóxicos	31
1.2 Monitoramento dos resíduos de agrotóxicos em alimentos no Brasil.....	35
1.3 Agroquímicos em culturas de uvas.....	36
1.3.1 Fungicida Boscalid (BSC).....	37
1.4 Agroquímicos em culturas de arroz.....	38
1.4.1 Herbicida Quinchlorac (QNC).....	39
2. Metodologia voltamétrica.....	42
2.1 Voltametria cíclica.....	44
2.2 Voltametria de pulso diferencial	46
2.3 Eletrodos de trabalho	47
2.3.1 Eletrodo de trabalho de Carbono Vítreo.....	47
2.3.2 Eletrodo de Pasta de Carbono.....	50
2.3.3 Eletrodos quimicamente modificados	52
2.3.4 EQM com líquidos iônicos	53
3. Referências Bibliográficas.....	55
Capítulo 3	64
Artigo 1.....	65

Determinação direta de Boscalid em extratos e suco da uva roxa por voltametria de pulso diferencial usando um eletrodo de pasta de carbono	65
Resumo	66
Introdução	67
Experimental.....	70
Produtos químicos	70
Equipamento	70
Seleção do eletrodo de trabalho	71
Solução estoque de BSC e soluções de trabalho	71
Amostras	72
Estudos do comportamento voltamétrico do BSC.....	72
Estudos de interferência.....	73
Resultados e discussão	73
Resposta eletroquímica do BSC	73
Escolha do eletrodo de trabalho	75
Otimização de condições voltamétricas na análise BSC	75
Avaliação dos critérios de diagnóstico por SWV	78
Número de elétrons calculados e mecanismo de redução eletroquímica proposto para o BSC	80
Metodologia Voltamétrica e Curvas de Calibração.....	81
Validação do Método Eletroquímico.....	83
Análise dos interferentes	84
Conclusões.....	85
Referências Bibliográficas.....	87
Material Suplementar	91
Capítulo 4	93
Artigo 2.....	94

Determinação de Quinchlorac por voltametria de varredura adsortiva em arroz SEM <i>CLEAN-UP</i> da amostra	94
Resumo	95
Introdução	96
Parte experimental	98
Detecção eletroquímica de QNC	98
Amostras	100
Validação	101
Resultados e discussão	102
Estudos de solubilidade	102
Comportamento voltamétrico de QNC.....	102
Otimização dos parâmetros instrumentais	107
Voltametria de varredura adsortiva (AdSV).....	109
Curvas de calibração e validação do método.....	110
Precisão e exatidão	112
Conclusões.....	113
Referências Bibliográficas.....	115
Meterial suplementar	120
Conclusão geral	122
Propostas futuras	122

Capítulo 1

1. Introdução geral

O crescimento da população mundial, estimada pela ONU (Organização das Nações Unidas) para 9,7 bilhões de pessoas até 2050, aumentará a demanda por alimentos (ONU, 2020). Isso estimula o desenvolvimento no setor agropecuário de recursos que torne possível produzi-los de tal maneira que sejam resistentes às pragas e doenças, por meio do uso da biotecnologia, desenvolvimento de plantas conhecidas como agrotóxicos botânicos, manejo adequado dos recursos naturais e uso de formulações comerciais de agrotóxicos (LENGAI *et. al.*, 2020).

No Brasil, assim como nos demais países, a demanda por alimentos aumenta a cada ano, devido ao crescimento populacional. Este fato pode ser evidenciado pelo crescimento de 24,31 % do Produto Interno Bruto (PIB) do agronegócio em comparação com o ano de 2019 (CNA, 2020). Juntamente com o crescimento da cadeia produtiva, cresce a participação do Brasil no mercado internacional, sendo o agronegócio responsável por quase metade das exportações totais do país em 2020, com crescimento de 4,1 % das vendas desse setor em comparação com o ano anterior (MAPA, 2020). O Brasil é o segundo maior exportador de soja, arroz, milho e um importante produtor de grãos, ocupando o quarto lugar no ranking mundial. Além disso é o terceiro maior produtor de frutas e o décimo primeiro exportador (ARAGÃO; CONTINI, 2021).

No ano de 2020, segundo o Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (Ipea), a exportação de grãos de arroz teve comportamento atípico no país, com aumento de 36,8%, devido à diminuição da produção da safra dos principais fornecedores do mercado mundial – Índia, Tailândia e Vietnã que respondem por cerca de 60% do total produzido. Com preços internacionais mais atraentes, as exportações brasileiras desse grão aumentaram principalmente a partir de maio de 2020 (KRETER, 2021). Além do aumento das exportações deste grão, houve também aumento do consumo no mercado interno, devido a pandemia do Covid -19, ambos os fatores contribuíram para a elevação do preço deste produto no mercado interno, cuja estabilização está prevista para fevereiro de 2022 (KRETER, 2021).

Em relação à produção e exportação de frutas, no primeiro semestre de 2021, a Associação Brasileira dos Produtores e Exportadores de Frutas e Derivados (ABRAFRUTAS) destaca o crescimento nas exportações de uva, que tiveram crescimento de 105%, além dos produtores estarem conseguindo abastecer o mercado interno (ABRAFRUTAS, 2021). Em

relação a este mercado, o Brasil ainda é principalmente importador da fruta, bem como de vinhos, sendo o principal exportador apenas do suco (MELLO; MACHADO, 2021).

O crescimento da cadeia produtiva e exportação, traz consigo a preocupação da produção de alimentos com sustentabilidade ambiental e sanitária (DE ARAÚJO; OLIVEIRA, 2017). À vista disso, tal crescimento se apresenta como um grande desafio, pois este está intimamente relacionado ao uso contínuo de diferentes agrotóxicos, como herbicidas, fungicidas, entre outros, a fim de prevenir e controlar ervas daninhas e doenças nas culturas, o que pode comprometer a produção e qualidade dos alimentos produzidos (LEONG *et. al.*, 2020). Entretanto, o uso indiscriminado desses defensivos agrícolas acarreta impactos ambientais como a contaminação dos solos, água e impactos sobre os seres humanos que vão desde simples náuseas, dores de cabeça e irritações na pele até problemas crônicos, como diabetes, malformações congênitas e vários tipos de câncer (DE MORAES, 2019). As contaminações em seres humanos podem ocorrer durante aplicação ou consumo dos alimentos, cujos resíduos podem permanecer nos mesmos após serem lavados ou processados (LOPES; ALBUQUERQUE, 2021)

Na produção agrícola de grãos como arroz, uma classe de herbicidas utilizados para o controle de ervas daninhas monocotiledôneas e dicotiledôneas, principalmente o capim bravo (*Echinochloa crus – galli*) é a do ácido quinolinocarboxílico (8-QCA), como o Quinchlorac (QNC), cujas fórmulas estruturais são apresentadas na Figura 1.1 (ZHANG *et. al.*, 2017).

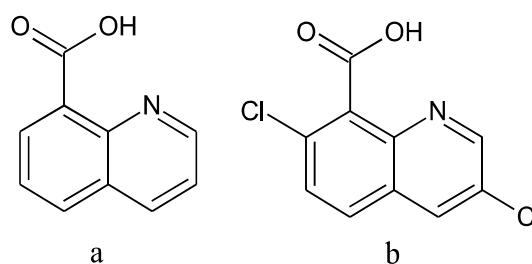


Figura 1.1 Fórmulas estruturais do: a) 8-QCA e b) QNC.

Em culturas de hortaliças e frutas, em especial nas de uva, o desenvolvimento de fungos como o mofo cinzento ou o oídio, podem comprometer a sua produção (CHEN *et. al.*, 2017). Um dos fungicidas utilizados para mitigar esse problema são os da classe das estrobilurinas, como o Boscalid (BSC), 2-cloro-*N*-(4'-clorobifenil-2-ilnicotinamida), Figura 1.2.

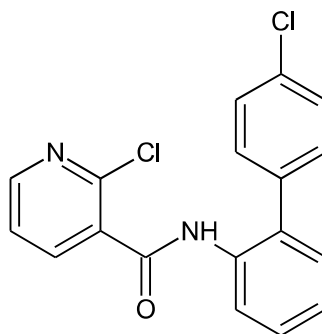


Figura 1.2 Fórmula estrutural do BSC.

O uso desses defensivos agrícolas nas culturas mencionadas tem a vantagem de evitar comprometimento da produção agrícola pelo controle de pragas e a estratégia de manejo mais eficaz para garantir a produção sustentável de alimentos, já que aproximadamente 50% do suprimento global de alimentos é afetado por insetos e outras pragas (UMAPATHI *et. al.*, 2021). Contudo, o uso indiscriminado compromete a qualidade do solo, água e dos próprios alimentos, pois os agrotóxicos pulverizados são adsorvidos na superfície das frutas, vegetais e folhas (XU *et. al.*, 2017). Dessa maneira, o desenvolvimento de metodologias analíticas para as suas determinações em diferentes matrizes se faz necessário, a fim de evitar o consumo em concentrações acima da permitida pelo Limite Máximo de Resíduo (LMR) das agências reguladoras de cada país.

Tradicionalmente, a análise de resíduos de agrotóxicos é realizada utilizando técnicas cromatográficas, que possuem como principal vantagem a identificação e quantificação das espécies presentes nas amostras por meio de detectores específicos em partes por bilhão (ppb). Contudo, tais técnicas dependem de um longo tempo nas etapas iniciais para preparação das amostras, utilizam maior quantidade de reagentes e a instrumentação geralmente é mais dispendiosa financeiramente, o que eleva o custo final das análises (BHARDWAJ *et. al.*, 2020). Assim sendo, há necessidade de se desenvolver métodos mais simples, rápidos, de baixo custo e que permitam o monitoramento destes produtos.

As técnicas voltamétricas relacionam medidas de quantidades elétricas, tais como, corrente, potencial e carga, com parâmetros químicos. Estas apresentam vantagens frente às técnicas tradicionais como, por exemplo: a análise direta na amostra, com pouca ou nenhuma necessidade de etapas de separação ou pré-tratamento da mesma, possibilitando a análise in loco de resíduos em alimentos; equipamentos menos onerosos e procedimentos de análise menos laboriosos que as técnicas cromatográficas (SHI *et. al.*, 2018; TANG *et. al.*, 2019).

Devido às vantagens apresentadas, as técnicas voltamétricas se apresentam como ótima alternativa para o desenvolvimento de métodos de triagem, identificação e quantificação de resíduos de agroquímicos em alimentos.

Dessa maneira, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de duas metodologias eletroanalíticas simples, rápidas, eficientes e de baixo custo que possam ser aplicadas à determinação e quantificação de Boscalid (BSC) e Quinchlorac (QNC) em matrizes de: suco de uva integral, casca, polpa e semente de uva roxa *Vitis Labrusca L.*; arroz sequeiro em semente, casca, integral e polido.

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

Propor duas metodologias eletroanalíticas utilizando técnicas voltamétricas para determinação e quantificação de resíduos de BSC em amostras de uva e de QNC em amostras de arroz.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o comportamento voltamétrico para os compostos BSC e QNC em eletrodo de carbono vítreo e eletrodo de pasta de carbono;
- Definir condições ideais para análise, tais como: eletrólito de suporte, pH do sistema, composição do eletrodo de trabalho e variáveis das técnicas voltamétricas;
- Investigar a aplicabilidade do uso de eletrodos modificados com líquidos iônicos (LIs) a fim de melhorar a sensibilidade da análise voltamétrica de QNC;
- Avaliar os comportamentos voltamétricos dos compostos quanto ao transporte de massa e reversibilidade e propor mecanismos dos processos de oxirredução;
- Validação dos métodos propostos via análise de figuras de mérito para BSC e QNC pela determinação dos LD e LQ, análise da precisão intra-dia e inter-dias e ensaios de recuperação;

- Aplicação das metodologias desenvolvidas na determinação de BSC nas matrizes de suco de uva integral, casca, polpa e semente de uva *Vitis Labrusca L.* e de QNC em arroz sequeiro integral na forma de semente, casca, integral e polido.

3. Referências Bibliográficas

ABRAFRUTAS. Associação Brasileira dos Produtores e Exportadores de Frutas e Derivados. **Embrapa atualiza fruticultores com dados dos mercados de manga e uva.** Acessado em: <https://abrafrutas.org/2021/05/embrapa-atualiza-fruticultores-com-dados-dos-mercados-de-manga-e-uva/>. Acessado em: 31 de julho de 2021.

ARAGÃO, A.; CONTINI, E. **O Agro no Brasil e no mundo: uma síntese do período de 2000 a 2020.** Secretaria de Inteligência e Segurança da Embrapa (SIRE), 2021. Disponível em: <https://www.embrapa.br/documents/10180/62618376/O+AGRO+NO+BRASIL+E+NO+MUNDO.pdf/41e20155-5cd9-f4ad-7119-945e147396cb>. Acessado em: 13 de agosto de 2021.

ARAÚJO, I. M. M.; OLIVEIRA, A. G. R. C. Agronegócio e agrotóxicos: impactos à saúde dos trabalhadores agrícolas no nordeste brasileiro. **Trabalho, educação e saúde**, v.15, p. 117-129, 2017.

BHARDWAJ, C. R.; RAO, R. P.; MUKHERJEE, I.; AGRAWAL, P. K.; BASU, T.; BHARADWAJ, L. M. Layered Construction of Nano Immuno-Hybrid Embedded MOF as an Electrochemical Sensor for Rapid Quantification of Total Pesticides Load in Vegetable Extract. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 873, p.114386, 2020. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.11.4386.

CHEN, X.; SHENG, H.; GAO, Y.; MA, Y.; MA, Y.; HU, J.; LIU, X. Dissipation behavior, residue distribution and dietary risk assessment of field-incurred boscalid and pyraclostrobin in grape and grape field soil via MWCNTs-based QuEChERS using an RRLC-QqQ-MS/MS technique. **Food Chemistry**, v. 274, p.291–297, 2019.

CNA. Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil. **PIB do agronegócio tem crescimento recorde de 24,31% em 2020.** Disponível em: <https://www.cnabrazil.org.br/noticias/pib-do-agronegocio-tem-crescimento-recorde-de-24-31-em-2020>. Acessado em 12 de agosto de 2021.

KRETER, A. C.; PASTRE, R.; FILHO, G. S. B. **Comércio exterior de produtos do agronegócio: Balanço de 2020 e perspectivas para 2021.** Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, 2021, 20, 1. Disponível em: <https://www.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/>

conjuntura/210331_cc_50_nota_29_setor_externo_agro.pdf. Acessado em: 12 de agosto de 2021.

LENGAI, G. MW.; MUTHOMI, J.; MBEDGA, E. R. Phytochemical activity and role of botanical pesticides in pest management for sustainable agricultural crop production. **Scientific African**, v.7, p. e00239, 2020. DOI: 10.1016/j.sciaf.2019.e00239.

LEONG, E. H.; TEH, S.-Y.; MOHAMMAD, M. H.; NADARAJAN, T.; ZABIDI-HUSSIN, Z.; CHIN, S.-Y.; LAI, K. S.; LIM, S.-H. E. Application, monitoring and adverse effects in pesticide use: The importance of reinforcement of Good Agricultural Practices (GAPs). **Journal of Environmental Management**, v. 260, p.109987, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109987>.

LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. Desafios e avanços no controle de resíduos de agrotóxicos no Brasil: 15 anos do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos. **Caderno de Saúde Pública**, v. 37, e00116219, 2021. DOI: 10.1590/0102-311X00116219.

MAPA. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Dezembro 2020 Balança Comercial do Agronegócio Resumida**. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/exportacoes-do-agro-ultrapassam-a-barreira-dos-us-100-bilhoes-pela-segunda-vez>. Acessado em: 12 de agosto de 2021.

MELLO, L. M. R.; MACHADO, C. A. E. **Vitivinicultura brasileira: panorama 2019**. Comunicado Técnico 214 – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2020. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/215377/1/COMUNICADOTECNICO-214-Publica-602-versao-2020-08-14.pdf>. Acessado em 3 de agosto de 2021.

MORAES, R. F. **Agrotóxicos no Brasil: padrões de uso, política da regulação e prevenção da captura regulatória**. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, 2019, p.7.

ONU. Organização das Nações Unidas. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/populacao-mundial-deve-chegar-a-97-bilhoes-de-pessoas-em-2010-diz-relatorio-da-onu/amp/>. Acessado em 19 de julho de 2021.

SHI, Q.; TENG, Y.; ZHANG, Y.; LIU, W. Rapid Detection of Organophosphorus Pesticide Residue on Prussian Blue Modified Dual-Channel Screen-Printed Electrodes Combining with Portable Potentiostat. **Chinese Chemical Letters**, v. 29, p. 1379–1382, 2018.

TANG, W.; YANG, J.; WANG, F.; WANG, J.; LI, Z. Thiocholine-Triggered Reaction in Personal Glucose Meters for Portable Quantitative Detection of Organophosphorus Pesticide. **Analytica Chimica Acta**, v.1060, p.97–102, 2019.

UMAPATHI, R.; SONWAL, S.; LEE, M. J.; RANI, G. M.; LEE, E.-S.; JEON, T.-J.; OH, M.-H.; HUH, Y. S. Colorimetric based on-site sensing strategies for the rapid detection of pesticides in agricultural foods: New horizons, perspectives, and challenges. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 446, p. 214061, 2021. DOI: 10.1016/j.ccr.2021.214061.

XU, M.-L.; GAO, Y.; HAN, X. X.; ZHAO, B. Detection of Pesticide Residues. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, p. 6719–6726, 2017.

ZHANG, L.; GUO, W.; LI, Q.; WU, C.; ZHAO, N.; LIU, W.; WANG, J. Tribenuron-methyl resistance and mutation diversity of the AHAS gene in shepherd's purse (*Capsella bursa-pastoris*(L.) Medik.) in Henan Province, China. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v.143, p. 239–245, 2017.

Capitulo 2

1. Revisão da literatura

1.2 Agrotóxicos

Os agrotóxicos utilizados na agricultura, também são denominados de agrotóxicos, produtos fitossanitários, defensivos agrícolas ou agroquímicos (PEVASPEA, 2018). O princípio ativo desses produtos é geralmente um composto orgânico quimicamente sintetizado, e em sua maioria comportam-se como ácidos ou bases de Brønsted-Lowry em solução. Eles são empregados com o objetivo de prevenir, destruir ou combater qualquer tipo de praga presente no cultivo agrícola, sendo estes, vegetais, animais, fungos e outros micro-organismos (KALKURA *et. al.*, 2021). Além do princípio ativo, as formulações desses agrotóxicos contêm também aditivos, solventes, coadjuvantes, excipientes e impurezas (MELLO, 2020; KÁROLY *et. al.*, 2020).

Os agrotóxicos são utilizados em diversas áreas, como: a agricultura, medicamentos veterinários, pecuária e em ações sanitárias (SARKER *et. al.*, 2021; XIE *et. al.* 2022; ZARA *et. al.*, 2016).

No Brasil a utilização dessas substâncias foi impulsionada nas décadas de 60 e 70, com a implementação do Programa Nacional de Defensivos Agrícolas (PNDA). O programa vinculava a utilização dessas substâncias à concessão de créditos agrícolas, apoiados pelo Estado (PEVASPEA, 2018; LOPES; ALBUQUERQUE, 2018).

Contudo, o termo agrotóxico passou a ser utilizado no Brasil somente após a implementação da Lei Federal nº 7.802 de 11/07/89, no seu Artigo 2º, Inciso I, que o define da seguinte forma:

Agrotóxicos e afins são os produtos e os componentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como substâncias e produtos empregados como

desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento. (BRASIL, 1989; PEVASPEA, 2018).

Os agrotóxicos são classificados de acordo com: o seu grupo químico, por exemplo, em organofosforados, carbamatos, anilida, ácido quinolinocarboxílico, entre outros; a sua finalidade ou organismo alvo, como inseticidas, fungicidas, herbicidas, raticidas, nematicidas, acaricidas e algicidas, com ação sobre insetos, fungos, plantas daninhas, roedores, nematoides, ácaros e algas, respectivamente (MENDES *et. al.*, 2019) e também quanto à toxicidade, de acordo com a Tabela 2.1 do Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (*Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals – GHS*), de acordo com a Tabela 1.2 (ANIVSA, 2019; CARDOSO 2019).

Tabela 2.1. Classificação dos agrotóxicos de acordo com sua toxicidade, baseada na dose letal (DL₅₀) por exposição oral e dérmica, em mg kg⁻¹ de peso corporal (p.c.), das formulações.

Número da Categoria		1	2	3	4	5	Não classificado
Toxicidade		Extrema	Alta	Moderado	Pouco	Improvável de causar dano agudo	Não classificado
Via de exposição oral/ mg kg ⁻¹ p.c.		≤ 5	> 5 - 50	> 50 - 300	> 300-2000	> 2000-5000	> 5000
Via de exposição cutânea/ mg kg ⁻¹ p.c.		≤ 50	> 50 - 200	> 200 -1000	> 1000-2000	> 2000-5000	> 5000
Via de exposição inalatória	Gases/ ppm V ⁻¹	≤ 100	> 100 - 500	> 500 - 2500	> 2500-20000	> 20000	
	Vapores/ mg L ⁻¹	≤ 0,5	> 0,5 - ≤ 2,0	> 2,0 - ≤ 10	> 10 ≤ 20	> 20	
	Produtos sólidos e líquidos/ mg L ⁻¹	≤ 0,05	> 0,05 - 0,5	> 0,5 - 1,0	> 1,0-5,0	> 5,0	

Fonte: (ANIVSA, 2019; CARDOSO, 2019).

Devido ao avanço anual da agricultura no Brasil, atualmente, o país é um dos principais produtores agrícolas do mundo e um dos maiores consumidores de agrotóxicos. No país, a região com maior venda de agrotóxico em 2019 foi o Centro-Oeste, Figura 2.1. Os herbicidas e fungicidas foram os mais comercializados no mercado nacional, neste mesmo ano, representando respectivamente 59,56 % e 15,21 % das vendas totais (IBAMA, 2019).

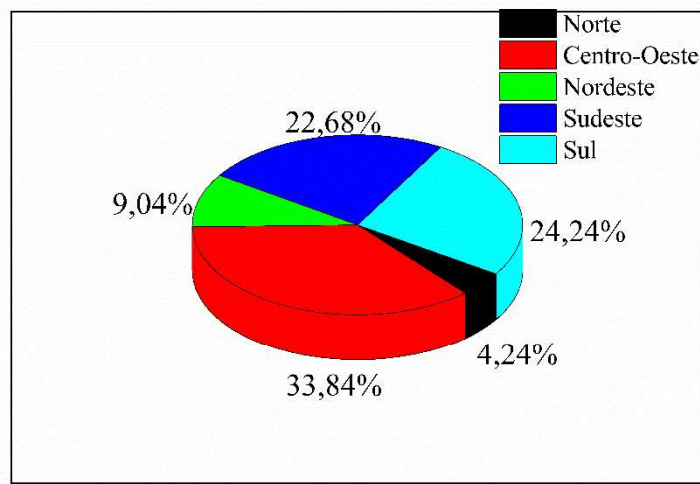


Figura 2.1. Gráfico de distribuição de vendas de agrotóxicos por estado brasileiro.

Fonte: IBAMA, 2019.

Apesar do uso de agrotóxicos aumentar a produção de alimentos, pela eliminação/diminuição de pragas e doenças que afetam as culturas, a utilização indiscriminada dessas substâncias pode poluir o solo e corpos aquáticos, pois ao serem aplicados ao sistema solo/planta fatalmente chegam ao solo devido à aplicação direta ou pela mistura com o solo do resto da plantação que já foi colhida, sendo dessa forma, classificados como micropoluentes do ponto de vista ambiental (AMARANTE *et. al.*, 2002; WANG, *et. al.*, 2021).

Ao chegar ao solo, a molécula de um agrotóxico pode sofrer os processos de degradação e/ou adsorção, sendo que os agrotóxicos adsorvidos, assim, como os seus resíduos degradados, podem ser absorvidos pelas plantas ou lixiviados para camadas sub-superficiais do solo, podendo atingir cursos subterrâneos de água, ou permanecer como resíduos ligados (PRATA; LAVORENTI, 2000; ALFONSO *et. al.*, 2017).

A degradação e retenção dos agrotóxicos pelo solo podem ser influenciadas por pH, umidade, capacidade de troca catiônica, temperatura, matéria orgânica e etc. (HUANG *et. al.*,

2019). Cada agrotóxico possui, ainda, um mecanismo de adsorção e degradação, que varia de acordo com suas propriedades químicas (SANTANA *et. al.*, 2006).

Devido ao grande uso de agrotóxicos e seus possíveis efeitos maléficos ao ambiente e organismos vivos no geral, quando usados de forma indiscriminada, é de grande importância a existência de legislações que regulamentam o registro, a produção, o uso e o comércio desses produtos no território nacional, bem como de programas e agências que analisem os resíduos destes em alimentos para verificar a sua adequação aos limites permitidos pela legislação vigente.

1.2 Monitoramento dos resíduos de agrotóxicos em alimentos no Brasil

No Brasil, a “Lei de Agrotóxicos” n. 7.802, de 11 de julho de 1989, estabelece que os agrotóxicos só podem ser utilizados no país após serem registrados em órgão federal competente, de acordo com as exigências dos órgãos responsáveis. Estes são constituídos pela: Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), vinculado ao Ministério da Saúde; Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais (Ibama), vinculado ao Ministério do Meio Ambiente e Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) (PARA, 2019).

A Anvisa tem a função de avaliar e classificar toxicologicamente os agrotóxicos, seus componentes e afins, sendo estes resultados usados para: classificar toxicologicamente os produtos técnicos e formulados, calcular o parâmetro de segurança que consiste na Ingestão Diária Aceitável (IDA) de cada ingrediente ativo e o Limite Máximo de Resíduo em alimentos (LMR) (PARA, 2019).

O LMR é calculado a partir da combinação de dados toxicológicos, como ingestão diária aceitável (IDA, $\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$) e ingestão diária de alimentos (kg dia^{-1}) e dados agrônômicos, como dose ativa e tipo de solo e relevo onde é realizada o plantio. Por esta razão, o mesmo ingrediente ativo pode ter diferentes LMR em diferentes países, com diferentes condições climáticas, ressalvo as diferenças nas legislações (ANGIONI *et. al.*, 2011).

Em conjunto com os órgãos estaduais e municipais de vigilância sanitária, a Anvisa também coordena o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), que é uma ação do Sistema Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS).

O PARA formula relatórios que têm se constituído em um dos principais indicadores da presença de resíduos de agrotóxicos em alimentos. Os resultados destes relatórios permitem

verificar, entre outros, se os alimentos comercializados no varejo apresentam níveis de resíduos de agrotóxicos dentro dos LMR estabelecidos pela Anvisa (PARA, 2019)

Ao MAPA cabe a competência de monitorar os resíduos de agrotóxicos e afins em produtos de origem vegetal (PARA, 2019).

1.3 Agroquímicos em culturas de uvas

A uva é uma fruta cultivada e apreciada em vários países, devido ao seu sabor agradável e dos seus benefícios à saúde humana, que estão associados ao fato de serem ricas em resveratrol, antocianinas e flavonóides, que têm efeitos hipolipidêmicos e na prevenção do câncer (PEIXOTO *et. al.*, 2018; CHEN *et. al.*, 2019).

Para garantir uma boa produção de uva, os agrotóxicos são normalmente usados para controlar pragas e doenças, visto que a qualidade da uva e o rendimento são severamente reduzidos devido a doenças e presença de insetos-praga (VENKATACHALAPATHY *et al.*, 2020). As principais doenças que atacam a viticultura ainda no início do crescimento são: o mofo cinzento (*Botrytis cinerea*) e o oídio (*Uncinula necator*), entre outras (XU *et. al.*, 2019; REDI *et. al.*, 2021). Em particular, os fungos e alguns omicetos são responsáveis por perdas importantes em todos os tipos de cultura agrícola (AMORIM, 2005).

Os principais fungicidas registrados pelo MAPA para serem utilizados contra essas duas doenças, bem como a sua classificação toxicológica e LMR estabelecidos pela Anvisa, são resumidos na Tabela 2.2. Um dos mais utilizados na cultura de uva com essa finalidade, é o fungicida Boscalid (BSC) possivelmente por poder ser aplicado contra mais de um tipo de doença na planta e por ter toxicidade mediana (PARA, 2019; EMBRAPA, 2020; GARRIDO; BOTON, 2015).

Tabela 2.2. Principais fungicidas usados na cultura de uva contra o mofo cinzento e o oídio.

Doença/ patógeno	Princípio ativo do fungicida	Classe toxicológica	LMR em uva/ mg kg ⁻¹
oídio/ <i>Uncinula necator</i>	Boscalid	5	3,0
	Ciproconazol	5	0,1
	Tebuconazol	4	2
	Tetraconazol	4	0,3
Mofo-cinzento/ <i>Botrytis cinerea</i>	Boscalid	5	3,0
	Captan	5	2,0
	Clorotalonil	4	5,0
	Iprodiona	4	1,0
	Mancozebe	2	3,0
	Pirimetanil	5	5,0
	Procimidona	5	5,0

FONTE: adaptada de (PARA, 2019; EMBRAPA, 2020; GARRIDO; BOTON, 2015).

1.3.1 Fungicida Boscalid (BSC)

O Boscalid, 2-cloro-*N*-(4'-clorobifenil-2-ilnicotinamida), Figura 2.2, apresenta-se como um pó branco em sua formulação pura, com ponto de fusão entre 145 °C e 150 °C, possui massa molar de 343,21 g mol⁻¹, e baixa solubilidade em água (4,6 mg L⁻¹), sendo mais solúvel em solventes orgânicos, como por exemplo em acetona (PPDB, 2021).

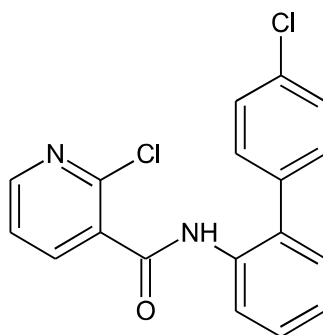


Figura 2.2. Fórmula estrutural do Boscalid.

É empregado por aplicação foliar nas culturas de acelga, acerola, alface, algodão, alho, almeirão, amora, banana, batata, berinjela, café, cebola, cenoura, chicória, crisântemo, espinafre, feijão, framboesa, girassol, jiló, kiwi, manga, maracujá, melancia, melão, morango, mostarda, pepino, pimenta, pimentão, quiabo, rosa, seriguela, soja, tomate e uva (ANVISA, 2014).

O BSC também é classificado como um inibidor da respiração na célula fúngica, pois seu modo de ação ocorre por meio da inibição da respiração celular nas mitocôndrias, interferindo no transporte de elétrons no complexo b, inibindo a formação de ATP, essencial nos processos metabólicos dos fungos (TÖFOLI; DOMINGUES, 2006; PARREIRA, NEVES, 2009).

Além da ação fungicida, o BSC age na fisiologia das plantas aumentando a atividade da enzima nitrato redutase e de níveis de clorofila, regulação hormonal, o que permite maior resistência a diferentes estresses, maior assimilação de carbono e nitrogênio, melhorando a qualidade e produtividade da cultura onde foi aplicado (VENÂNCIO *et. al.*, 2003; AMARO, *et. al.*, 2020)

Desde a sua introdução no mercado em 2002, é usado principalmente durante o período de floração, para a proteção e crescimento da planta, especialmente para o controle do mofo branco e doenças foliares em vinhas ou em frutas e legumes tais como milho, cenoura, couve, feijão ou ervilha (JABOT *et. al.*, 2016).

1.4 Agroquímicos em culturas de arroz

A planta de arroz é adaptada ao cultivo em ambientes alagados e a parte comestível são os seus grãos. Estes são constituídos em maior parte por amido (74,12 % no arroz integral e 87,58 % no arroz polido), sendo os outros constituintes lipídeos, proteínas, fibras e alguns minerais como cálcio e potássio, por exemplo. (REBELO *et al.*, 2014; KOESUKWIWAT *et al.*, 2015).

O crescimento de ervas daninhas na produção de arroz como *Sida spinosa* (espinhosa sida) e *Amaranthus palmeri* (Palmer amaranth), prejudica o rendimento das colheitas com redução ou até mesmo nenhuma produção do grão (JIN *et al.*, 2021; LACERDA; NOLDIN, 2020; NORSWORTHY *et al.*, 2010). Dessa maneira, são utilizados herbicidas, Tabela 2.3, principalmente fenoxi ácidos a fim de eliminá-las, como por exemplo um herbicida da classe das auxinas, o Quinchlorac (QNC) (ZHANG *et al.*, 2020).

Tabela 2.3. Alguns herbicidas registrados pelo MAPA para serem utilizados contra ervas daninhas na cultura de arroz irrigado.

Princípio ativo	Classe toxicológica	Época de aplicação	LMR em arroz/ mg kg ⁻¹
Bentazona	III	Pós	0,1
Clomazona	III	Pré	0,1
2,4-D-dimetilamina	I	Pós	0,2
Glifosato	IV	Pré	0,2
Oxadiona	III	Pré	0,05
Pendimetalina	III	Pré	0,05
Penoxsulam	III	Pré/ Pós	0,01
Propanil	III	Pós	2,0
Quinchlorac	III	Pós	0,05
Saflufenacil	III	Pós	0,03

Fonte: adaptado de LACERDA; NOLDIN 2021 – Ageitec Embrapa.

1.4.1 Herbicida Quinchlorac (QNC)

O Quinchlorac (ácido 3,7-dicloroquinolina-8-carboxílico), apresenta-se como um pó branco em sua formulação pura a 20 °C, com ponto de fusão de 274,0 °C, possui massa molar de 242,16 g mol⁻¹, solubilidade em água de 0,065 mg L⁻¹ a 20 °C, pH = 7,0 e é derivado do ácido 8-quinolinocarboxílico (8QCA) como o herbicida Quinmerac, Figura 2.3. É amplamente utilizado na agricultura, principalmente em campos de arroz (transplantados ou de semente direta) para controlar espécies de ervas daninhas monocotiledôneas e dicotiledôneas, principalmente o capim bravo (*Echinochloa crus – galli*) (ZHANG, *et. al.*, 2020; FAO, 2015)

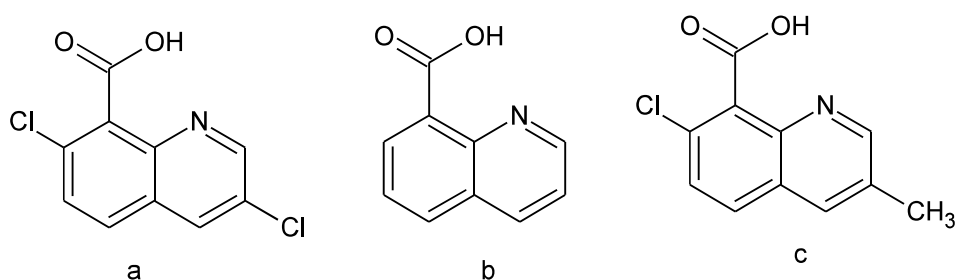


Figura 2.3. Estrutura molecular do: Quinchlorac (a), Ácido 8-quinolinocarboxílico (b) e Quinmerac (c).

Este herbicida é seletivo, persistente e sistêmico, absorvido pelas folhas, ramos e raízes (YANG *et. al.*, 2020; MENEZES *et. al.*, 2012).

O principal mecanismo de ação deste herbicida em ervas daninha tem sido considerado pela acumulação de cianeto no vegetal (GROSSMAN, KWIATKOWSKI, 1995). O Quinchlorac atua estimulando a indução do ácido 1 – aminociclopropano – 1 – carboxílico sintase (ACC), uma enzima chave da biossíntese do etileno (ABDALLAH *et. al.*, 2006; GAO, *et.al.*, 2019). Como resultado a biossíntese do etileno é aumentada e os tecidos acumulam cianeto, um coproduto formado durante a oxidação do ACC e um inibidor da respiração, que contribui para a morte das gramíneas sensíveis (ABDALLAH *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2016).

É considerado como um contaminante em potencial de águas subterrâneas e também do solo, podendo se ligar a ele com constante de adsorção (K_{oc}) de 50 mg g^{-1} . Seu tempo de meia vida no solo é de 211 dias e em água de 21 dias (VIDAL *et al.*, 2021; PEREJA *et al.*, 2011).

Segundo Song *et al.*, 2018, o QNC possui comportamento ácido – base de Brønsted em solução aquosa, como mostrado na Figura 2.4. O valor de pK_a em $25 \text{ }^\circ\text{C}$ é 2,65 para força iônica de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (2,56 para força iônica zero, Figura 2.5). A ausência de protonação no átomo de nitrogênio do QNC pode ser atribuído a sua fraca propriedade eletronegativa, induzida por grupos retiradores de elétrons.

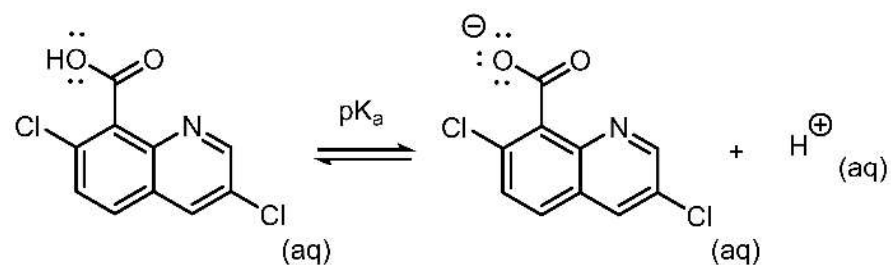


Figura 2.4. Representação do equilíbrio ácido-base do QNC.

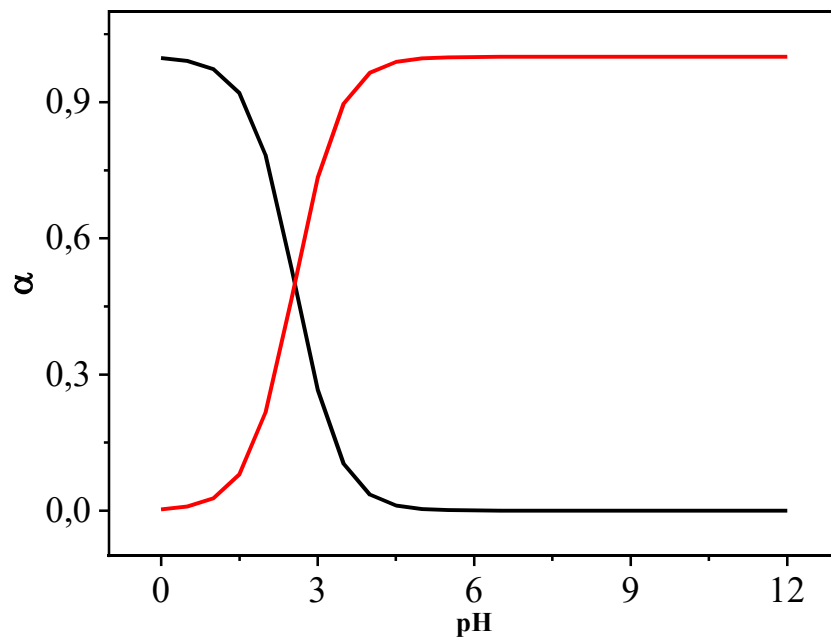


Figura 2.5. Gráfico de distribuição de espécies para o Quinchlorac.

Fonte: elaborada pela autora.

Dessa maneira, a fração da espécie disponível no solo irá depender do pH, podendo, em condições inadequadas, não ser aquela com atividade herbicida, acarretando em uma ineficiência do mesmo, até quando aplicado na dose recomendada, sendo necessário aumentar a dose utilizada, levando a uma aplicação indiscriminada (MENDES F. *et al.*, 2019) Assim, apesar do arroz ter uma resistência maior a este herbicida do que as ervas daninhas, em altas concentrações sobre a cultura, ele pode causar danos ao crescimento da planta em seu estágio inicial, prejudicando a produção (WANG, 2001).

Seus resíduos podem perturbar o equilíbrio dos ecossistemas naturais, pois este herbicida tem efeitos adversos sobre hidrófitas, animais aquáticos e é considerado um agente renal e hepático (SHI *et al.*, 2017).

O QNC foi encontrado como resíduo agrícola em sete bacias hidrográficas no estado de Santa Catarina (Brasil), em quatro rios do estado de Arkansas nos Estados Unidos durante monitoramento entre 2002 e 2008 e também na China em sistemas aquáticos próximos a arrozais (RESGALLA *et al.*, 2007; MATTICE *et al.*, 2010; PERRSCH *et al.*, 2018)

Sobre seus efeitos tóxicos em animais aquáticos, como peixes, por exemplo, estudos relataram que a exposição ao QNC provoca alterações em seu estado metabólito induzindo estresse oxidativo nesses animais, alterando enzimas chave do metabolismo de carboidratos, lipídios e aminoácidos e enzimas osmorregulatórias (MENEZES *et al.*, 2014).

2. Metodologia voltamétrica

As técnicas eletroanalíticas relacionam medidas de quantidades elétricas, tais como, corrente, potencial e carga, com parâmetros químicos de compostos de interesse, como, por exemplo, a magnitude da corrente elétrica que é relacionada com a concentração do composto, sendo proporcional a esta (WANG, 2001; SKOOG *et al.*, 2006).

Dos diversos métodos eletroanalíticos disponíveis, a voltametria se destaca pela sua versatilidade e eficácia, sobretudo para o estudo de sistemas oxirredutivos, além da grande utilidade em eletroanálise (QUINTINO, 2003). Ela é classificada como dinâmica, pois as análises ocorrem na presença de corrente elétrica mediante a aplicação de uma faixa de potencial controlado. A resposta obtida, corrente versus potencial, gera um gráfico denominado de voltamograma, que possibilita a obtenção de dados quantitativos e qualitativos das espécies envolvidas na reação (SKOOG *et al.*, 2006).

As medidas de corrente, potencial e carga em voltametria são realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato acoplado a uma célula com três eletrodos: eletrodo de referência, eletrodo de trabalho e eletrodo auxiliar, inseridos em uma solução que contenha um analito eletroativo, Figura 2.6.

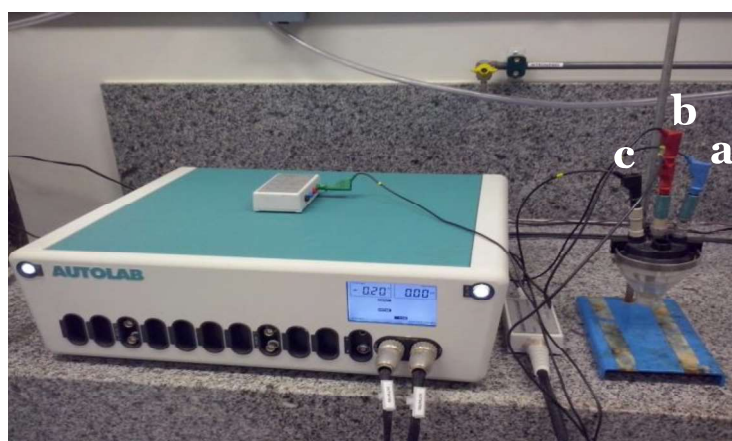


Figura 2.6. Potenciostato/galvanostato Autolab e a célula eletroquímica com arranjo de três eletrodos (a) eletrodo de referência, (b) eletrodo de trabalho e (c) eletrodo auxiliar.

Na superfície do eletrodo de trabalho ocorre a oxidação/redução do analito que se encontra na camada fina de solução adjacente à sua superfície. A faixa de potencial é aplicada entre o eletrodo de trabalho, cujo potencial varia linearmente com o tempo, e o eletrodo de referência, onde o potencial deverá ser mantido constante e a sua resistência aumentada pelo amplificador operacional, de tal modo que não flua corrente elétrica através dele, evitando

distúrbios neste eletrodo. Dessa maneira, a corrente fluirá entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar cuja resistência é diminuída e a sua presença no sistema garante uma situação potencioestática (BARD; FAULKNER, 2001; SKOOG *et al.*, 2006; SILVA, 2012; PACHECO *et al.*, 2013).

Os eletrodos de trabalho utilizados em voltametria podem ser constituídos de vários materiais como: prata, ouro, platina, diamante dopado com boro, fibra de carbono, carbono vítreo, grafite pirolítico e de pasta de carbono (mistura composta, em geral por óleo mineral e pó de grafite e/ou uma fração de um modificante, no caso de modificação na pasta), os quais podem ser de vários tamanhos e formas, estacionários ou rotatórios (FEI *et al.*, 2004; FIDÉLIS, 2015). Modificações químicas podem ser realizadas na superfície desses eletrodos a fim de aumentar a seletividade e sensibilidade, sendo que no eletrodo de pasta de carbono, a modificação é realizada na composição da pasta.

As medidas voltamétricas podem ser realizadas utilizando várias técnicas, que se diferem na forma em que a faixa de potencial é aplicada ao eletrodo de trabalho em função do tempo, Figura 2.7, e na forma como sinal analítico (corrente) é obtido. Os tipos de voltametria mais utilizadas são: voltametria de varredura linear (LSV, do inglês Linear Sweep Voltammetry), voltametria de pulso diferencial (DPV, Differential Pulse Voltammetry), voltametria de onda quadrada (SWV, Square Wave Voltammetry) e voltametria cíclica (CV, Cyclic Voltammetry) (GARRIDO *et al.*, 2004).

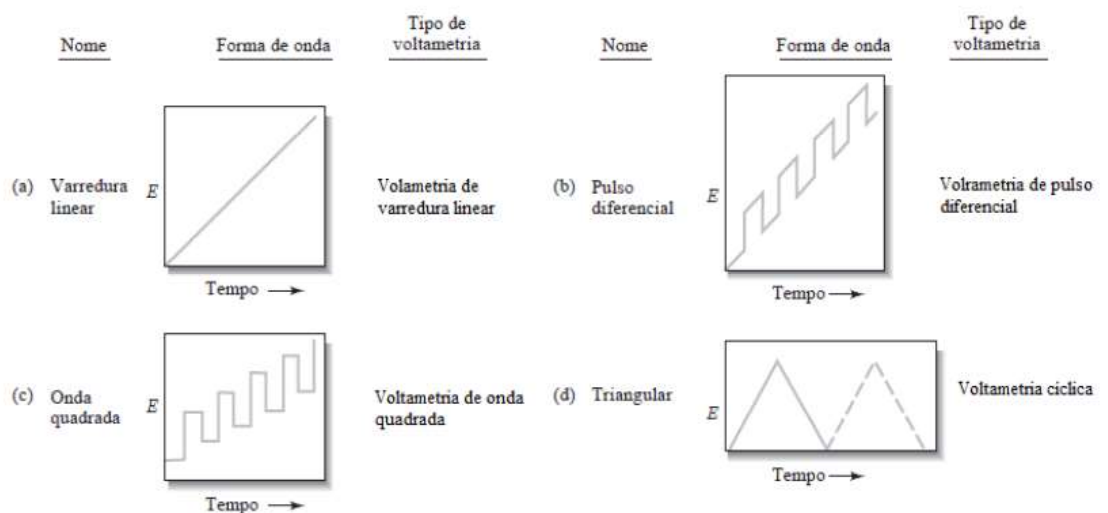


Figura 2.7. Sinais de excitação de tensão versus tempos empregados na voltametria.

(Fonte: SKOOG *et al.*, 2006).

De forma geral, a voltametria possui as seguintes vantagens: as análises podem ser realizadas diretamente na amostra, com partículas em suspensão, coloides, ou seja, não

necessita de uma etapa de pré-tratamento da amostra; possui menor custo que a utilização de outras técnicas, como a espectrofotométrica ou cromatográfica e é uma técnica de rápida obtenção dos dados. Sua principal desvantagem é ser viável apenas para analitos com comportamento eletroativo (REIJENGA *et al.*, 2013).

2.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (CV) geralmente é utilizada no estudo qualitativo de processos eletroquímicos. Mesmo não sendo uma técnica de quantificação precisa devido a sua baixa sensibilidade, uma vez que não se tem boa discriminação entre corrente capacitiva (indesejável) e faradáica (desejável) nesta técnica, ela é de grande importância no sentido de caracterizar o comportamento eletroquímico de um composto em diferentes eletrodos e soluções de eletrólitos de suporte (SKOOG *et al.*, 2006; WANG, 2001).

Esta técnica 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 estes acontecem em uma ou várias etapas ou ainda se correspondem a um processo reversível e/ou irreversível (BARD; FAULKNER, 2001).

A CV é uma técnica de varredura reversa de potencial, na qual o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho 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 (ASSIS, 2012; ASSIS *et al.*, 2013; SKOOG *et al.*, 2006).

Na CV, a corrente faradáica que passa por um sistema é medida ao se aplicar um determinado potencial. Sendo essa corrente que flui em cada tempo 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, 2001). Na Figura 2.8, é apresentado um gráfico que relaciona a variação do potencial elétrico em função do tempo para dois ciclos na CV entre 0,0 e 0,5 V. O primeiro ciclo se completa entre 0,0 e 40 s e o segundo entre 40 e 80 s.

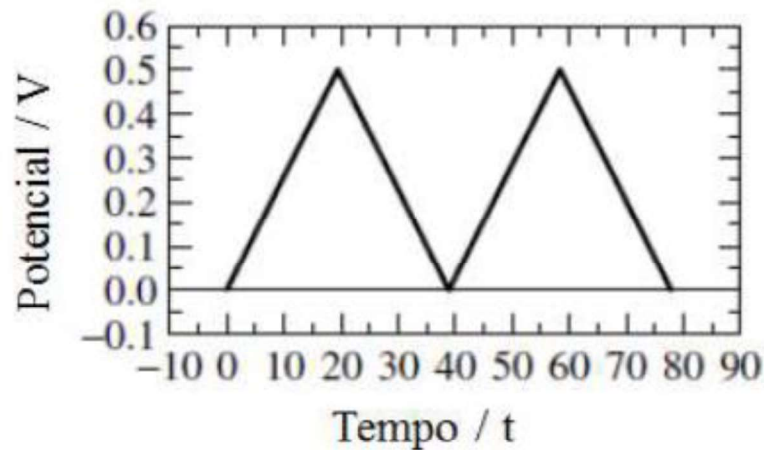


Figura 2.8. Potencial aplicado em função do tempo para varredura em voltametria cíclica.
(Fonte: BARD; FAULKENER, 2001).

Um voltamograma característico obtido nas análises utilizando a voltametria cíclica é mostrado na Figura 2.9, este gráfico relaciona intensidade de corrente de pico em função do potencial aplicado. Observa-se que a representação é referente a uma suposta análise de comportamento voltamétrico reversível, pois ambos os picos anódicos (E_{pa}) e catódicos (E_{pc}) são observados com ΔE entre os picos igual ou menor que 59 mV por elétron transferido (ALEIXO, 2012; ALEIXO *et al.*, 2012).

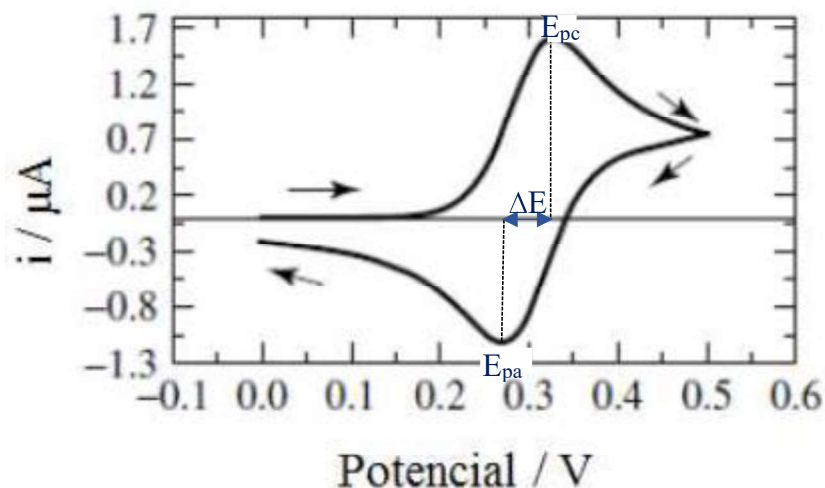


Figura 2.9. Resultado típico de experimento por voltametria cíclica (corrente versus potencial).

(Fonte: ALEIXO, 2012 modificada; ALEIXO *et al.*, 2012).

Outros dois tipos de comportamento voltamétrico poderiam também ser obtidos na voltametria cíclica, tais como: sistema irreversível (no qual há apenas a presença de um pico

voltamétrico) e um sistema quase-reversível onde o ΔE entre picos deve ser superior a 59 mV por elétron (BARD; FAULKNER, 2001).

Além das possibilidades de aplicação da CV mencionadas, ela também é muito explorada para estudar novos eletrodos modificados, para esclarecer o mecanismo de transferência de massa e o número de elétrons transferidos em cada etapa redox do analito. Dessa forma, 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 (ALEIXO, 2012; ALEIXO *et al.*, 2012).

2.2 Voltametria de pulso diferencial

A voltametria de pulso diferencial (DPV) é uma técnica de pulso, assim como a SWV, que oferece uma alta sensibilidade, devido a discriminação entre a corrente faradáica e a corrente capacitiva.

Nesta técnica, pulsos de amplitude fixos sobrepostos a uma rampa de potencial crescente são aplicados ao eletrodo de trabalho. Ela se diferencia das demais devido a medida de corrente ocorrer duas vezes, uma antes da aplicação do pulso (S1) e outra ao final do pulso (S2), Figura 2.10. A primeira corrente é instrumentalmente subtraída da segunda, e a diferença entre as 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 (WANG, 2001; ASSIS, 2012; ASSIS, *et al.*, 2013).

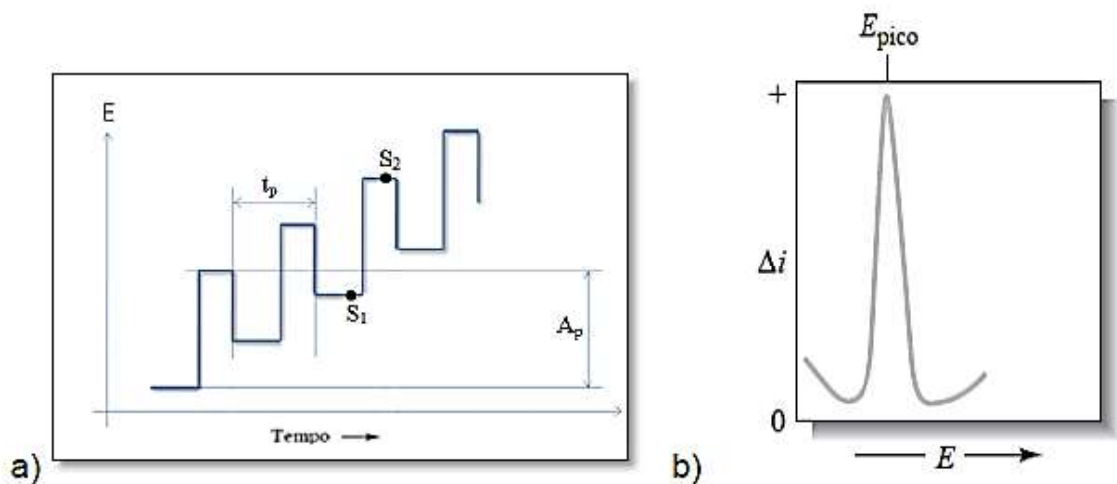


Figura 2.10. a) Forma de aplicação do pulso de potencial em DPV; b) sinal voltamétrico registrado para DPV.

Fontes: (SOUZA *et al.*, 2003; WANG, 2001).

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} mol L⁻¹ (WANG, 2001; ASSIS, 2012; ASSIS *et. al.*, 2013).

2.3 Eletrodos de trabalho

As respostas eletroquímicas em voltametria estão relacionadas com as reações de oxidação/redução que ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho, uma vez que a espécie de interesse deve interagir com o eletrodo de trabalho, para que ocorra a transferência eletrônica (BARD; FAULKNER, 2001).

Eles são montados com um condutor ou semicondutor e fixados sob pressão a um tubo de material inerte. Os eletrodos de trabalho podem ser constituídos de vários materiais, como mencionado no item 2 acima e a escolha do eletrodo irá depender do analito utilizado e das condições de trabalho para o desenvolvimento da metodologia eletroquímica.

2.3.1 Eletrodo de trabalho de Carbono Vítreo

Os eletrodos de carbono, como os de: carbono vítreo (GCE), diamante dopado com boro (BDD), grafite, grafeno, negro de carbono, nanotubos de carbono (CNTs) e fibra de carbono, são amplamente utilizados para a aplicação eletroquímica, como sensor eletroquímico e eletrocatalise (JIWANTI *et. al.*, 2021). O eletrodo de carbono tem propriedades distintas em comparação aos eletrodos metálicos de ouro, prata ou platina, como: vida útil extensa para aplicação eletroquímica, custo relativamente baixo, janela de potencial mais ampla e modificação de superfície controlável (JIWANTI *et. al.*, 2021).

Entre os eletrodos a base de carbono, o eletrodo de carbono vítreo é um dos mais utilizados por apresentar algumas vantagens em relação aos demais como: taxa de oxidação muito baixa, mesmo a temperaturas elevadas, Tabela 2.4, indicando uma maior resistência a ataques químicos e tamanho pequeno dos poros. Esta propriedade junto com a anterior faz com que ele seja um material bastante atrativo para preparação de eletrodos inertes, podendo ser utilizado em meios altamente corrosivos, como em ácido sulfúrico (ALEIXO, 2012; ALEIXO, *et al.*, 2012).

Tabela 2.4 Taxa de oxidação a 800 ± 5 °C em N₂ (g): O₂ (g) de 81:19 (% v/v).

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

Fonte: (VAN DER LINDEN; DIEKER, 1980).

Além disso, a faixa de potencial utilizável desse eletrodo estende-se à valores mais comparáveis aos eletrodos de platina, mas possui uma vantagem em relação a este por poder ser utilizado na faixa catódica, mesmo em soluções ácidas. Em relação a outros eletrodos de carbono, como o grafite pirolítico, ele atua em uma maior extensão de potencial, Figura 2.11 (ALEIXO, 2012; ALEIXO, *et al.*, 2012).

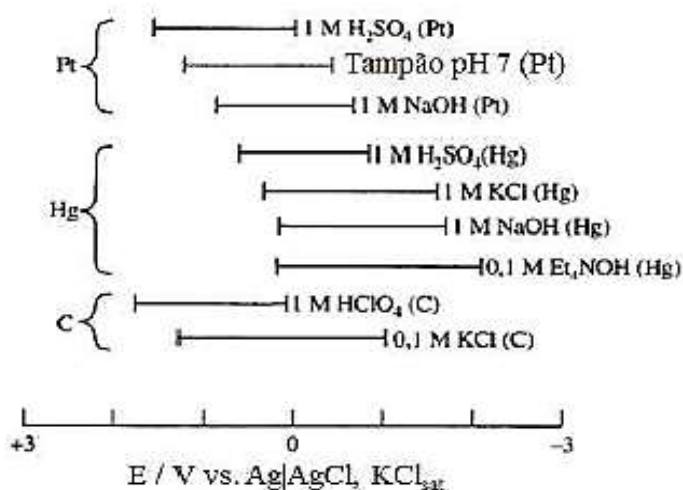


Figura 2.11. Intervalos de potencial para três tipos de eletrodos de trabalho em diversos eletrólitos de suporte.

Fonte: (SKOOG *et al.*, 1998).

Os materiais de carbono vítreo são geralmente produzidos em um meio com programa de aquecimento controlado (acima de 1200 °C), de um material de resina polimérico (fenol-formaldeído) em atmosfera inerte (BOKROS, 1977). Dando origem a um material de estrutura semelhante a várias fitas empilhadas umas sobre as outras. Este arranjo confere a possibilidade da construção do material em diversos formatos, com densidade relativamente baixa (ALEIXO, 2012).

Para obtenção de resultados reprodutíveis, o eletrodo de carbono vítreo também necessita de alguns pré-tratamentos. Apesar da quantidade de procedimentos descritos na literatura ser extensa, de forma geral, alguns aspectos devem ser considerados, como por exemplo: para obter superfícies bem definidas, os eletrodos precisam ser lixados com lixa de papel de espessura pequena, seguida de polimento mecânico com alumina ou suspensão de óxido de cromo (III). Este procedimento é necessário porque a superfície do carbono vítreo tem uma porosidade muito baixa, entretanto, dependendo da qualidade do material, algumas cavidades podem ocorrer (ALEIXO, 2012).

Acredita-se que essas cavidades são decorrentes do processo de aquecimento durante a carbonização, em que ocorre elevação da temperatura muito rápida, assim os gases formados têm pouco tempo para difundir no material. Dessa forma, quanto mais cuidadoso for o processo de aquecimento, menor será a quantidade de cavidades e melhor o eletrodo irá funcionar (VAN DER LINDEN; DIEKER, 1980; ALEIXO, 2012).

Outros aspectos a considerar é a necessidade de limpeza dos eletrodos por lavagem com etanol ou clorofórmio quando estes estão sujos por adsorção de reagentes ou produtos da reação de oxidação/redução (VAN DER LINDEN; DIEKER, 1980; ALEIXO, 2012; ALEIXO, *et al.*, 2012).

Para aumentar a sensibilidade ou seletividade do eletrodo de carbono vítreo, a sua superfície pode sofrer modificação intencional com o recobrimento por filme metálico através da aplicação de vários ciclos voltamétricos em um eletrólito de suporte adequado (VAN DER LINDEN; DIEKER, 1980). Ressalta-se que para evitar descamação irreparável da superfície do eletrodo, inutilizando-o, cuidados devem ser tomados para não gerar nele uma alta densidade de corrente (maior que 20 mA cm^{-2}) (VAN DER LINDEN & DIEKER, 1980 ALEIXO, 2012).

2.3.2 Eletrodo de Pasta de Carbono

O primeiro eletrodo de pasta de carbono (*Carbon Paste Electrode, CPE*) foi desenvolvido em 1958 por Adams. O objetivo deste, era preparar um eletrodo que pudesse ser utilizado em regiões de potenciais anódicos, onde o Eletrodo Gotejante de Mercúrio (EGM) apresenta limitações devido à oxidação do mercúrio metálico e que a superfície pudesse ser renovada a cada nova gota. O primeiro CPE consistia de um eletrodo gotejante constituído de pó de grafite e tribromometano. Apesar de não ter apresentado resultados satisfatórios, devido à alta resistividade do aglutinante líquido orgânico utilizado, além de este separar as partículas de carbono quando a composição era suficiente fluida no capilar do eletrodo, levando a uma desconexão elétrica, a sua construção auxiliou no desenvolvimento de novos procedimentos eletroanalíticos para construção de outros CPEs. (ADAMS, 1958; ŠVANCARA, *et al.*, 2012)

Posteriormente, Adams e colaboradores desenvolveram um eletrodo de CPE similar ao aspecto do que é utilizado atualmente, consistia de uma haste de Teflon, com uma pequena cavidade a ser preenchida com a pasta de carbono misturada a um aglutinante, e um fio metálico de platina através do centro da haste para realizar o contato elétrico no CPE (ŠVANCARA *et al.*, 2012), similar ao representado na Figura 2.12.

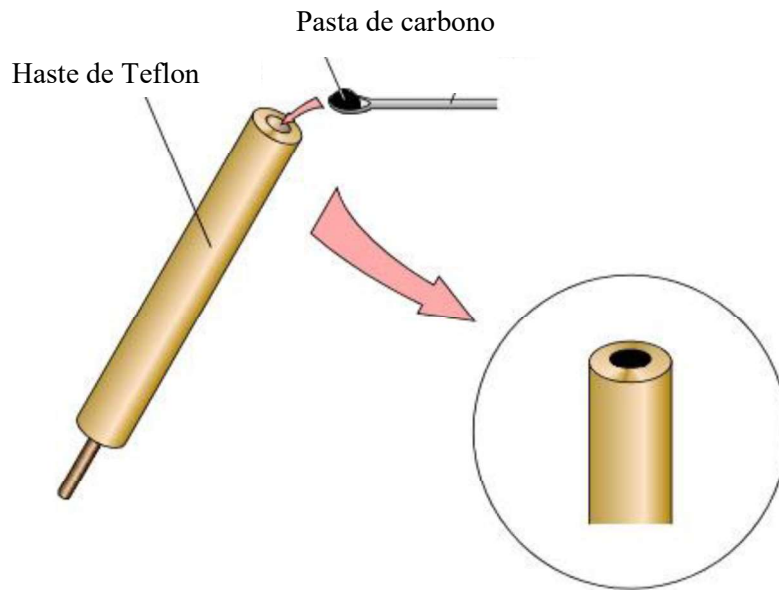


Figura 2.12. Representação do CPE.

Fonte: ALS Co Ltd.

A composição básica da pasta de carbono que será inserida no CPE, consiste de carbono em pó, por exemplo, carbono grafite, que é a fase eletroquimicamente ativa e um aglutinante, constituído de óleo mineral, entre outros. O pó de carbono deve ser puro, ter baixa capacidade de adsorção de oxigênio e de impurezas eletroativas presentes na solução e apresentar uma distribuição granulométrica uniforme (ULAKHOVICH *et. al.*, 1993). O aglutinante deve ser inerte, não condutor, imiscível em água, ter baixa volatilidade e puro. A finalidade da adição do aglutinante é deixar a pasta com uma consistência adequada para ser compactada na cavidade do CPE, além de preencher os espaços entre as partículas de pó de carbono utilizado (ALEIXO, 2018).

As vantagens do CPE são: baixa corrente residual de fundo - menor que nos eletrodos de grafite pirolítico e de carbono vítreo; reprodutibilidade de varreduras voltamétricas sucessivas; aplicável em potenciais anódicos e catódicos; superfície facilmente renovada por raspagem entre cada repetição, o que evita a passivação do eletrodo por sucessivas adsorções de produtos gerados durante a análise; maior superfície ativa para as mesmas dimensões geométricas comparado a outros eletrodos a base de grafite exibe uma maior absorvidade das substâncias em sua superfície, tornando-o mais sensível. (ADAMS, 1958; ŠVANCARA *et. al.*, 2012).

2.3.3 Eletrodos quimicamente modificados

Os Eletrodos Quimicamente Modificados (EQM) – termo introduzido por Murray - contêm espécies quimicamente ativas, imobilizadas em suas superfícies, com o objetivo de controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução (MURRAY *et. al.*, 1975).

A modificação da superfície do eletrodo em eletrodos sólidos, como os eletrodos de carbono vítreo ou a modificação da composição da pasta de carbono no CPE é realizada com a finalidade de aumentar a sensibilidade do método por meio do controle da seletividade e/ou reatividade do eletrodo.

Os EQM são utilizados, de modo geral, para as seguintes funções: acumular ou pré-concentrar o analito de interesse na superfície do eletrodo, para aumentar a sensibilidade do método, por meio da interação química seletiva entre a espécie a ser acumulada e o modificador, envolvendo mecanismos de complexação, troca iônica, ligação covalente, quimissorção ou extração; promover uma reação química seletiva entre o analito inicialmente eletroinativo e o reagente previamente imobilizado ao eletrodo de trabalho, permitindo a transferência de elétrons entre analito e eletrodo, diminuindo a interferência, o que melhora a seletividade do método como resultado de interações específicas do material de modificação com a molécula alvo; reduzir a energia de ativação da transferência eletrônica, que induz a rápida oxidação ou redução da espécie de interesse, por meio da eletrocatalise, que é caracterizada pelo deslocamento do potencial de pico do processo eletródico para valores mais próximos de zero, melhorando a seletividade do método (SHARMA *et. al.*, 2018; MARCOLINO, 2007).

Alguns trabalhos são encontrados na literatura relatando a aplicação de eletrodos de carbono modificados, como: a fabricação de biossensor de catecol (CC) com base em óxido de grafeno reduzido (rGO) em nanofolha de β -ciclodextrina (β -CD) imobilizada, usando nafion (NIKHIL *et al.*, 2021); superfície do GCE modificado por eletrodeposição com compósito de ácido esteárico e nanop prata para determinação do agrotóxico Paraoxon em cebola e grãos de arroz (KUMARAVEL *et. al.*, 2020); modificação da pasta em CPE com nanopartículas de óxido de níquel/nanotubos de carbono como um material de detecção para a investigação potenciométrica de Amprolium em carne de frango (ABDEL-RAOOF *et al.*, 2021); com sílica gel, na análise do herbicida Linuron em água e solo (PRABHU, *et al.*, 2021); com BN-Fe₃O₄-Pd para análise do antibiótico sulfametoxazol (TAJIK, *et. al.*, 2021).

2.3.4 EQM com líquidos iônicos

Os primeiros relatórios que descreviam pesquisas realizadas com EQM relatavam modificação de eletrodos com moléculas adsorvidas, grupos funcionais covalentemente ligados, filmes poliméricos, mas ainda não havia sido utilizado depósitos líquidos. A partir de 1990, no entanto, iniciou-se os estudos com deposição de óleos ativos na superfície de eletrodos e, posteriormente, formação de filmes ou gotas de líquidos hidrofóbicas na superfície dos eletrodos também foram relatadas (OPALLO & LESNIEWSKI, 2011).

Dentro dessa perspectiva, um dos primeiros trabalhos descreviam a utilização de líquidos iônicos para a modificação de eletrodos (OPALLO & LESNIEWSKI, 2011).

Os líquidos iônicos são compostos que geralmente possuem pontos de fusão abaixo da temperatura ambiente, devido às fracas interações iônicas e baixa tendência à cristalização, por ser constituído pela combinação de um grande cátion, geralmente assimétrico, e um ânion menor. Como exemplo, pode-se citar o tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio ($C_4\text{minBF}_4$), Figura 2.13 (OPALLO & LESNIEWSKI, 2011).

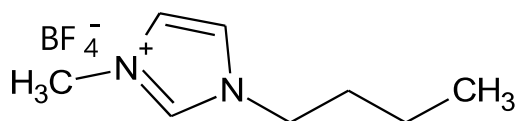


Figura 2.13. Estrutura molecular do líquido iônico $C_4\text{minBF}_4$.

Desde 2000, os líquidos iônicos tem sido aplicados para modificação de eletrodos. Até o ano de 2021, foram publicados até 1080 artigos sobre eletrodos modificados com líquidos iônicos, segundo dados de pesquisa na *Web of Science*. Em eletroquímica a sua aplicação para a modificação de eletrodos é útil devido as suas propriedades como hidrofobicidade, alta viscosidade, estrutura iônica, condutividade iônica e baixa volatilidade (OPALLO; LESNIEWSKI, 2011.)

A modificação de eletrodos com LI é realizada para diversas aplicações, como por exemplo: o LI brometo de 1-butil-3-metilimidazólio juntamente com a forma polimórfica h do óxido de molibdênio (h-MoO₃) foram ancorados sobre a superfície de GCE para análise do agrotóxico imidacloprida em vegetais (KAMBLE *et al.*, 2021); um eletrodo composto contendo um cristal de líquido iônico imidazólico (ILC) com um núcleo bifenil foi sintetizado para formar um material compósito com a pasta de carbono a ser usada no CPE para a detecção eletroquímica do paracetamol (MANGAIYARKARASI *et. al.*, 2020); a determinação

eletroquímica de Penicilina G de potássio foi realizada com CPE modificado com Nanopartículas de TiO_2 e o LI iodeto de octilpiridínio em amostras de leite, formulações farmacêuticas e amostras biológicas (BAEZZAT *et. al.*, 2021).

3. Referências Bibliográficas

- ABDALLAH, I.; FISCHER, A.J.; ELMORE, C.L.; SALTVEIT, M.E.; ZAKI, M. Mechanism of resistance to Quinchlorac in smooth crabgrass (*Digitaria ischaemum*). **Biochemistry and Physiology of Pesticide**, v. 84, 38-48, 2006.
- ADAMS, R.N. Carbon Paste Electrodes. *Analytical Chemistry*, v. 30, n. 9, 1958, p. 1576.
- ALEIXO, H.; SACZK, A. A.; DE OLIVEIRA, M. F. ; Okumura, L. L. . Determination of Tetradifon in Brazilian Green Bell Pepper by Differential Pulse Voltammetry. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 159, p. B775-B781, 2012.
- ALFONSO, L-F.; GERMÁN, G.V.; CARMEN, P. C. M.; HOSSEIN, G. Adsorption of organophosphorus pesticides in tropical soils: The case of karst landscape of northwestern Yucatan. **Chemosphere**, v. 166, p. 292-299, 2017.
- ALS Co., Ltd. Electrochemistry & Spectroelectrochemistry. Disponível em: <https://www.als-japan.com/1368.html>. Acessado em: 11/09/2021.
- AMARANTE J. R., O. P.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. Glifosato: Propriedades, Toxicidade, Usos e Legislação. **Química Nova**, 25, 589, 2002.
- AMARO, A. C. E.; BARON, D.; ONO, E. O. Physiological effects of strobilurin and carboxamides on plants: an overview. **Acta Physiologiae Plantarum**, v. 42, n.1, 1-21, 2020.
- AMORIM, L.; KUNIYUKI, H. In: **Manual de Fitopatologia: doenças das plantas cultivadas**, 4rd ed.; Kimati, H.; Amorim, L.; Rezende, J.A.M.; Bergamin filho, A.; Camargo.; eds.;L.E.A. Agronômica Ceres, São Paulo, 2005, 639-651.
- ANGIONI, A.; DEDOLA, F.; GARAU, V. L.; SCHIRRA, M.; CABONI, P.; J. Fate of Iprovalicarb, Indoxacarb, and Boscalid Residues in Grapes and Wine by GC-ITMS. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.5, n.9, p. 6806–6812, 2011.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Guia para elaboração de rótulo e bula de agrotóxicos, afins e preservativos de madeira**, 2019. Disponível em: http://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/5645389/Guia+12_2.pdf/9a6b4c4f-d775-4bba-ac4a64d4c892b434. Acessado em: 17 de agosto de 2021.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitaria (Anvisa, 2014). **Ficha Boscalid**. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/B41%2B%2BBoscalid_a.pdf/97274882-d88a-486a-9251-dfb805e05d26. Acessado em 26 de junho de 2021.
- ASSIS, A. P. **Desenvolvimento de método voltamétrico para determinação do herbicida tebutiurom em amostras de açúcar**. Tese de Doutorado do Departamento de Química. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

ASSIS, A. P.; OKUMURA, L. L. ; SACZK, A. A. ; DE OLIVEIRA, M. F . New Voltammetry-Based Technique for the Determination of Tebuthiuron in Crystal and Brown Sugar Samples. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 27-35, 2013.

BAEZZAT, M. R.; POURGHOBADI, Z.; POURGHOBADI, R. Nanomolar determination of Penicillin G potassium (PGK) salt using a Carbon Paste Electrode modified with TiO₂ nano particles /Ionic Liquids in real samples. **Materials Chemistry and Physics**, 270, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124641>.

BRASIL. Coordenação de Estudos Legislativos – CEDI. **LEI Nº 7.802, DE 11 DE JULHO DE 1989**. Disponível em: https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop_mostrarintegra;jsessionid=614EC16F7D8D7AE269B05055528F1B7D.proposicoesWebExterno1?codteor=356265&filename=LegislacaoCitada+-PL+6189/2005. Acessado em: 17 de agosto de 2021.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

CARDOSO, M. H. W. M. **Aspectos técnicos dos agrotóxicos**. 2019. Disponível em: http://saboresesaberes.injc.ufjf.br/arquivos/jnc2019/palestra_Aspectos_tecnicos_dos_agrotoxicos.pdf. Acessado em 19 de agosto de 2018.

CHEN, X.; HE, S.; GAO, Y.; MA, Y.; HU, J.; LIU, X. Dissipation behavior, residue distribution and dietary risk assessment of field-incurred boscalid and pyraclostrobin in grape and grape field soil via MWCNTs-based QuEChERS using an RRLC-QqQ-MS/MS technique. **Food Chemistry**, v. 274, p. 291-297, 2019.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecária. **Agrotóxicos registrados para a cultura da Videira - Safra 2020/21**. Beto Gonçalves, 2020. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/215900/1/ComTec-216.pdf>. Acessado em: 19 de agosto de 2021.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Quinchlorac. Disponível em: http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation2015/QUINCHLORAC__287_.pdf. Acessado em: 20 de Agosto de 2021.

FEI, J.; LUO, L.; HU, S.; GAO, Z. Amperometric determination of ascorbic acid at electrodeposited redox polymer film modified gold electrode. **Eletroanalysis**, v. 16, n.4, p. 319, 2004.

FIDÉLIS, M. R. **Método voltamétrico para a determinação simultânea de procimidona e tebutiuron em água**. Dissertação de Mestrado do Departamento de Química. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

GAO, Y.; PAN, X.; SUN, X.; LI, J.; DONG, L. Is the protection of photosynthesis related to the mechanism of Quinchlorac resistance in *Echinochloa crus-galli* var. *zelayensis*? **Gene**, v. 683 p. 133–148, 2019.

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

GARRIDO, L. R. BOTTON, M. **Recomendações Técnicas para o Manejo das Pragas e Doenças Fúngicas da Videira na Região Sul do Brasil**. 2015 Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/130312/1/Circular-Tecnica-117-online.pdf>. Acessado em 19 de agosto de 2021.

GROSSMANN, K., KWIATKOWSKI, J. Evidence for a causative role of cyanide, derived from ethylene biosynthesis, in the herbicidal mode of action of Quinchlorac in barnyardgrass. **Biochemistry and Physiology of Pesticide**, v.51, n. 2, 150-160, 1995.

HUANG, B.; YAND, D.; WANG, X.; WANG, X.; FANG, W.; ZHANG, D.; OUYANG, C.; WANG, Q.; CAO, A. Soil fumigation alters adsorption and degradation behavior of pesticides in soil. **Environmental Pollution**, v. 246, p.264-273, 2019.

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais. **Boletins anuais de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil**. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/relatorios/quimicos-e-biologicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acessado em 17 de agosto 2021.

JABOT, C.; DANIELE, G.; GIROUD, B.; TCHAMITCHIAN, S.; BELZUNCES, L. P.; CASABIANCA, H.; VULLIET, E. Detection and quantification of boscalid and its metabolites in honeybees. **Chemosphere**, v.156, p.245-251, 2016.

JIN, M.; CHEN, L.; DENG, X. W.; TANG, X. Development of herbicide resistance genes and their application in rice. **The Crop Journal**. DOI: 10.1016/j.cj.2021.05.007

JIWANTI, P. K.; SAULTANA, S.; WICAKSONO, W. P.; EINAGA, Y. Metal Modified Carbon-Based Electrode for CO₂ Electrochemical Reduction: A Review. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115634>.

KALKURA, P.; RAJ B, P.; KASHYAP N, S.; RAMYASHREE Ms, S. Pest Control Management System using Organic Pesticides. **Global Transitions Proceedings**, 2021. DOI: 10.1016/j.glt.2021.08.058.

KAMBLE, B. B.; AJALKAR, B. D.; TAWADE, A. K.; SHARMA, K. K.; MALI, S. S.; HONG, C. K.; BATHULA, C.; KADAM, A. N.; TAYADE, S. N. Ionic liquid assisted synthesis of h-MoO₃ hollow microrods and their application for electrochemical sensing of Imidacloprid

pesticide in vegetables. **Journal of Molecular Liquids**, 324, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115119>.

KÁROLY, N.; DUCA, R. C.; LOVAS, S.; CRETA, M.; SCHEEPERS, P. T. J.; GODDERIS, L.; ÁDAM, B. Systematic review of comparative studies assessing the toxicity of pesticide active ingredients and their product formulations. **Environmental Research**, 181, 108926, 2020. DOI: 10.1016/j.envres.2019.10892.

KOESUKWIWAT, U.; SANGUANKAEW, K.; LEEPIPATPIBOON, N. Rapid determination of phenoxy acid residues in rice by modified QuEChERS extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Analytica. Chimica Acta**, v. 626, p.10-20, 2008.

LACERDA, M. C.; NOLDIN, J. A. Agência Embrapa de Informação Tecnológica (ageitec). **Manejo de Plantas Daninhas**. Disponível em: <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000fojwocdg02wyiv80bhgp5pxhfd7sr.html>. Acessado em: 24 de agosto de 2021.

LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. **Saúde debate**, v.42, n.117, p.518-534, 2018.

MANGAIYARKARASI, R.; PREMLATHA, S.; KHAN, R.; PRATIBHA, R.; UMADEVI, S. Electrochemical performance of a new imidazolium ionic liquid crystal and carbon paste composite electrode for the sensitive detection of paracetamol. **Journal of Molecular Liquids**, v.319, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114255>.

MARCOLINO, L. H. J. **Eletrodos voltamétricos e amperométricos para a determinação de espécies de interesse farmacêutico**. Tese (Doutorado Em Química), 166p. Universidade Federal De São Carlos, 2007.

MATTICE, J.D., SKULMAN, B.W., NORMAN, R.J., GBUR, E.E. Analysis of river water for rice pesticides in eastern Arkansas from 2002 to 2008. **J. Soil Water Conserv**, v.65, p.130–140, 2010.

MELLO, L. M. R.; MACHADO, C. A. E. **Vitivinicultura brasileira: panorama 2019**. Comunicado Técnico 214 – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2020. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/215377/1/COMUNICADOTECNICO-214-Publica-602-versao-2020-08-14.pdf>. Acessado em 3 de agosto de 2021.

MENEZES, C.C.; LEITEMPERGER, J.; SANTI, A.; LÓPEZ, T.; VEIVERBERG, C.A.; PEIXOTO, S.; ADAIME, M.B.; ZANELLA, R.; VARGAS, N.B.; LORO, V.L. The effects of diphenyl diselenide on oxidative stress biomarkers in *Cyprinus carpio* exposed

to herbicide Quinchlorac (Facets). **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v.81, p. 91-97, 2012.

MENDES, C. R. A.; MENDES, C. E. P.; SANTOS, F. S. E.; LUZ, K. S. R.; SANTANA, L. P. Agrotóxicos: principais classificações utilizadas na agricultura brasileira - uma revisão de literatura. **Revista Maestria**, v.17, p. 95-107, 2019.

MENDES, K. F.; SOUSA, R. N.; TAKESHITA, V.; ALONSO, F. G.; RÉGO, A. P. J.; TORNISIELO, V. L. Cow bone char as a sorbent to increase sorption and decrease mobility of hexazinone, metribuzin, and Quinchlorac in soil. **Geoderma**, v.343, p.40–49, 2019.

MENEZES, C. C.; JARABO, I.R.; SITCHA, J.A.M.; LEITEMPERGER, J.; BALDISSEROTTO, B.; MANCERA, J.M.; ROSEMBERG, D. B.; LORO, V. L. Diet with Diphenyl Diselenide Mitigates Quinchlorac Toxicity in Silver Catfish (*Rhamdia quelen*). **Journal Plos One**, v. 9, n. 12, 1-16, 2014.

MURRAY, R. W.; MOSES, P. R.; WIER, P. Chemically modified tin oxide electrode. **Analytical Chemistry**, 1975, v. 47, n. 12, p.1882-1886.

NORSWORTHY, J. K.; BANGARWA, S. K.; SCOTT, R. C.; STILL, J.; GRIFFITH, G. M. Use of propanil and Quinchlorac tank mixtures for broadleaf weed control on rice (*Oryza sativa*) levees. **Crop Protection**. v. 29, p.255-259.

OPALLO, M.; LESNIEWSKI, A. A review on electrodes modified with ionic liquids. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 656, p.2–16, 2011.

PARA. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos. **Relatório das análises de amostras monitoradas no período de 2017 a 2018**. Brasília, 2019.

PACHECO, W. F. **Desenvolvimento e comparação de métodos voltamétricos para a determinação de ciclofenil e primaquina em medicamentos e em urina**. Dissertação (mestrado em química), 111 f. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro, 2013.

PARREIRA, D. F. P.; NEVES, W. S.; ZAMBOLIM, L. Resistência de Fungos a Fungicidas Inibidores de Quinona. **Revista Trópica – Ciências Agrárias e Biológicas**, v. 3, n. 2, p. 24-35, 2009.

PEIXOTO, C. M.; DIAS, M. I.; ALVES, M. J.; CALHELA, R. C.; BARROS, L.; PINHO, S.; FERREIRA, I. C. F. R. Grape pomace as a source of phenolic compounds and diverse bioactive properties. **Food Chemistry**, v. 253, p. 132–138, 2018.

- PEREJA, L.; PARADA, A. P.; AGÜERA, A.; CESIO, V.; HEINZEN, H.; ALBA, A. R. F. Photolytic and photocatalytic degradation of Quinchlorac in ultrapure and paddy field water: Identification of transformation products and pathways. **Chemosphere**, v.87, 838-844, 2012.
- PERSCH, T. S. P.; SILVA, P. R.; SANTOS, S. H. D.; FREITAS, B. S.; OLIVEIRA, G. T. Changes in intermediate metabolism and oxidative balance parameters in sexually matured three-barbeled catfishes exposed to herbicides from rice crops (Roundup®, Primoleo® and Facet®). **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v.58,170–179, 2018.
- PEVASPEA. Saúde da População Exposta à Agrotóxicos. **Material técnico intoxicações agudas por agrotóxicos atendimento inicial do paciente intoxicado**. Disponível em: https://www.saude.pr.gov.br/sites/default/arquivos_restritos/files/documento/2020-04/intoxicacoesagudasagrototoxicos2018.pdf. Acessado em: 17 de agosto de 2021.
- PINTADO, S.; GÓMEZ, L.; AMARO, R. R.; MONTOYA, M. R.; MELLADO, J. M. R. 2D nucleation in the electroreduction of 8-quinolinecarboxylic acid, and the herbicide quinmerac on mercury electrodes. **Electrochimica Acta**, v.58, 662-667, 2011.
- PPDB. Pesticide Properties DataBase. **Boscalid (Ref: BAS 510F)**. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/86.htm>. Acessado em: 20 de agosto de 2021.
- PRATA, F.; LAVORENTI, A.; Comportamento de Herbicidas no solo: Influência da Matéria Orgânica. **Revista Biociência**, v.6, n.2, p.17-22, 2000.
- QUINTINO, M. S. **Desenvolvimento de sensores eletroquímicos associados a batch injection analysis (bia) para aplicações analíticas**. Tese de Doutorado do Instituto de Química. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- REBELO, A.M.; HELLER, M.; DOLZAN, M. D.; DESCHAMPS, F. C.; ABATE, G.; MICKE, G. A.; GRASSI, M. T. Determination of twenty pesticides in rice using QuEChERS and LC-ESI-MS / MS. **Analytical Methods** v. 6, p. 9469-9476, 2014.
- REDL, M.; SITAVANC, L.; HANOUSEK, F.; STEINKELLNER, S. A single out-of-season fungicide application reduces the grape powdery mildew inoculum. **Crop Protection**,149, 105760, 2021. DOI: 10.1016/j.cropro.2021.105760.
- REIJENGA, J.; HOOF, A.; LOON, A.; TEUNISSEN, B. Development of Methods for the Determination of pKa Values. **Analytical Chemistry Insights**, v.8, p.53–71, 2013.
- RESGALLA, J.C.; NOLDIN, J.A.; TAMANAHA, M.S.; DESCHAMPS, F.C.; EBERHARDT,D.S.; RÖRIG,L. R. Risk analysis of herbicide Quinchlorac residues in irrigated rice areas. **Ecotoxicology**, v.16, 565-571, 2007.

SARKER, S.; AKBOR, M. A.; NAHAR, A.; HASAN, M.; ISLAM, A. R. M. T.; SIDDIQUE, M. A. B. Level of pesticides contamination in the major river systems: A review on South Asian countries perspective. **Heliyon**, 7, e07270, 2021.

SHARMA, S.; SINGH, N.; TOMAR, V.; CHANDRA, R. A review on electrochemical detection of serotonin based on surface modified electrodes. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 107, p.76–93, 2018.

SHI, G.; LI, Y.; XI, G.; XU, Q.; HE, Z.; LIU, Y.; ZHANG, J.; CAI, J. Rapid green synthesis of gold nanocatalyst for high-efficiency degradation of Quinchlorac. **Journal of Hazardous Materials**, v.335, p.170–177, 2017.

SILVA, D. X.; ZUNIGA, A. D. Evaluation of the electro-catalytic oxidation of ascorbic acid, using a platinum electrode modified with poly-3- methylthiophene. **Enciclopédia Biosfera**, v. 8, n.14, p. 1924-1941, 2012.

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

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

SOUZA, D.; MACHADO, S. A.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos teóricos. **Química Nova**, v.26, n.1, p. 81-89, 2003.

SONG, D.; SUN, H.; JIANG, X.; KONG, F.; QIANG, Z.; ZHANG, A.; LIU, NH.; QU, J. Determination of pKa and the Corresponding Structures of Quinchlorac Using Combined Experimental and Theoretical Approaches. **Journal of Molecular Structure**, v. 1152, 53–60, 2018.

ŠVANCARA, I.; KALCHER, K.; WALCARIUS, A.; VYTRÁS, K. **Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes**. 1ª ed. Nova York: Taylor & Francis Group, 2012.

TÖFOLI, J. G.; DOMINGUES, R. J. Alternarioses em hortaliças:sintomas, etiologia e manejo integrado. 2006. **Artigo em Hypertexto**. Disponível em: http://www.infobibos.com/Artigos/2006_3/alternarioses/Index.htm. Acessado em: 20/8/2021.

TONI, L. R. M; SANTANA, H.; ZAIA, D. A. M. Adsorção de glifosato sobre solos e minerais. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 829-833, 2006.

ULAKHOVICH, N.A.; MEDYANTSEVA, E.P.; BUDNIKOV, G.K. Carbon-Paste Electrode As A Sensor In Voltammetric Analysis. *Journal of Analytical Chemistry*. 1993, v.48, n.6, p. 682.

- VAN DER LINDEN, W. E.; DIEKER, J. W. Glassy carbon as electrode material in electro-analytical chemistry. **Analytica Chimica Acta**, v. 119, n.1, p.1-24, 1980.
- VENANCIO, W.S.; RODRIGUES, M.A.T.; BEGLIOMINI, E; SOUZA, N.L. Physiological effects of strobilurim fungicides on plants. **UEPG – Ciência Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharia**, v.9, n.3, p.59-68, 2003.
- VENKATACHALAPATHY, R.; PACKIRISAMY, A. S. B.; RAMACHANDRAN, A. C. I.; UDHYASOORIYAN, L. P.; PETER, M. J.; SENTHILNATHAN, K.; BASHEER, V. A.; MUTHUSAMY, S. Assessing the effect of chitosan on pesticide removal in grape juice during clarification by gas chromatography with tandem mass spectrometry. **Process Biochemistry**, v. 94, p.305–312, 2020.
- VIDAL, J.; BÁEZ, M. E.; SALAZAR, R. Electro-kinetic washing of a soil contaminated with Quinchlorac and subsequent electro-oxidation of wash water. **Science of the Total Environment**. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143204
- WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 2 ed. New York: John Wiley e Sons, 2001.
- WANG, J.; LV, M.; ISLAM, F.; GILL, R.A; YANG, C.; ALI, B.; YANG, G.; ZHOU, W. Salicylic acid mediates antioxidante defense system and ABA pathway related gene expressionin *Oryza sativa* against Quinchlorac toxicity. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.133, p. 146-156, 2016.
- WANG, J.; ZHANG, C.; LIAO, X.; TENG, Y.; ZHAI, Y.; YUE, W. Influence of surface-water irrigation on the distribution of organophosphorus pesticides in soil-water systems, Jiangnan Plain, central China. **Journal of Environmental Management**, v. 281, p.111874, 2021. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.111874.
- YANG, Y.; SING, R. P.; SONG, D.; CHEN, Q.; ZHENG, X. Synergistic effect of *Pseudomonas putida* II-2 and *Achromobacter* sp. QC36 for the effective biodegradation of the herbicide Quinchlorac. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 188, p.109826, 2020.
- XIE, M.; ZHAO, F.; ZHANG, Y.; XIONG, Y.; HANS, S. Recent advances in aptamer-based optical and electrochemical biosensors for detection of pesticides and veterinary drugs. **Food Control**, 131, 108399, 2022.
- XU, J.; ZHANG, Z.; LI, X.; WEI, J.; WU, B. Effect of nitrous oxide against *Botrytis cinerea* and phenylpropanoid pathway metabolism in table grapes. **Scientia Horticulturae**, v.254, 99–105, 2019.

ZARA, A. L. S. A.; SANTOS, S. M.; FERNANDES-OLIVEIRA, E. S.; CARVALHO, R. G.; COELHO, G. E. Estratégias de controle do *Aedes aegypti*: uma revisão. **Epidemiologia e Serviços de Saúde**, 25, 2, 391-404, 2016.

ZHANG, R.; BAI, X.; SHAO, J. CHEN, A.; WU, H.; LUO, S. Effects of zero-valent iron nanoparticles and Quinchlorac coexposure on the growth and antioxidant system of rice (*Oryza sativa* L.). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 203, p.111054. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2020.111054.

Capitulo 3

Artigo 1

Determinação direta de Boscalid em extratos e suco da uva roxa por voltametria de pulso diferencial usando um eletrodo de pasta de carbono

Resumo

Uma nova metodologia para determinação do fungicida Boscalid (BSC) foi desenvolvida e aplicada com sucesso em suco integral, extrato de casca, polpa e semente de uva roxa (*Vitis labrusca L.*) utilizando eletrodo de pasta de carbono (CPE) sem pré-tratamento da amostra. A Voltametria cíclica (CV) indicou a presença de um processo catódico irreversível do BSC a $-1,21 \text{ V vs. Ag|AgCl (KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}\text{)}$ em uma solução de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ HCl / acetona 70:30 (v/v). Esse comportamento também foi observado por meio da Voltametria de Onda Quadrada (SWV). A técnica de Voltametria de Pulso Diferencial (DPV) mostrou ser a mais sensível e com maior seletividade para quantificação do BSC. A influência do pH na redução do BSC foi investigada em tampão Britton-Robinson (BR) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,00 -12,00). Os limites de detecção (LD) obtidos a partir das curvas de calibração nas diferentes amostras foram: $0,107 \text{ mg L}^{-1}$ para água deionizada; $0,146 \text{ mg L}^{-1}$ para suco integral de uva roxa; $0,922 \text{ mg kg}^{-1}$ para extratos de cascas; $0,818 \text{ mg kg}^{-1}$ para polpa de uva e $0,691 \text{ mg kg}^{-1}$ para sementes de uva. Os valores correspondentes do Limite de Quantificação (LQ) para as mesmas amostras foram: $0,358 \text{ mg L}^{-1}$; $0,486 \text{ mg L}^{-1}$; $2,87 \text{ mg kg}^{-1}$; $2,73 \text{ mg kg}^{-1}$ e $2,51 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. Além disso, as taxas de recuperação para os diferentes níveis de concentração na faixa investigada variaram entre 97,13 e 103,4%. Todos os testes realizados com as amostras não exigiram etapas de extração ou pré-concentração de BSC, resultando em uma metodologia rápida, simples e barata.

Palavras chave: Boscalid, uva roxa, voltametria.

Introdução

A uva, pertencente à família *Vitaceae* e ao gênero *Vitis*, é uma das frutas mais cultivadas no mundo.¹ O valor econômico agregado à uva e seus derivados se deve ao seu sabor agradável e aos benefícios à saúde humana. Os benefícios decorrem da presença de compostos fenólicos como antocianinas e flavonóides, além do resveratrol (um polifenol), que possuem importantes propriedades antioxidantes, anticarcinogênicas, antiinflamatórias e antimicrobianas.²⁻⁷ Em 2019 a área mundial destinada ao seu cultivo correspondia a cerca de 7,4 milhões de hectares, sendo Espanha, China, França, Itália e Turquia os maiores produtores.⁸

No Brasil, a espécie mais cultivada é *Vitis labrusca L.*, uma uva roxa, sendo as variedades mais cultivadas: Isabel, Claret e Concord.^{9,10} As vinícolas se concentram na região Sul, principalmente na Serra Gaúcha no Rio Grande do Sul, em pequenas propriedades com produção familiar.^{11,12} Na safra de 2019, a produção de uva no Brasil foi de 1,4 toneladas, com 53,53% da produção nacional concentrada na região Sul.^{11,13} Desta, 50% foi destinada à produção de vinhos, sucos e outros subprodutos, e o restante comercializado como uvas de mesa. Em relação aos produtos industrializados, 42% são vinhos de mesa e 49% são sucos de uva.¹⁴

A uva e seus derivados fazem parte dos produtos de exportação do Brasil. Em 2019 esse setor arrecadou US\$ 104,79 milhões em exportações, sendo a uva de mesa o principal produto comercializado.¹¹ Devido à importante produção de uva em pequenas propriedades no Brasil, associada ao consumo no mercado interno e à exportação dessa matéria-prima, é fundamental garantir e monitorar a qualidade dessa fruta, além de seus subprodutos.^{13,15}

O amadurecimento das uvas ocorre em altas temperaturas e estações chuvosas, como o verão. Dessa maneira, sua produção pode ser comprometida por diversas doenças, algumas causadas por fungos, como o mofo cinzento (*Botrytis cinerea*), o oídio (*Uncinula necator*) e o míldio (*Plasmopara viticola*), entre outras.¹⁶⁻²⁰ Essas doenças se desenvolvem nas plantas no início de seu crescimento.

Essas doenças se desenvolvem nas plantas no início de seu crescimento. Os fungicidas que podem ser usados para amenizar esse problema são aqueles pertencentes aos grupos das estrobilurinas e nicotinamidas.

Isso inclui o Boscalid (BSC), membro dos grupos das nicotinamidas. Seu nome comercial é 2-cloro-N- (4'-cloro- [1,1'-bifenil] -2-il) nicotinamida e sua estrutura química é apresentada na Figura 3.1.²¹ O BSC é classificado pela Agência Nacional de Vigilância

Sanitária (Anvisa) como classe III (moderadamente tóxico), com Limite Máximo de Resíduos (LMR) em uvas de $3,0 \text{ mg kg}^{-1}$. Possui amplo espectro de aplicação foliar e atua sobre o fungo inibindo sua respiração.²²⁻²⁵

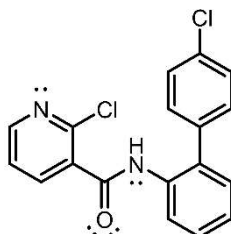


Figura 3.1 Estrutura molecular de Boscalid.

Seu amplo uso e aplicação indiscriminada levam ao acúmulo de resíduos no solo, plantas e corpos d'água. Os resíduos também podem permanecer na fruta após a colheita, podendo ser parcialmente removidos após o processo de lavagem. Por esse motivo, traços de fungicida podem ser ingeridos pelos consumidores na fruta crua ou ser transmitidos aos produtos processados.²⁶⁻²⁹

A maioria dos estudos realizados para a detecção e quantificação de resíduos de agrotóxicos tem como foco o meio ambiente ou produtos agrícolas crus, mas ignora a detecção em produtos agrícolas processados, como sucos e produtos fermentados. Portanto, estudos sobre resíduos de agrotóxicos nesses produtos são necessários, pois as etapas de processamento podem não ser suficientes para eliminá-los.²³

Metodologias analíticas baseadas em técnicas cromatográficas são mais comumente utilizadas na determinação de BSC e outros fungicidas em diferentes matrizes, devido à alta seletividade e à possibilidade de detectar resíduos ao nível de partes por bilhão (ppb), conforme mostrado na Tabela 3.1. No entanto, laboratórios sofisticados e pessoal devidamente treinado são necessários. Além disso, devido à complexidade da preparação da amostra e o alto custo dos produtos químicos, apenas análises de rotina em situações específicas podem ser viáveis.³³

Tabela 3.1 Métodos analíticos comuns usados para determinação de BSC.

Matriz	Extração	Método	Recuperação/%	Limite de detecção (LD)	Limite de quantificação (LQ)	Referência
Uva Lavada; Pele de uva; Uva inteira	Água e acetato de etila; Hexano e acetona	CG-MS	84-96	4,3 µg kg ⁻¹ ; 4,9 µg kg ⁻¹ ; 2,1 µg kg ⁻¹	14,4 µg kg ⁻¹ ; 16,3 µg kg ⁻¹ ; 6,9 µg kg ⁻¹	18
Uva; Vinho	Acetonitrila	HPLC-MS/MS	98,3-102,6	5,0 µg kg ⁻¹ ; 2,0 µg kg ⁻¹	10,0 µg kg ⁻¹ ; 10,0 µg kg ⁻¹	26
Uva	Acetato de etila e acetona	CG-ITMS	75-115	13,0 µg kg ⁻¹	41,0 µg kg ⁻¹	30
Uva	Acetona	RRLC-QqQ-MS/MS	82,9-102	0,26 µg L ⁻¹	0,001 mg kg ⁻¹	31
Vinho	Acetonitrila e metanol	UPLC-MS/MS	94	0,03 ng mL ⁻¹	0,03 ng mL ⁻¹	32

^aCG-MS: Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa; HPLC-MS / MS: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - Espectrometria de Massa em Tandem; CG-ITMS: Espectrometria de Massa por Cromatografia Gasosa-Ion-Trap; RRLC-QqQ-MS / MS: Cromatografia Líquida em Tandem acoplada a Espectrometria de Massa de Alta Resolução; UPLC-MS / MS: Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência-Espectrometria de Massa em Tandem.

Técnicas voltamétricas têm sido propostas para a análise de diversos contaminantes como uma alternativa viável à análise cromatográfica. Essas técnicas apresentam baixo custo e possibilidade de utilização de equipamentos portáteis. As análises por voltametria podem ser realizadas com soluções coloridas e sistemas contendo partículas em suspensão. E o mais importante, por dispensar as etapas complexas de extração ou pré-tratamento das amostras, permite o seu uso direto nas medições, o que seria inviável por cromatografia.³⁴ Por isso, técnicas voltamétricas rápidas, sensíveis, precisas e reproduzíveis estão sendo usadas em vários estudos.

Vários tipos de eletrodos podem ser empregados em análises voltamétricas, incluindo o uso de sensores de pasta de carbono cujo estudo da composição entre ligante e grafite, bem como a modificação da composição da pasta, influenciam a sensibilidade e seletividade das medidas voltamétricas.³⁴⁻³⁷

Na literatura, é descrito um método voltamétrico indireto para quantificar o BSC em tomates, por complexação do fungicida com íons Co (II), utilizando Voltametria de Redissolução Catódica Adsorptiva (AdCSV) e um eletrodo de grafite.³⁸

Neste trabalho foram utilizadas técnicas voltamétricas para determinar e quantificar diretamente o fungicida BSC em suco integral, extratos de casca, polpa e sementes de uva roxa *Vitis labrusca L.*, utilizando um eletrodo de trabalho de pasta de carbono (CPE).

Experimental

Produtos químicos

Os reagentes utilizados neste trabalho não foram submetidos a nenhuma etapa prévia de purificação. O BSC (99,5%), ácido cítrico (99,5%) e ácido tartárico (99,5%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (EUA). Para a preparação das soluções padrão e de trabalho, testes de solubilidade foram realizados em: acetona (99,5%); ácido clorídrico (36,5%) e hidróxido de sódio (97,0%), obtidos da Synth (Brasil). Nos estudos iniciais de otimização das condições analíticas foram utilizados tampão Britton-Robinson (BR) 0,100 mol L⁻¹, ácido acético (99,7%), ácido bórico (99,5%) e ácido fosfórico (99,0%), todos adquiridos da Vetec (Brasil).

Todos os reagentes utilizados foram preparados com água purificada pelo sistema Millipore Milli-Q com resistividade inferior a 18,2 MΩ cm⁻¹.

Equipamento

Todas as medições eletroquímicas foram realizadas usando um potenciostato/galvanostato μ Autolab Tipo III (Eco-Chemie, Holanda) conectado a um computador usando o software NOVA (versão 1.11). Uma célula eletroquímica convencional de 50 mL com tampa de Teflon® contendo três eletrodos também foi utilizada. O eletrodo de referência utilizado foi o Ag | AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹), o eletrodo auxiliar foi um fio de platina e o eletrodo de trabalho utilizado foi o eletrodo de pasta de carbono (CPE), com área superficial de 0,283 cm². Todos os eletrodos foram adquiridos da Metrohm (Suíça).

O pH das soluções foi medido quando necessário, com pHmetro (Metrohm) modelo 827 pH lab e eletrodo de vidro combinado previamente calibrado a 25 ° C.

A centrífuga (Excelsa Flex 3400) foi utilizada na preparação dos extratos de casca, polpa e semente de uva.

Seleção do eletrodo de trabalho

A composição do CPE inclui pó de grafite (99,9%, Merck, Alemanha), óleo mineral (100%, Acrós Organics, Bélgica) e n-hexano (95%, Sigma-Aldrich, EUA) para dispersar a mistura.

Foram avaliadas quatro proporções diferentes entre grafite e aglutinante (óleo mineral). O teor de grafite variou entre 65 e 80% (m/m) do total da pasta produzida. As quatro pastas de carbono foram preparadas de maneira semelhante, misturando grafite em pó e óleo mineral nas proporções adequadas. A mistura resultante de cada proporção foi dispersa em n-hexano e agitada por aproximadamente 2 horas em um agitador magnético (Corning, PC-420D) até a evaporação completa do solvente. Posteriormente, a pasta de carbono foi seca em temperatura ambiente (25 ± 1 ° C) por 24 horas antes do uso.

Para as medições voltamétricas, a pasta de carbono foi inserida no eletrodo, evitando a formação de espaços vazios em seu interior e de maneira a obter uma superfície homogênea. Após cada medição voltamétrica, a superfície do eletrodo foi renovada, removendo e recolocando a camada superficial da pasta de carbono. A DPV foi utilizada neste estudo devido à precisão e sensibilidade da técnica.

Solução estoque de BSC e soluções de trabalho

Os testes de solubilidade foram realizados em frascos Eppendorf® de 1,00 mL antes da preparação da solução estoque e da solução de trabalho.

A solução estoque de BSC foi preparada em acetona a $29,10 \text{ mmol L}^{-1}$. Para o preparo da solução de trabalho, soluções de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl e de NaOH, foram testadas como eletrólito suporte, em diferentes proporções v/v com acetona. A proporção e o eletrólito foram escolhidos considerando a solubilização do BSC e os testes voltamétricos.

Todas as soluções foram mantidas refrigeradas (abaixo de 10 ° C). A solução de trabalho de BSC $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ foi preparada transferindo uma alíquota de $350 \mu\text{L}$ da sua solução estoque para balões volumétricos de $10,00 \text{ mL}$ e completando o volume com solução eletrolítica.

Soluções de HCl $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, NaOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ e Tampão Britton-Robinson (BR) $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas em água: acetona 70:30 (v/v).

Amostras

A metodologia desenvolvida neste trabalho foi aplicada em uvas roxa *Vitis labrusca L.* (adquirida de um varejista na cidade de Viçosa, Minas Gerais, Brasil) e em suco integral de uva roxa.

As amostras de uva foram analisadas separando-as em extratos de casca, polpa e semente, preparados diariamente. A massa de 5,000 g dessas amostras foi triturada em um liquidificador. A suspensão foi transferida para um balão volumétrico de 25 mL e diluída com HCl 0,100 mol L⁻¹ em acetona 70:30 (v/v). A mistura foi agitada manualmente, centrifugada a 8.000 rpm durante 5 minutos e o sobrenadante foi utilizado como extrato. Esse processo foi utilizado para preparar os extratos de: casca, polpa e semente de uva.

Para as medidas voltamétricas, alíquotas de 10,00 mL de extrato de uva sem nenhum pré-tratamento contendo o eletrólito suporte foram adicionadas à célula eletroquímica, e os estudos foram realizados separadamente para cada amostra.

A análise do suco integral de uva roxa foi realizada adicionando-se uma alíquota de 2,00 mL para preparar uma solução de 10 mL com HCl 0,100 mol L⁻¹ em acetona 70:30 (v / v), sem nenhum tratamento prévio.

Estudos do comportamento voltamétrico do BSC

Três técnicas voltamétricas foram aplicadas para determinar o BSC: Voltametria Cíclica (CV), Voltametria de Pulso Diferencial (DPV) e Voltametria de Onda Quadrada (SWV). Antes de cada teste voltamétrico, na solução foi borbulhado gás nitrogênio para remover o oxigênio por pelo menos um minuto.

As técnicas CV e SWV foram utilizadas para investigar os processos eletródicos do fungicida, enquanto a DPV foi aplicada para quantificar o BSC com maior precisão e sensibilidade. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente (25 ± 1 ° C) em triplicata, e as soluções purgadas com nitrogênio por pelo menos um minuto.

Após selecionados: os melhores parâmetros analíticos e instrumentais, o eletrodo de trabalho e a técnica eletroanalítica mais sensível, uma curva de calibração foi construída a partir da adição de alíquotas da solução estoque de BSC ao eletrólito de suporte 0,100 mol L⁻¹ HCl / acetona 70:30 (v/v), dentro de uma faixa de trabalho de 0,9000 a 18,00 mg L⁻¹ para um volume final de 10,00 mL. A análise por regressão linear foi realizada pelo registro da resposta da intensidade da corrente de pico (I_p) em função da concentração de BSC. Diferentes situações

foram examinadas com este método, em que alíquotas apropriadas da solução estoque de BSC foram adicionadas ao eletrólito suporte 0,100 mol L⁻¹ HCl / acetona 70:30 (v/v) em água deionizada e na presença das amostras de suco integral, extratos da casca, da polpa e da semente de uva roxa.

O método também foi validado por: testes de precisão e recuperação interdias e intradias. Para este estudo, as soluções foram preparadas em três níveis de concentração (0,9000, 6,670 e 13,33 mg L⁻¹) dentro da faixa linear da curva analítica, por três adições subsequentes de alíquotas de 11 µL da solução estoque de BSC ao suco integral de uva, extratos de cascas, polpa e semente de uva roxa, contendo 0,100 mol L⁻¹ de HCl / acetona 70:30 (v/v), para um volume final de 10,00 mL para análise.

Todos os dados foram tratados com o programa OriginPro 2021®.

Estudos de interferência

Foram preparadas soluções estoque de ácido cítrico e ácido tartárico na concentração de 20,00 g L⁻¹, para serem utilizadas nas análises, como possíveis interferentes presentes nas amostras de extratos de cascas, polpa, caroço de uva e suco integral de uva roxa.

As soluções de trabalho foram preparadas com 12,00 mg L⁻¹ de BSC a 0,100 mol L⁻¹ HCl/acetona 70:30 (v/v) na presença de cada uma dos interferentes individualmente. Nessas soluções preparadas a concentração do interferente foi 10, 50 e 100 vezes maior que a do BSC (120,0; 600,0 e 1.200 mg L⁻¹, respectivamente).

Resultados e discussão

Resposta eletroquímica do BSC

A investigação inicial sobre a eletroatividade do fungicida foi realizada usando uma solução estoque 1,00 mmol L⁻¹ de BSC na presença de 0,100 mol L⁻¹ HCl /acetona 70:30 (v/v) por CV e DPV usando CPE como o eletrodo de trabalho.

O primeiro estudo voltamétrico do BSC foi realizado por CV em uma faixa de potencial entre +1,8 V a -2,0 V vs. Ag | AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹), com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹. A Figura 3.2 A mostra o voltamograma na ausência (a) e na presença (b) de 1,0 mmol L⁻¹ de BSC. Um pico catódico é observado no voltamograma por CV, no potencial -1,21 V para a

solução contendo BSC. A ausência de pico anódico na varredura inversa sugere a ocorrência de um processo de redução irreversível.

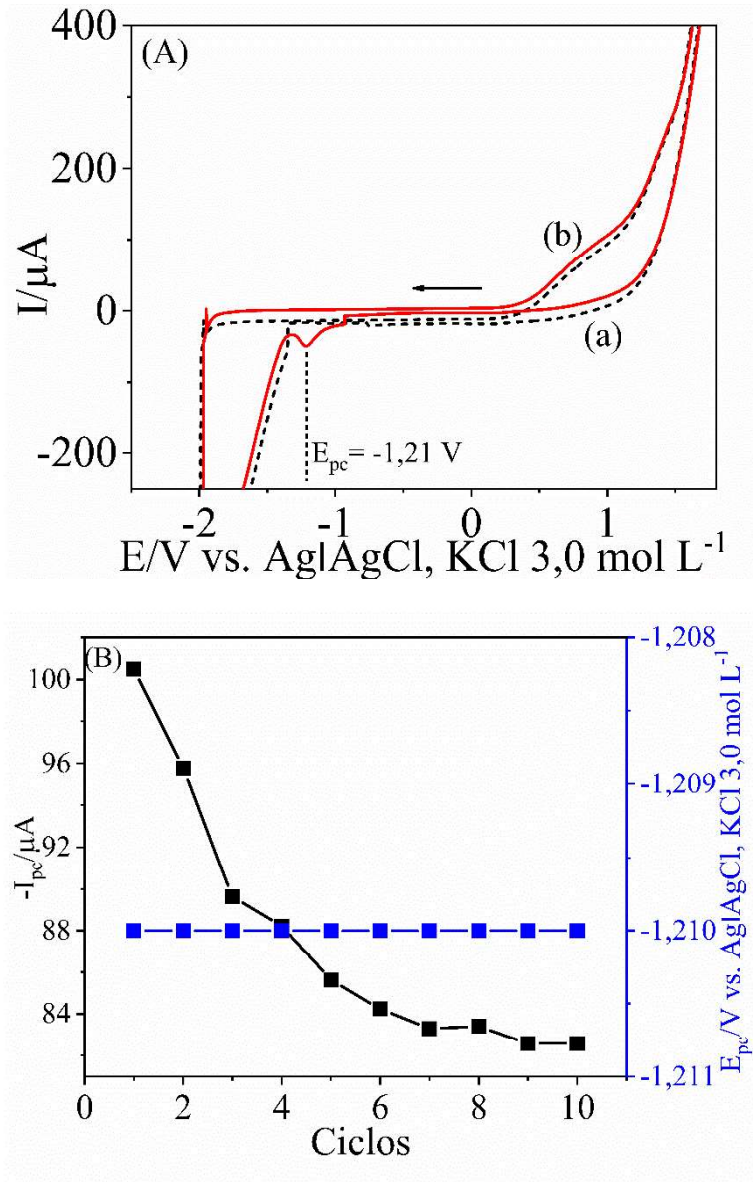


Figura 3.2. (A) Voltamogramas cíclicos em $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ / acetona 70:30 (v/v) na (a) ausência e (b) presença de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de BSC usando CPE, sendo E_{pc} o potencial de pico catódico. (B) Resposta de ciclos sucessivos de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de BSC usando CPE em $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ /acetona 70:30 (v/v).

Varreduras sucessivas por CV foram realizadas sem renovar a pasta de carbono na superfície do CPE. Conforme observado na Figura 3.2 B, há uma diminuição gradual na intensidade da corrente de pico catódica (I_{pc}) após cada ciclo (aproximadamente 22% entre o primeiro e o décimo ciclo). Isso indica a necessidade de renovar a superfície do CPE entre cada

análise. Embora pequena, essa diminuição deve-se à passivação da superfície do eletrodo causada pela adsorção de produtos de redução. Não houve deslocamento significativo do potencial de pico catódico (E_{pc}).

Escolha do eletrodo de trabalho

A DPV foi usada para escolha da composição da pasta de carbono do CPE. Quatro proporções diferentes entre grafite e óleo mineral foram investigadas. O teor de grafite variou entre 65 e 80% (m/m) do total da pasta produzida. A Figura 3.1S do Material Suplementar mostra os valores médios ($n = 3$) com desvios padrão da intensidade de I_{pc} para esta análise usando $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ BSC na presença de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl / acetona 70: 30 (v/v). Pode-se observar que a maior intensidade de I_{pc} é obtida na proporção 70:30 (m/m) de grafite e óleo mineral. A intensidade do I_{pc} é reduzida com o aumento do teor de óleo mineral acima de 30% (m/m), devido à maior resistividade da pasta. Porém, quando o óleo mineral utilizado está entre 20 e 25% (m/m), a intensidade de I_{pc} também é reduzida, pois, neste caso, a redução na quantidade de ligante faz com que uma porção irregular de carbono grude no interior do eletrodo de trabalho. Como resultado, a razão de massa de 70:30 (m/m) de grafite e óleo mineral, respectivamente, foi selecionada para ser usada nas etapas a seguir.

Otimização de condições voltamétricas na análise BSC

A resposta voltamétrica do BSC foi avaliada por DPV utilizando os eletrólitos de suporte: HCl e NaOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ 70:30 (v/v) com acetona. O pH das soluções tampão utilizadas estava na faixa de 2,00 a 12,00. Ressalta-se que menos de 30% de acetona na solução causou a precipitação do fungicida.

A solubilidade do Boscalid foi maior em solução ácida que é explicado porque o pK_a do composto é de $\sim 1,48 \pm 0,70$, estimado pelo software ilab / ACDlabs.³⁹

Em soluções altamente ácidas (pH inferior a 2,0), as espécies iônicas com o grupo pirimidina protonado são encontradas em maior quantidade no estado de equilíbrio.

O comportamento da corrente também mostrou ser dependente do pH. A hipótese de que a espécie protonada é a principal espécie oxidante pode ser corroborada pelos altos valores de intensidade de I_{pc} em meio ácido, pelo aumento da solubilidade em baixo pH, além do comportamento do E_{pc} . É explicado com auxiliares da equação da fração de equilíbrio, pela equação 3.1.⁴⁰

$$i_{cp} = k[HBSC^+] = k\alpha_0 c(BSD) \quad (\text{Equação 3.1})$$

A Figura 3.3 mostra uma redução de 32% na intensidade da corrente de pico de pH 2,00 a 12,00 e um pequeno deslocamento do potencial de pico para um potencial menos negativo ao aumentar o pH. Em uma estimativa simples⁴⁰, o pK_a pode ser estimado pelo ponto onde a curva E_{pc} versus pH altera de inclinação na Figura 3.3, sendo este aproximadamente 4,5. Este valor é bastante razoável, se comparado ao valor de pK_a citado anteriormente, uma vez que a presença de solvente não aquoso e a alta força iônica tendem a aumentar os valores de pK_a .

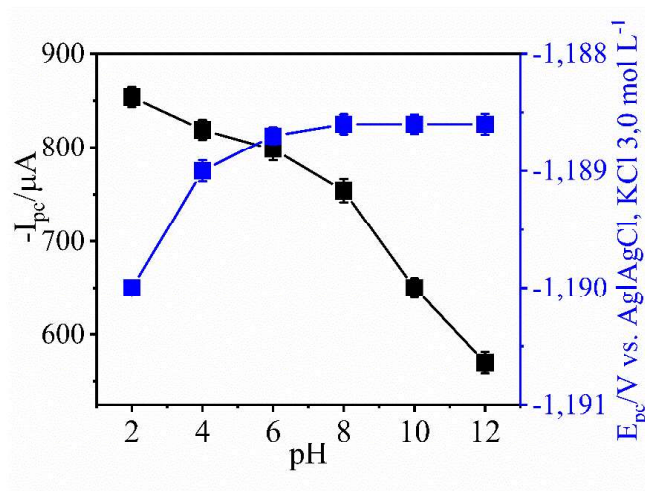


Figura 3.3. Efeito do pH no I_{pc} e E_{pc} usando tampão BR em pH 2,00 a 12,00.

Dentre os eletrólitos utilizados, observou-se maior intensidade de I_{pc} com o uso da solução de HCl 0,1 mol L⁻¹, conforme observado na Figura 3.4. Portanto, a solução de HCl foi utilizada como eletrólito de suporte nos testes seguintes.

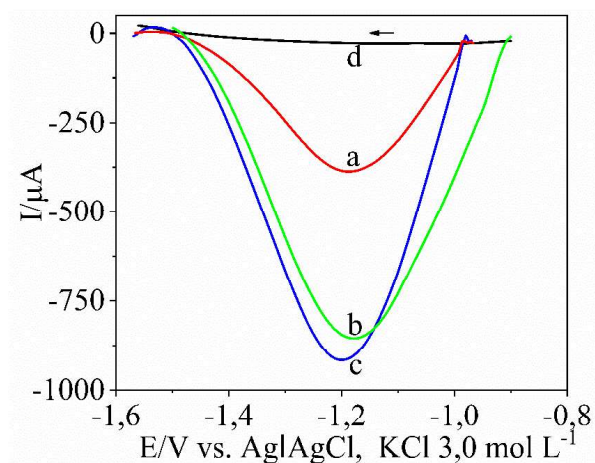


Figura 3.4. Voltamograma na presença de BSC 1,0 mmol L⁻¹ usando o seguinte eletrólito de suporte na concentração 0,100 mol L⁻¹ e proporção 70:30 (v/v) com acetona (a) NaOH, (b)

tampão BR pH = 2,0 e (c) HCl; (d) Voltamograma na ausência de BSC usando 0,100 mol L⁻¹ HCl/acetona 70:30 (v/v).

É essencial escolher as condições experimentais otimizadas para aumentar a sensibilidade e detectar a menor concentração possível do analito. Técnicas de pulso, como DPV e SWV, fornecem uma diminuição da corrente capacitiva, resultando em picos definidos e uma intensidade de corrente de pico mais alta.³⁴

Neste trabalho, três parâmetros instrumentais da SWV (amplitude de pulso, frequência e incremento de potencial) e DPV (velocidade de varredura, amplitude de pulso e tempo de pulso) foram avaliados usando solução de BSC 1,00 mmol L⁻¹ em HCl 0,100 mol L⁻¹/acetona 70:30 (v/v). Os critérios definidos para selecionar os melhores valores foram: maior intensidade de I_{pc}, menores desvios entre as repetições de I_{pc} e menores valores da largura na meia altura do pico (w_{1/2}).³⁴ Na Tabela 3.2 é apresentado os valores investigados e o melhor valor para cada parâmetro em ambas as técnicas.

Os resultados sugeriram que a DPV é a técnica mais adequada, pois proporcionou um aumento de I_{pc} de aproximadamente 43,2% em relação à SWV. Devido a um maior sinal poder levar a uma maior sensibilidade, a DPV foi escolhida para ser utilizada nos demais estudos. O desvio padrão do E_{pc} foi de 0,83% nesta avaliação.

Tabela 3.2. Parâmetros das técnicas voltamétricas SWV e DPV aplicadas na análise BSC.

Técnica voltamétrica	Parâmetro	Faixa de avaliação	Valores escolhidos
SWV^a	Amplitude de pulso	10-100 mV	100 mV
	Frequência	10-100 Hz	80 Hz
	Incremento de varredura	0,5-15 mV	1 mV
	BSC^b nas melhores condições	$I_{pc} = -525,8 \mu A$	$E_{pc} = -1,19 V$
DPV^b	Velocidade de varredura	2-40 mV s ⁻¹	25 mV s ⁻¹
	Amplitude de pulso	10-100 mV	75 mV
	Tempo de pulso	2-25 ms	10 ms
	BSC nas melhores condições	$I_{pc} = -926,6 \mu A$	$E_{pc} = -1,20 V$

^aSWV: voltametria de onda quadrada; ^bBSC: Boscalid; ^cDPV: voltametria de pulso diferencial.

Avaliação dos critérios de diagnóstico por SWV

O comportamento voltamétrico do BSC usando SWV foi avaliado e é apresentado na Figura 3.5A, cujos voltamogramas são apresentados em função da frequência de pulso (f), na faixa de potencial de -1,00 a -1,50 V em 0,100 mol L⁻¹ HCl / acetona 70:30 (v/v) como eletrólito suporte. Em relação ao processo de redução do BSC, a Figura 3.5B mostra uma correlação linear entre a intensidade de I_{pc} e a f com coeficiente de determinação $R^2 = 0,999$, confirmando a irreversibilidade do processo.⁴¹

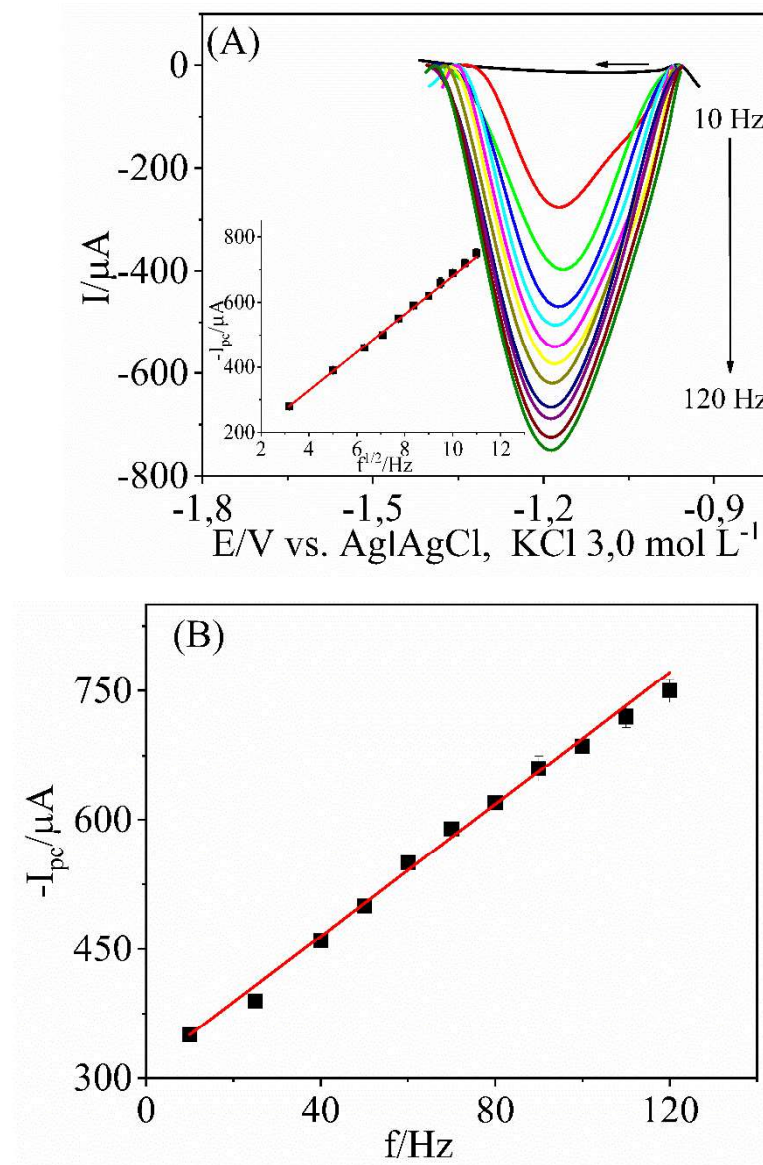


Figura 3.5 (A) Voltamogramas em diferentes frequências para BSC $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ HCl / acetona 70:30 (v/v) usando SWV: a) 10 Hz; b) 25 Hz; c) 40 Hz; 50 Hz; 60 Hz; 70 Hz; 80 Hz; 90 Hz; 100 Hz e 120 Hz. Inseto: valores da intensidade I_{pc} em função da raiz quadrada da frequência do pulso potencial ($f^{1/2}$). (B) Intensidade da corrente de pico catódica (I_{pc}) em função da frequência de pulso potencial (f).

Observou-se também um comportamento linear ($R^2 = 0,999$) entre a intensidade de I_{pc} e a raiz quadrada da frequência do pulso potencial ($f^{1/2}$), conforme mostrado na Figura 5.3A (inserida). Tal comportamento indica que o transporte de massa do processo catódico é controlado pela difusão do composto para a superfície do eletrodo de trabalho.⁴²

Número de elétrons calculados e mecanismo de redução eletroquímica proposto para o BSC

O comportamento do BSC usando a técnica SWV é mostrado na Figura 5.3A. Os voltamogramas foram conduzidos em diferentes frequências de pulso de potencial elétrico (f), com potencial variando entre -1,00 à -1,50 V. O número de elétrons transferidos da superfície do eletrodo no processo de redução do BSC foi estimado por SWV considerando a influência deste número sobre a largura do pico na altura média ($w_{1/2}$) quando a amplitude do pulso (ΔE) tendia a zero. Em todo o intervalo ΔE estudado, $w_{1/2}$ foi mantido constante e o número de elétrons (n) foi igual a $1,06 \pm 0,047$ ($n = 10$), conforme estimado pela equação (2), em que F é a constante de Faraday.⁴³ Portanto, o número de elétrons não diferiu significativamente de um elétron.

$$w_{1/2} = \frac{3,52RT}{nF} \quad (\text{Equação 2})$$

Esse resultado está de acordo com o comportamento de seu grupo químico (nicotinamidas) na presença de ácidos fortes.⁴⁴

O mecanismo de redução proposto para BSC é apresentado na Figura 3.6. Do ponto de vista da Química Orgânica, a redução do BSC (estrutura 1) com o CPE foi proposta com base no comportamento de seu grupo químico na presença de ácidos fortes (estrutura 2).

A incorporação do elétron pode ocorrer em várias partes da estrutura. Conforme mostrado na Figura 3.6, em particular duas estruturas (3 e 4) onde a inserção do elétron do processo redox levaria a mais estruturas conjugadas (4) ou com um número maior de átomos com carga formal zero (3). O carbono vizinho ao cloro no grupo da piridina será aquele com baixa densidade eletrônica.

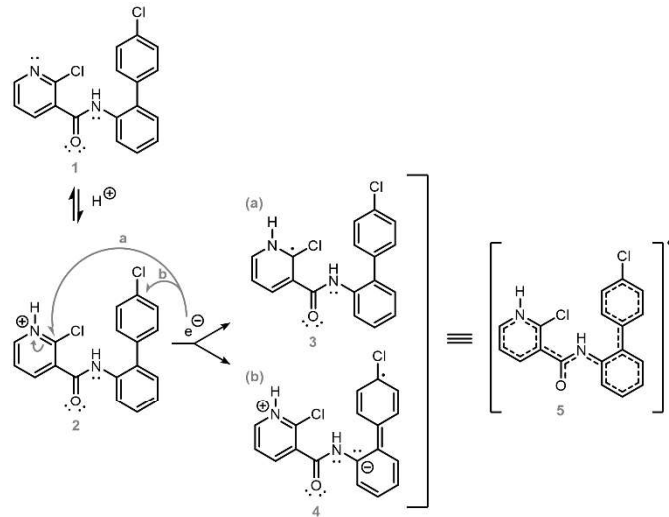
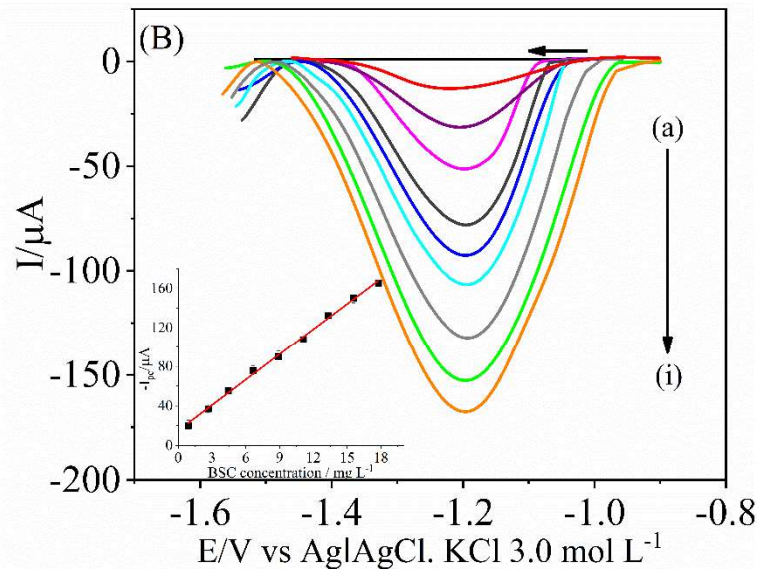
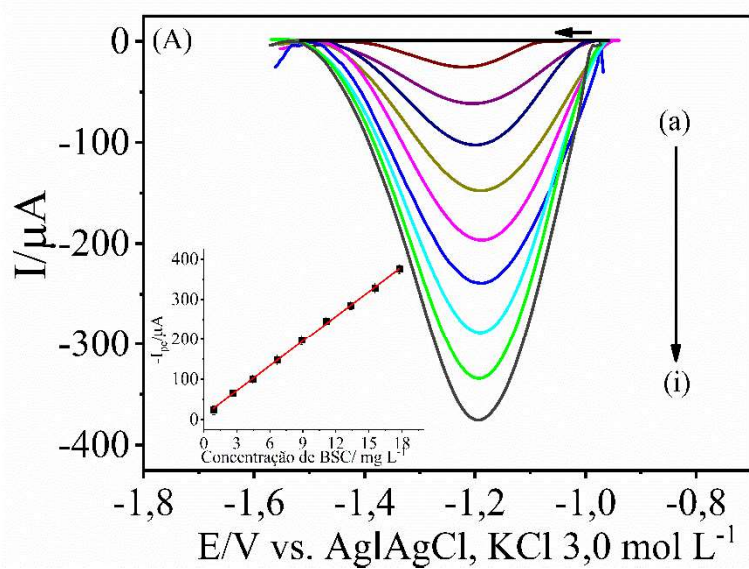


Figura 3.6. Mecanismo de redução proposto para BSC em meio ácido e possíveis estruturas de deslocalização de elétrons.

Metodologia Voltamétrica e Curvas de Calibração

As curvas de calibração foram construídas utilizando CPE na proporção 70:30 (m/m) de pó de grafite/óleo mineral aplicando-se a técnica DPV em condições otimizadas, conforme apresentado nas Figuras 3.7 (A) à (E).



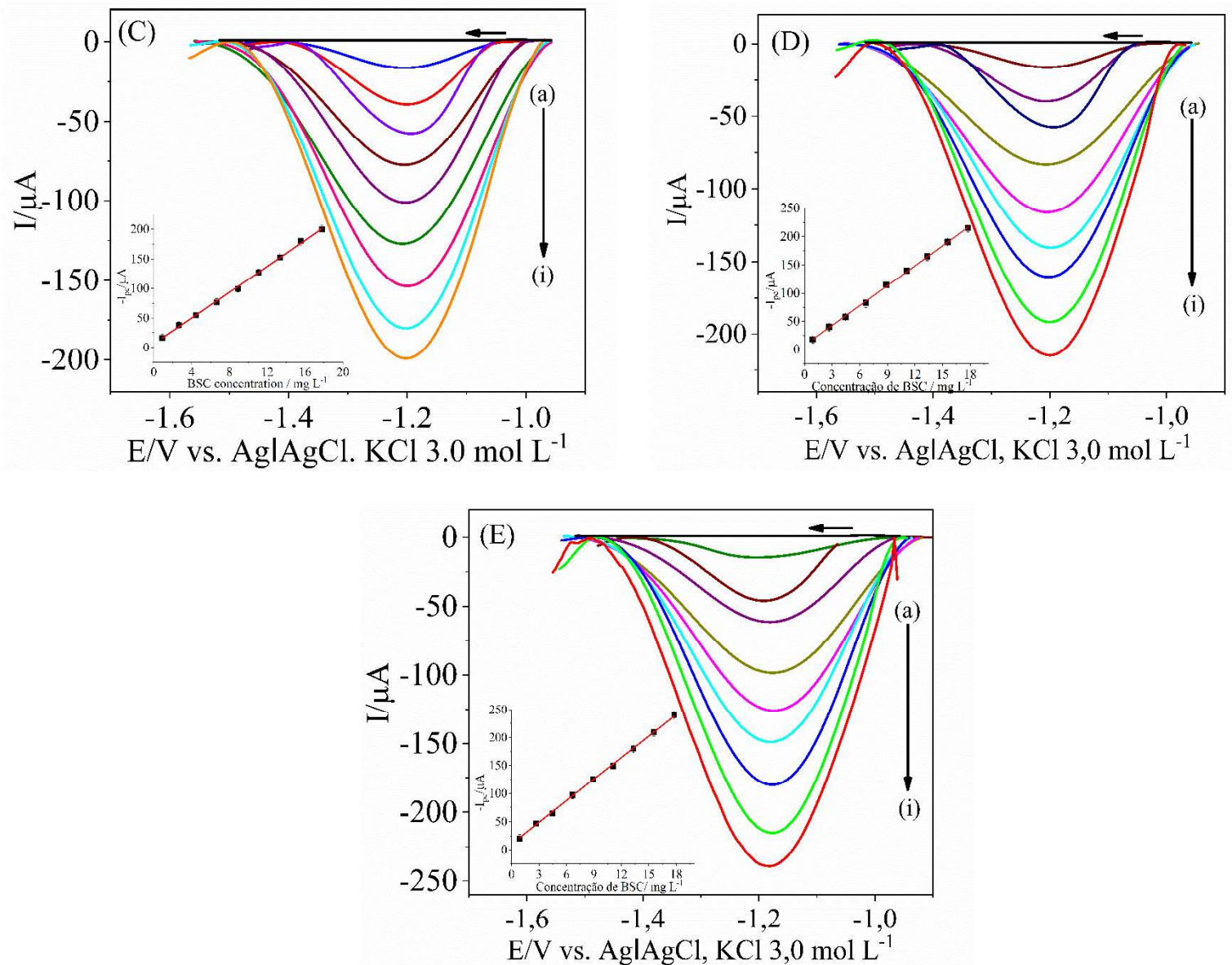


Figura 3.7. Voltamogramas DPV para diferentes concentrações de BSC em: (A) água desionizada, (B) suco de uva integral; (C) extratos de casca; (D) polpa; (E) semente de uva. Inserção: variação de $I_{p,c}$ com concentração de BSC. As concentrações de BSC foram (a) $0,900 \text{ mg L}^{-1}$; (b) $2,67 \text{ mg L}^{-1}$; (c) $4,44 \text{ mg L}^{-1}$; (d) $6,67 \text{ mg L}^{-1}$; (e) $8,89 \text{ mg L}^{-1}$; (f) $11,12 \text{ mg L}^{-1}$; (g) $13,32 \text{ mg L}^{-1}$; (h) $15,60 \text{ mg L}^{-1}$ e (i) $18,00 \text{ mg L}^{-1}$.

O estudo da matriz foi realizado através da construção de curvas de calibração em solução do eletrólito de suporte e na presença dos diferentes extratos da uva. Na Tabela 3.3, são apresentadas as figuras de mérito de cada matriz.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados em água deionizada e em amostras de uva. O LD e LQ para BSC foram calculados com as equações 3 e 4, onde s_b é o desvio padrão das soluções em branco medidas no mesmo $E_{p,c}$ (10 varreduras) do analito e b é a inclinação da curva de calibração obtida para cada amostra ($n = 10$).^{45,46}

$$LD = \frac{3xs_b}{b} \quad (\text{Equação 3})$$

$$LQ = \frac{10xs_b}{b} \quad (\text{Equação 4})$$

Conforme observado, o LD e o LQ nos extratos da casca, da polpa e da semente de uva ficaram abaixo do LMR (3,00 mg kg⁻¹) para BSC em uva (Tabela 3.3). Portanto, esta metodologia pode ser usada como um método eletroquímico para detectar e quantificar o BSC nessas amostras.²⁴

Não foi encontrada na legislação brasileira, referência ao LMR em produtos derivados de uva, como sucos, impossibilitando a comparação do LD e LQ obtidos a partir da curva de calibração na presença de suco integral de uva roxa.

Table 3.3. Regressão linear, limite de detecção e limite de quantificação das curvas analíticas.

Amostra	Intercepto/ μA	Sensibilidade analítica/ (μA L mg ⁻¹)	R ²	LD/ (mg kg ⁻¹)	LQ/ (mg kg ⁻¹) ¹
Solução do eletrólito	9,72 ± 2,19	20,61 ± 0,20	0,999	0,107*	0,358*
Suco integral de uva	14,94 ± 2,05	8,60 ± 0,09	0,997	0,146*	0,486*
Extratos de casca de uva	6,25 ± 1,17	10,93 ± 0,10	0,998	0,922	2,87
Extratos de polpa de uva	7,71 ± 1,31	11,72 ± 0,12	0,996	0,818	2,73
Extratos de sementes de uva	10,62 ± 1,34	12,79 ± 0,14	0,999	0,691	2,51

*mg L⁻¹. R²: coeficiente de determinação; LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação.

As matrizes examinadas neste trabalho podem afetar negativamente a sensibilidade do método proposto na determinação do BSC. Isso pode ser atribuído à interferência de compostos específicos nas matrizes, como os ácidos cítrico e tartárico, açúcares ou impurezas presentes nas cascas.^{47,48}

Uma vez que um efeito de matriz está envolvido na análise deste composto, o método de adição padrão deve ser aplicado para avaliar a precisão da análise nessas amostras.

Validação do Método Eletroquímico

As análises voltamétricas realizadas por DPV com os extratos de uva e o suco integral, sem a presença de BSC em 0,100 mol L⁻¹ de HCl / acetona 70:30 (v/v) demonstrou que nenhum

pico foi detectado na faixa de redução do BSC, o que demonstrou que esse fungicida não estava presente nas amostras ou estava abaixo do LD da metodologia desenvolvida neste trabalho.

As precisões intradia e interdias foram determinadas para as quatro matrizes de uva e são apresentadas na Tabela 3.4. O maior valor observado de desvio-padrão relativo 4,06% e 5,63% para a precisão intradia e interdias, respectivamente. Esses valores atendem à regulamentação específica estabelecida pelo MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), que valida métodos analíticos para amostras de alimentos.⁴⁹

Tabela 3.4. Estudos de repetibilidade para diferentes concentrações de BSC.

Concentração adicionada/ (mg L ⁻¹)	Desvio padrão relativo							
	Precisão Intradia/%				Precisão interdia/%			
	Suco	Casca	Polpa	Semente	Suco	Casca	Polpa	Semente
0,9000	3,83	4,06	2,18	2,84	4,92	5,02	5,63	4,01
6,670	2,66	3,28	2,66	3,43	3,13	3,33	3,20	2,16
13,32	1,62	3,19	2,34	1,56	2,87	2,98	3,52	2,25

Os resultados dos ensaios de recuperação aparente são mostrados na Tabela 3.5. Todas as recuperações aparentes estão na faixa de 97,13% a 103,4%. Este intervalo é aceitável de acordo com o protocolo de validação do *Codex Alimentarius*, onde o intervalo é 70-120%.⁵⁰

Tabela 3.5. Ensaios de recuperação aparente para diferentes concentrações de BSC.

Concentração adicionada/ (mg L ⁻¹)	Concentração determinada/ (mg L ⁻¹)				Recuperação/ %			
	Suco	Casca	Polpa	Semente	Suco	Casca	Polpa	Semente
0,9000	0,9030	0,9191	0,8952	0,8948	100,3	103,3	99,46	99,42
6,670	6,846	6,863	6,601	6,506	102,7	102,9	98,96	97,54
13,32	13,29	13,78	13,29	12,93	99,74	103,4	99,74	97,13

Análise dos interferentes

Esta investigação foi realizada para verificar como a intensidade de I_{pc} e o E_{pc} são afetados pela presença de compostos normalmente encontrados em extratos e sucos de uvas. Como pode ser observado na Tabela 3.6 e Figuras 3.2S (A) e (B) do Material Suplementar, a adição de ácido cítrico e ácido tartárico influencia fortemente na intensidade de I_{pc} . Quanto

maior a concentração adicionada, menor a intensidade de I_{pc} do BSC $12,00 \text{ mg L}^{-1}$ causando uma diminuição de 35,4% e 33,6% na presença de ácido cítrico e ácido tartárico, respectivamente, com concentração de 1.200 mg L^{-1} . Isso indica a ocorrência de uma interferência considerável desses compostos nas análises, o que justifica a diminuição da sensibilidade da metodologia no estudo das curvas de calibração na presença das amostras de extratos de casca, polpa e sementes de uva roxa e suco integral. A presença desses interferentes afetam a sensibilidade do método, uma interferência da matriz, como observado no estudo das curvas analíticas. Contudo, o método de adição padrão usado neste trabalho compensa esse efeito. Isso é apoiado por bons valores de recuperação (Tabela 3.5).

Em relação aos valores de E_{pc} , pode-se considerar que não há variação considerável durante as análises.

Tabela 3.6 Efeito do ácido cítrico e do ácido tartárico na resposta voltamétrica de $12,00 \text{ mg L}^{-1}$ de BSC no CPE.

Concentração do interferente/ mg L^{-1}	Ácido cítrico		Ácido tartárico	
	E_{pc}/V	$I_{pc}/\mu\text{A}$	E_{pc}/V	$I_{pc}/\mu\text{A}$
0	-1,21	-307,5	-1,21	-307,5
120,0	-1,21	-253,1	-1,20	-242,9
600,0	-1,20	-196,6	-1,20	-187,3
1.200	-1,21	-108,8	-1,21	-103,4

Conclusões

Uma nova metodologia eletroquímica foi desenvolvida e implementada com sucesso para determinar o fungicida Boscalid (BSC).

O eletrodo de trabalho de pasta de carbono fabricado com grafite e óleo mineral em 70:30 (m/m) melhorou o transporte de massa no processo catódico de BSC resultando em uma maior intensidade de corrente.

O comportamento eletroquímico do BSC na superfície do eletrodo de trabalho foi investigado por CV, SWV e DPV. Em relação à otimização das condições analíticas e instrumentais, a influência da espécie eletrolítica, o pH da solução e a técnica eletroanalítica, foram parâmetros importantes a serem analisados, pois influenciam na resposta voltamétrica do BSC.

A metodologia desenvolvida foi aplicada na determinação do BSC em amostras de suco integral e diferentes extratos de uva roxa (*Vitis labrusca L*), incluindo casca, polpa e sementes. Os testes de recuperação realizados com amostras contaminadas intencionalmente com o

fungicida foram precisos e exatos. Isso mostra a notável capacidade de aplicação da metodologia nessas matrizes.

Embora seja observada interferência negativa devido à presença dos ácidos cítrico e tartárico, o método pode ser utilizado na presença das interferências contidas nas matrizes das uvas avaliadas devido ao uso da técnica de adição de padrão.

Assim, a simplicidade e boa frequência analítica tornam o método adequado para a determinação do BSC nas matrizes de uvas avaliadas.

Referências Bibliográficas

1. C. M. Peixoto, M. I. Dias, M. J. Alves, R. C. Calhella, L. Barros and S. P. Pinho, *Food Chem.*, 2018, **253**, 132–138.
2. A.V. Peredo, M. V. Espinosa, Z. Piñeiro, E. E. Bellido, M. F. González, G. F. Barbero and M. Palma, *Food. Chem.*, 2021, **334**, 10.1016/j.foodchem.2020.127569.
3. D. Enriquez-Ochoa, C. Sánchez-Trasviña, B. Hernández-Sedas, K. Mayolo-Deloisa, J. Zavala, M. Rito-Palomares and J.E. Valdez-Garcia, *Sep. Purif. Technol.*, 2020, **251**, 117-341.
4. I. C. S.Haas, D. J.Marmitt, I. M. T. Fedrigo, M. I. Goettert and M. T. B. Luiz, *PharmaNutrition*. 2020, **13**, 100-204.
5. C. Leal, R. A. Santos, R. Pinto, M. Queiroz, M. Rodrigues, M. J. Saavedra, A. Barros and I. Gouvinhas, *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2020, **27**, 1009-1015.
6. S. Hans, N. B. Bal, G. Sadi, S.E. Usanmaz, M. O. Uludag, and E. Demirel-Yilmaz, *Experimental Gerontology*, 2018, **110**, 191-201.
7. M. A. Santos, F. N Franco, C. A. Caldeira, G. R. Araújo, A. Vieira, M. M. Chaves and R. C Lara. *Archives of Gerontology and Geriatrics*, 2021, DOI: 10.1016/j.archger.2020.104266.
8. International Organisation of Vine and Wine (OIV), *Statistical Report on World Vitiviniculture*, OIV, Intergovernmental Organisation, 2019, p.3.
9. I. I. Rockenbach, E. Rodrigues, L. V. Gonzaga, V. Caliari, M. I. Genovese, A. E. S. S. Gonçalves, R. Fett, *Food Chem.*, 2011, **127**, 174-179.
10. V. M. Burin, N. E. F. Lima, C. P. Panceri, M. T. Bordignon-Luiz, *Microchem. J.*, 2014, **114**, 155-163.
11. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa); *Vitivinicultura brasileira: panorama 2019*; Embrapa: Rio Grande do Sul, 2020. (in Portuguese).
12. J.V.Dias, M. G.P. Nunes, I. R. Pizzutti, B. Reichert, A. A.Jung and C. D. Cardoso, *Food Chem.*, 2019, **293**, 83–91.

13. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/mg/pesquisa/15/12066>, (accessed April 2021). (in Portuguese).
14. Empresa brasileira de pesquisa agropecuária (Embrapa), <https://www.embrapa.br/cim-inteligencia-e-mercado-uva-e-vinho/a-viticultura-no-brasil>, (accessed June 2021). (in Portuguese).
15. Empresa brasileira de pesquisa agropecuária (Embrapa). *Vitivinicultura brasileira: panorama 2018*; L. M. R Mello. Rio Grande do Sul, 2019. (in Portuguese).
16. J. Xu, Z. Zhang, X. Li, J. Wey, B. Wu, *Sci. Hortic.* 2019, **254**, 99-105.
17. L. Amorim, H. Kuniyuki, In: Kimati, H.; Amorim, L.; Rezende, J.A.M.; Bergamin filho, A.; Camargo, *Manual de Fitopatologia: doenças das plantas cultivadas*, L.E.A. Agrônômica Ceres, São Paulo, 4rd, 2005, 639-651.
18. L. Lagunas-Allué, J. Sanz-Asensio and M. T. Martínez-Soria, *Food Control*, 2015, **51**, 85.
19. H. F. Avenoty, D. P. Morgan, J. Quattrini and T. J. Michailides, *Crop Protection*, 2020, **133**, 105-133.
20. Carisse, O., *European Journal of Plant Pathology*, 2015, **144**, 773.
21. W.S. Venancio, M.A.T. Rodrigues, E. Begliomini, N.L. Souza, *Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias UEPG - 2003*, 9, **3**, 59.
22. J.G.Töfoli, Domingues R.J, Severa pinta preta, http://www.biologico.sp.gov.br/artigos_ok.php?id_artigo=59, (acessado em Maio de 2021).
23. S. Ma, R. Ji, X. Wang, C. Yu, Y. Yu, X. Yang, *Optik*, **2019**, **180**, 236-239.
24. Agência brasileira de vigilância sanitária - Anvisa, 2014, <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/B41%2B%2BBoscalida.pdf/97274882-d88a-486a-9251-dfb805e05d26>, (acessado em Junho 2020).
25. C. Jabot, G. Daniele, B. Giroud, S. Tchamitchian, L. P. Belzunces, H. Casabianca and E. Vulliet, *Chemosphere*, 2016, **156**, 245.

26. X. Hou, Z. Xu, Y. Zhao and D. Liu, *Journal of Food Composition and Analysis*, 2020, **89**, 109-465.
27. F.Chiron, R. Chatgé, R. Julliard, F. Jiguet, A. Muratet, *Agriculture, Ecosystems & Environment*. 2014, **185**, 153-160.
28. R. M. Aadil, G. M. Madin, U. Roobab, U. ur Rahman ans X. A. Zeng, in *Quality Control in the Beverage Industry*,ed. A. M. Grumezescu, A. M. Holban, WP, Elsevier, Cambridge, 17, 2019, *1*, 1-38.
29. R. Urkude, S. Kochhar, in *Quality control in the beverage industry. The Science of Drinks*, ed. A. Grumezescu, A. M. Holban, 1, 2019, 15, 529-560.
30. A. Angioni, F. Dedola, V. L. Garau, M. Schirra and P. J. Caboni *Agric. Food Chem.*, 2011, **5**,9, 6806.
31. X.Chen, S. He, Y. Gao, Y. Ma, J. Hu and X. Liu, *Food Chem.*, 2019, **274**, 291.
32. L.P. Mayán, I. Rodríguez, M.Ramil, A.Kabir, K.G.Furton and R. Cela, *J. Chromatogr. AN.*, 2019, **1584**, 13 - 23.
33. R. Chansi, R. Bhardwaj, R.P. Rao, I. Mukherjee, P.K. Agrawal, T. Basu, L.M. Bharadwaj, *J. Electroanal. Chem.*,2020, **873**, 114386-114398. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114386>.
34. H. Aleixo, L. L. Okumura, A. F. S. Silva, A. Gurgel, J. A. Diniz, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2018, **29**, 7, 1417.
35. M. A. Mohamed, G. M. G. Eldin, S. M. Ismail, N. Zine, A. Elaissari, N. Jaffrezic-Renault, A. Errachid. *J. Electroanal. Chem.*, 2021, **895**, 115422. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115422>
36. A. M. Asran, M. A. Mohamed, G. M. G. Eldin, R. K. Mishra, A. Errachid. *Microchem. J.*, 2021, **164**, 106061. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106061>.
37. M. A. Mohamed, N. N. Salama, M. A. Sultan, H. F. Manie, M. M. A. El-Alamin. *Microchem. J.*, 2020, **159**, 105424. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105424>.
38. I. Aydin, L. Pelit, F. N. Ertas, *Anal. Lett.*, 2018, **51**, 209-220.
39. Advanced Chemistry Development (ACD/Labs), <https://ilab.acdlabs.com/iLab2/>, (acessado em Maio 2021).

40. P. A. Liberato, A. F. S. Silva, L. L. Okumura, J. A. Diniz, A. F. Oliveira, *Quim. Nova*, 2020, **43**, 10, 1408-1415.
41. M.Lovrić, Š. Komorski-Lovrić and R. W. Murray, *Electrochim. Acta*, 1988, **33**, 6, 739.
42. D.Souza, S. A. S.Machado and L. A. Avaca, *Quim. Nova* 2003, **26**, 1, 81.
43. C. M. A. Brett, A. M. O.Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, New York, 1993.
44. R. Galvín, J. M. R. Mellado, *J. Electroanal. Chem.* 1989, **260**, 101.
45. B.Magnusson and U. Ornemark, Eurachem Guide: *The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, Eurachem, 2014.
46. Commission Decision 2002/657/EC. Commission Decision of 12 August 2002 Implementing Council Directive 96/23/EC, *Concerning the Performance of Analytical Methods and the Interpretation of Results*, Off. J. Eur. Communities, 2002, **L221**, 8–36.
47. L. A. Rizzon and M.Link, *Ciência Rural, Santa Maria*,2006, **36**, 2, 689-692.
48. M. Bordiga, E. Meudec, P. Williams, R. Montella,; F. Travaglia, M. Arlorio, J. D. Coisson and T. Doco, *Food Chem.*, 2019, **285**, 423–430.
49. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), *Manual de Garantia da Qualidade Analítica*; MAPA: Brasília, **2011**.
50. Codex Alimentarius Commission; *Guidelines on performance criteria for methods of analysis for the determination of pesticide residues in food and feed*; CODEX ALIMENTARIUS: CXG 90-2017, p. 7, 2017.

Material Suplementar

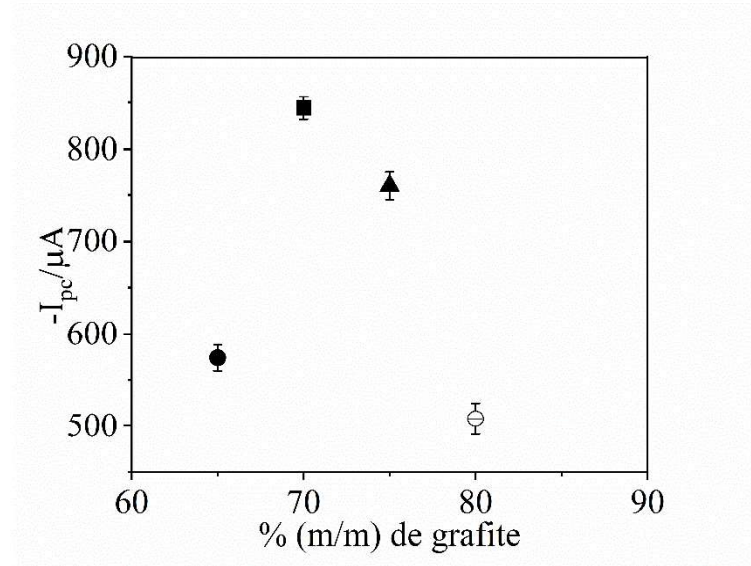
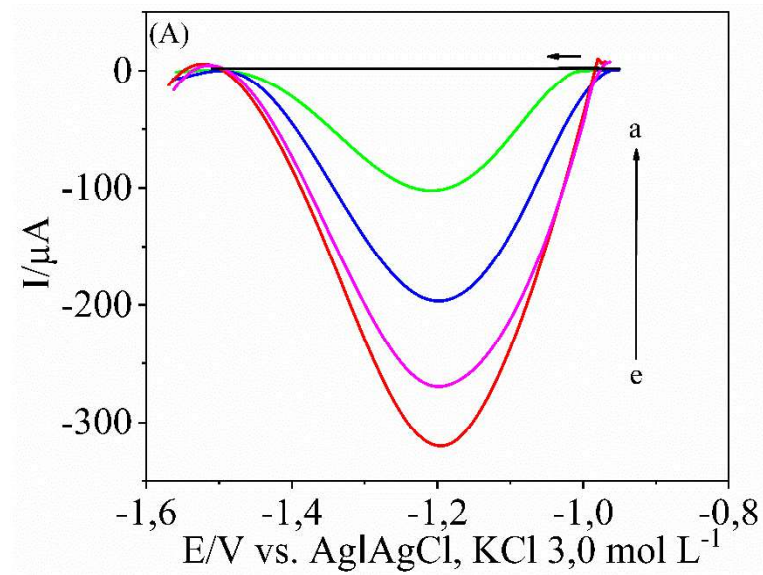


Figura 3.1S. Valores médios com desvios padrão do I_{pc} em $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de BSC utilizando CPE nas seguintes proporções de grafite/óleo mineral: (●) 65:35 (m/m); (■) 70:30 (m/m); (▲) 75:25 (m/m) e (○) 80:20 (m/m) em $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl / acetona 70:30 (v / v).



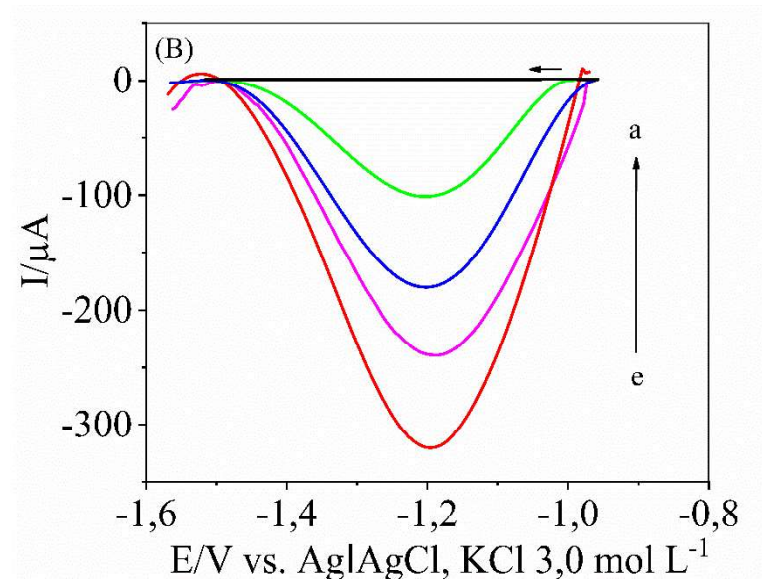


Figura 3.2S. Efeito na resposta voltamétrica de $12,00 \text{ mg L}^{-1}$ de BSC usando CPE na presença dos interferentes (A) ácido cítrico e (B) ácido tartárico nas concentrações de: (a) 0; (b) $120,0 \text{ mg L}^{-1}$; (c) $600,0 \text{ mg L}^{-1}$; (d) 1.200 mg L^{-1} e (e) ausência de BSC e interferentes.

Capitula 4

Artigo 2

**Determinação de Quinchlorac por voltametria de varredura adsortiva em arroz SEM
CLEAN-UP da amostra**

Resumo

Um novo método voltamétrico com praticamente nenhum pré-tratamento da amostra foi desenvolvido para determinação de Quinchlorac (QNC) em amostras de arroz usando um eletrodo de trabalho de pasta de carbono (CPE) modificado com líquido iônico, com potencial de deposição (E_D) de -1,43 V por 30 s em NaOH 0,01 mol L⁻¹. A influência sistemática de cátions e ânions de líquidos iônicos imidazólicos na composição do CPE foi avaliada. A melhor composição do eletrodo foi 65% (m/m) de pó de grafite, 30% (m/m) de óleo mineral e 5,0% (m/m) de líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (C₄min⁺BF₄⁻). As matrizes analisadas foram água deionizada e extratos de arroz sequeiro: polido, integral, em casca e semente. Os limites de quantificação variaram entre 0,954mg kg⁻¹ a 3,61mg kg⁻¹. As porcentagens de recuperação de QNC em amostras de arroz variaram entre 90% a 121%. A simplicidade e boa frequência analítica permite que o método proposto seja usado para obter informações sobre a presença de QNC, antes da implementação de informações mais detalhadas, caras e análises quantitativas laboriosas. A técnica pode ser aplicada no estudo e avaliação de mecanismos de sorção, metabolização do herbicida em plantas e sua persistência e degradação no ambiente.

Introdução

O Brasil é responsável por 2,3% da produção global de arroz, sendo o 9º maior produtor mundial deste grão, de acordo com a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (*Food and Agriculture Organization, FAO*).¹ Entre os países do Mercosul, o Brasil é responsável por 75% do arroz cultivado e também possui o maior consumo interno deste produto.²

O principal componente do grão comestível do arroz é o amido (74,1% no arroz integral e 87,6% no arroz branco), formada por dois polímeros, nomeadamente amilopectina e amilose. Os demais componentes dos grãos de arroz são: lipídios, proteínas, fibras e alguns minerais como cálcio e potássio.²

O arroz é um alimento básico para quase metade da população mundial e pode fornecer aproximadamente 20% da energia e 15% da quantidade de proteína necessária na dieta humana. Isso demonstra a relevância do aspecto social e econômico deste alimento.³

A fim de atender a demanda global, são produzidos anualmente cerca de 700 milhões de toneladas de grãos de arroz.³ No entanto, o crescimento de ervas daninhas durante o seu cultivo prejudica os rendimentos das colheitas, reduzindo ou eliminando a produção do grão.⁴ Para mitigar esse problema, são usados herbicidas, principalmente auxínicos, como os derivados do ácido 8-quinolinocarboxílico, entre os quais o ácido dicloro-8-quinolinocarboxílico, conhecido comercialmente como Quinchlorac (QNC), pode ser destacado.⁵ Este composto pertence à classe toxicológica III (moderadamente tóxico) e é amplamente utilizado na agricultura, principalmente em arroz transplantados ou em campos de arroz semeados.⁶

O QNC é um herbicida seletivo e persistente que atua sobre ervas daninhas pelo acúmulo do cianeto.⁷ No Brasil, o Limite Máximo de Resíduos (LMR) estabelecido pela Agência de Vigilância Sanitária (ANVISA) para QNC em arroz é de 0,05 mg kg⁻¹.⁶ Ele acumula rapidamente no meio ambiente, devido à sua alta persistência e recalcitrância. O QNC pode ligar-se ao solo com uma constante de adsorção (K_{oc}) tão alta como 36 mL g⁻¹. Os tempos de meia-vida relatados são de 211 dias no solo e 21 dias na água.^{6,8} É fitotóxico para espécies de plantas suscetível e pode causar danos renais e hepáticos em mamíferos.⁹ Portanto, é essencial o desenvolvimento de metodologias para a determinação deste composto em várias matrizes.

Metodologias analíticas baseadas em técnicas cromatográficas são mais usadas para a determinação de QNC e outros agrotóxicos em diferentes matrizes, devido à sua alta seletividade e à possibilidade de detectar resíduos em níveis de ppb (partes por bilhão).¹⁰⁻¹⁴ No

entanto, essas técnicas requerem laboratórios sofisticados e pessoal devidamente treinado. Além disso, devido à complexidade das etapas de preparação da amostra, o alto custo de produtos químicos devido ao extensivo uso de solventes, análises de rotina não são viáveis.¹⁵

Como alternativa à cromatografia, as técnicas voltamétricas têm se mostrado viáveis para a análise de vários contaminantes, devido ao seu custo relativamente baixo e a possibilidade de usar equipamentos portáteis.¹⁶⁻¹⁸ Além disso, as análises voltamétricas podem ser realizadas em soluções coloridas ou sistemas contendo partículas em suspensão, o que permite que as medições sejam realizadas diretamente nas matrizes, reduzindo a necessidade de etapas de extração complexas ou de pré-tratamento da amostra, como as metodologias desenvolvidas pelo nosso grupo de pesquisa.¹⁹⁻²²

A sensibilidade e seletividade das técnicas voltamétricas podem ser aprimorada usando eletrodos de trabalho sólidos com superfícies modificadas por filme ou eletrodos de trabalho de pasta de carbono (CPE) com modificadores como: nanotubos de carbono ou líquidos iônicos (LIs).²¹⁻²⁴ Devido às fracas interações, os LIs possuem baixa temperatura de fusão, geralmente inferiores a 25° C (temperatura ambiente) e baixa tendência à cristalização. Essas propriedades decorrem de sua estrutura ser resultado da associação entre um cátion volumoso, que é geralmente assimétrico e um ânion menor.²²⁻²⁵

Em eletroquímica, os LIs tem sido utilizados como modificadores de eletrodos de trabalho, por possuírem características adequadas para essa aplicação, como: hidrofobicidade, alta viscosidade, estrutura iônica, condutividade iônica, baixa volatilidade e ampla janela eletroquímica.²⁶⁻³⁰ Desde o ano 2000, os LIs são usados com essa finalidade, resultando em mais de 1000 relatórios publicados sobre tais aplicações até 2021, entre os quais os líquidos iônicos imidazólicos são os mais usados, tal como o tetrafluoroborato 1-butil-3-metilimidazólio ($C_4\text{min}^+\text{BF}_4^-$).²⁶ Esses aspectos motivaram a presente investigação do uso de LIs na modificação de eletrodos CPEs.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma nova metodologia eletroanalítica para detectar e quantificar QNC em amostras de arroz sequeiro com praticamente nenhum pré-tratamento de amostra e examinar a aplicabilidade da utilização do eletrodo CPE modificado com LIs nesta investigação, buscando a melhor reprodutibilidade, seletividade e sensibilidade.

Parte experimental

Produtos químicos

Todos os produtos químicos foram usados sem qualquer outro procedimento de purificação. O QNC (99,7%) foi adquirido da Sigma-Aldrich. Todas as soluções foram mantidas sob refrigeração a 4 °C.

Água desionizada com resistividade de 18,2 MΩ cm⁻¹ obtida de um sistema Milli-Q (Millipore, EUA), foi usado em todos os procedimentos experimentais. Os valores de pH das soluções foram determinados com um medidor de pH (modelo 827 pH lab, Metrohm) e um eletrodo combinado de vidro, previamente calibrado a 25 °C.

Estudos preliminares de solubilidade foram realizados em microtubos (Eppendorf), usando soluções 0,1 mol L⁻¹ de ácido clorídrico e de hidróxido de sódio (ambos fornecidos por Synth), bem como N, N-dimetilformamida e metanol (ambos de grau HPLC, da Sigma-Aldrich) em várias proporções. O estudo do pH foi realizado em 0,1 mol L⁻¹ tampão Britton-Robinson (pH 2, 4, 7 e 9).³¹

Com base nos resultados do estudo de solubilidade, a solução estoque de QNC (103,3 mmol L⁻¹) e a solução de trabalho (1,033 mmol L⁻¹) foram preparadas em 0,1 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio (Synth). A solução de trabalho foi preparada transferindo alíquota de 100 µL da solução de estoque QNC para balões volumétricos de 10,00 mL e completado o volume com a solução de eletrólito 0,100 mol L⁻¹.

Detecção eletroquímica de QNC

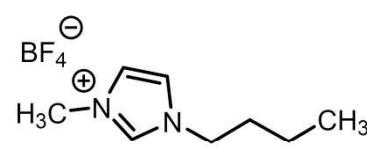
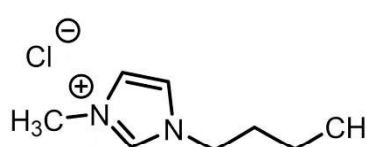
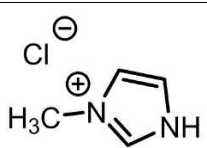
Diferentes técnicas voltamétricas foram aplicadas para avaliar o comportamento voltamétrico do QNC: voltametria cíclica (CV), voltametria de pulso diferencial (DPV), voltametria de onda quadrada (SWV) e voltametria de varredura adsortiva (AdSV). Todas as medidas ocorreram em temperatura ambiente (25 ± 1 °C), em triplicata.

As análises foram realizadas usando um potenciostato /galvanostat (µAutolab Tipo III, Eco-Chemie, The Netherlands) conectado a um computador e operado usando o software NOVA versão 1.11. A célula de três eletrodos continha o eletrodo de referência Ag|AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) e um fio de platina como eletrodo auxiliar. Os eletrodos de trabalho utilizados foram eletrodo de carbono vítreo (CGE) com área geométrica de superfície de 0,127 cm²,

eletrodo de pasta de carbono (CPE) e eletrodo de pasta de carbono modificado com líquido iônico (MCPE). Todos os eletrodos foram obtidos da Metrohm (Suíça). O objetivo foi determinar qual eletrodo forneceu a melhor reprodutibilidade, seletividade e sensibilidade, com maior intensidade de corrente de pico catódica (I_{pc}), que foi convertida para densidade de corrente, definida como a razão entre I_{pc} e a área de superfície geométrica do eletrodo de trabalho. Os estudos exploratórios iniciais foram realizados usando CV e o eletrodo de GCE. Antes de cada medição, a superfície do eletrodo foi polida por um minuto em um feltro metalográfico usando uma suspensão de partículas de α -alumina com tamanhos de 0,05 e 0,3 μm (Buehler, EUA). Cada experimento foi realizado na janela de potencial de +2,0 a -2,0V vs. Ag|AgCl, KCl 3,0 mol L⁻¹, a uma taxa de varredura de 100 mV s⁻¹.

A influência do CPE e MCPEs no comportamento voltamétrico de QNC foi estudado usando DPV. O MCPE foi preparado de acordo com um método semelhante ao descrito por Aleixo *et al.*, 2019²² misturando-se diferentes proporções de pó de grafite (99,9%, Merck, Alemanha), óleo mineral (100%, Acros Organics, Bélgica) e o líquido iônico (IL). A Tabela 4.1 mostra os ILs (adquiridos da Sigma-Aldrich, EUA) usados como modificadores dos eletrodos de pasta de carbono. Sua pureza era de 99,9% (C₄minBF₄), 98,0% (C₄minCl) e 95,0% (C₀minCl), respectivamente.

Table 4.1. Nomenclatura, estrutura molecular e abreviatura dos LIs utilizados neste trabalho.

Nomenclatura	Abreviatura do LI	Fórmula estrutural
tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio	C ₄ min ⁺ BF ₄ ⁻	
Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio	C ₄ min ⁺ Cl ⁻	
Cloreto de 1-metilimidazólio	C ₀ min ⁺ Cl ⁻	

Na Tabela 4.2 é apresentado as diferentes proporções de grafite, óleo mineral e LI (modificador) usadas para preparar os eletrodos de pasta de carbono modificados (MCPEs). As misturas foram dispersas em n-hexano (95%, Sigma-Aldrich).

Tabela 4.2. Composição dos eletrodos de pasta de carbono modificados.

Eletrodo	Composição (% m/m)		
	Grafite	Óleo mineral	Líquido iônico
A	65	30	5
B	60	30	10
C	65	25	10
D	55	30	15
E	65	20	15
F	55	40	5
G	60	35	5

Após selecionar o melhor eletrodo de trabalho, a influência de parâmetros como amplitude de pulso (10 - 100 mV), frequência de pulso (10-120 Hz) e incremento de varredura (0,5 12,5 mV) foram avaliados por SWV. Além disso, usando DPV, foram avaliados taxa de varredura (2 - 40 mVs⁻¹), amplitude de pulso (10 - 100 mV) e tempo de pulso (2 - 25 ms).

A Voltametria de varredura adsortiva (AdSV) foi empregada no estudo de adsorção do analito, realizado sob agitação em 300 rpm, com aplicação de diferentes E_{pc} por 30, 60 e 90 s. Após esse tempo, a DPV foi aplicada.

Depois de selecionar a técnica voltamétrica mais sensível, curvas de calibração foram construídas sob condições otimizadas.

Amostras

Amostras de arroz sequeiro (safras 2018/2019) foram fornecidas pela empresa brasileira de pesquisa agropecuária EPAMIG (Empresa de Pesquisa Agropecuária do Estado de Minas Gerais, Brasil).

As safras foram produzidas no município de Lavras (Minas Gerais, Brasil).

As amostras de arroz sequeiro foram analisadas nas formas de: sementes (grãos com casca), casca, grãos de arroz integral e grãos de arroz polido. A fim de obter as últimas três amostras, as sementes de arroz foram processadas em uma usina de arroz para separação preliminar. As amostras foram moídas a pó em um micro-moinho (Star FT 48, Fortinox) e armazenadas em freezer a -18 °C.

Pesou-se 2,500g de cada amostra que foi transferida para balões volumétricos de 25,00 mL com solução NaOH 0,100 mol L⁻¹, seguido de agitação manual e centrifugação (Excelsa Flex 3400) a 7000 rpm durante 5 min. Os sobrenadantes obtidos foram extratos utilizados nas análises voltamétricas e foram preparados diariamente. Alíquotas de 10,00 mL dos extratos e o eletrólito de suporte foram adicionados a uma célula eletroquímica contendo três eletrodos.

Validação

A validação do método analítico foi realizada para cada matriz. As figuras de mérito avaliadas foram: os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), repetibilidade (ensaios intradias, n = 10) e interdias (n = 5), reprodutibilidade, recuperação aparente da amostra e efeitos de matriz.

Os valores LD e LQ para análise de QNC foram estimados usando as equações 1 e 2, onde s_b é desvio padrão de I_{pc} para 10 varreduras em branco, medida no potencial de pico catódico (E_{pc}) do analito, e a é o declive da curva analítica para cada matriz (a um nível de confiança de 95%, n=10).^{32,33}

$$LD = 3 \frac{s_b}{a} \quad (\text{Equação 1})$$

$$LQ = 10 \frac{s_b}{a} \quad (\text{Equação 2})$$

Curvas de adição de padrão foram construídas para cada estudo na presença da matriz por meio da adição de alíquotas da solução estoque QNC aos extratos na presença de 0,100 mol L⁻¹ de NaOH, sendo o volume final de 10 mL.

As precisões intradia e interdia foram determinadas pelo cálculo do desvio padrão relativo (RSD). O estudo da precisão intradia foi realizada por análises para amostras preparadas no mesmo dia (n = 10), enquanto a precisão interdia foi obtida por análises das amostras em dias diferentes (n = 5). Estudos de recuperação foram realizados usando extratos fortificados com QNC em três níveis de concentração (6,05, 18,20 e 30,30 mg kg⁻¹). As concentrações foram determinadas pelo método de adição padrão, usando quatro adições de

alíquotas de 10 μL (1ª amostra) ou 20 μL (2ª e 3ª amostras) da solução estoque de QNC em (1,21 g L^{-1}) aos extratos de arroz para um volume final de 10 mL.

Os efeitos da matriz foram avaliados por comparação da inclinação da curva analítica obtida na ausência da matriz (S_1) com a inclinação da curva de adição padrão obtido na presença de uma matriz (S_2). O teste t de Student (nível de confiança de 95%) foi aplicado de acordo com a equação 3, onde s é o desvio padrão estimado da inclinação.³⁴

$$t_{calc.} = \frac{|S_1 - S_2|}{\sqrt{s(S_1)^2 + s(S_2)^2}} \quad (\text{Equação 3})$$

Resultados e discussão

Estudos de solubilidade

Foi observado que QNC era solúvel em 100% (v/v) Dimetilformamida (DMF), mas a utilização desse solvente nessa proporção é inadequada para análise voltamétrica, devido ao aumento da resistividade da solução. Contudo, a solubilização de QNC também ocorreu em meio aquoso em solução 0,100 mol L^{-1} de NaOH, mas não em valores de pH mais baixos que o desta solução. Portanto, a solução estoque e as soluções de trabalho de QNC foram preparadas neste meio alcalino.

Comportamento voltamétrico de QNC

Pelo que sabemos, não há relatos anteriores sobre a detecção voltamétrica de QNC. A Figura 4.1A mostra os ensaios voltamétricos exploratório para QNC com GCE. Um pico catódico no voltamograma CV foi observado no potencial de -1,51 V. A ausência de um pico anódico na varredura reversa sugere a ocorrência de um processo de redução irreversível.

Ciclos sucessivos por CV realizados sem polimento manual da superfície do GCE, Figura 4.1B, revelou uma diminuição progressiva do valor de I_{pc} após cada ciclo (redução de aproximadamente de 9,2% entre o primeiro e o décimo ciclo). Esta pequena diminuição foi devido à passivação da superfície do eletrodo por adsorção dos produtos de redução.

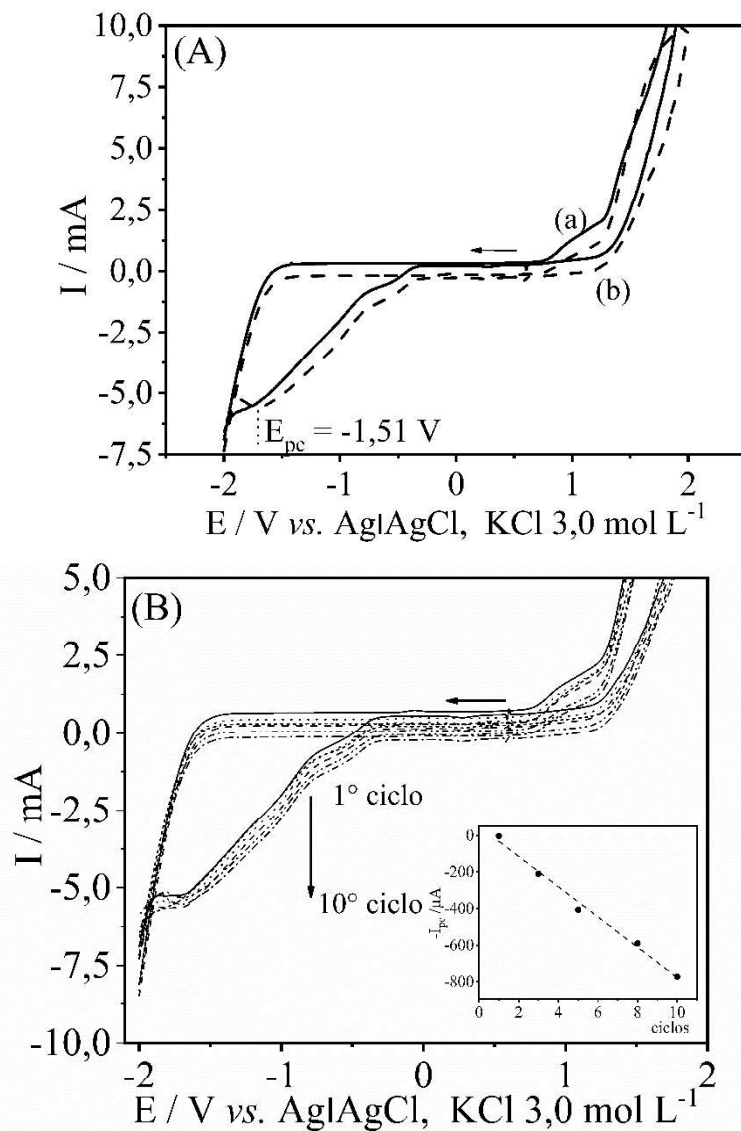


Figura 4.1. (A) Voltamogramas cíclicos do (a) branco e (b) solução de QNC 1,03 mmol L⁻¹. (B) Voltamogramas cíclicos sucessivos de 1,00 mmol L⁻¹ de solução QNC em 0,100 mol L⁻¹ NaOH como eletrólito de suporte em GCE: (a) 1^o ciclo, (b) 3^o ciclo, (c) 5^o ciclo, (d) 8^o ciclo e (e) 10^o ciclo. O gráfico inserido mostra a relação entre a intensidade *I*_{pc} e os ciclos.

A influência do CPE e MCPes no comportamento voltamétrico do QNC foi estudado por DPV. As Figuras 4.2A e 4.2B mostram os voltamogramas DPV e a densidade de corrente catódica, respectivamente, para 1,03 mmol L⁻¹ de QNC em 0,100 mol L⁻¹ NaOH, de acordo com o tipo de eletrodo e a proporção de LI na composição do mesmo.

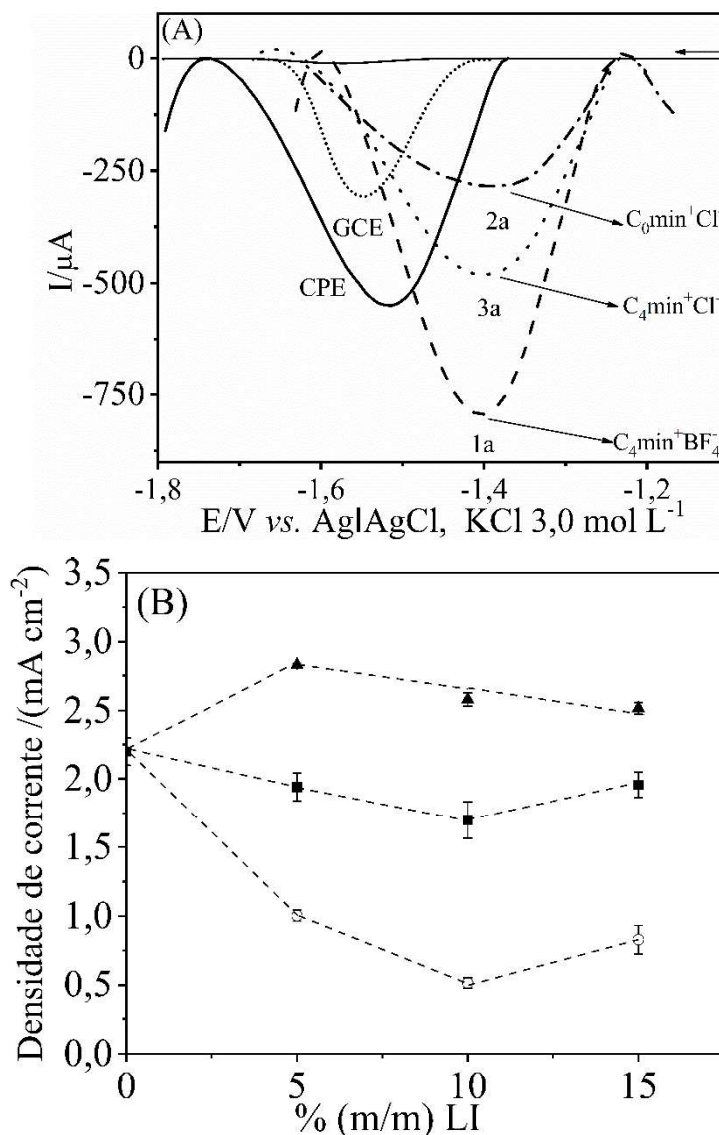


Figura 4.2. Influência da composição dos eletrodos. (A) Voltamogramas DPV e (B) densidade de corrente de pico catódica para solução de $1,03 \text{ mmol L}^{-1}$ de QNC na presença de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH. A barra de erros são estimativas de desvios padrão. CGE - eletrodo de carbono vítreo; CPE – eletrodo com pasta de carbono não modificada; (\blacktriangle) $\text{C}_4\text{min}^+\text{BF}_4^-$, (\blacksquare) $\text{C}_4\text{min}^+\text{Cl}^-$, e (\circ) $\text{C}_0\text{min}^+\text{Cl}^-$ refere-se ao líquido iônico usado proporções diferentes no CPE modificado contendo pó de grafite em 65% (m/m).

A modificação na composição da pasta do CPE com LI, deslocou o potencial de redução do QNC para valores menos negativo (para $-1,40 \text{ V}$), em comparação ao GCE e ao CPE não modificado. Isso indica a diminuição da energia necessária para a redução do QNC no eletrodo CPE modificado. Esta condição experimental é desejável, uma vez que diminui o número de espécies químicas interferentes que podem reduzir no mesmo potencial do analito, quando o potencial está mais próximo de zero.

O número de átomos de carbono na cadeia alifática do LI parece influenciar o valor da intensidade de I_{pc} . A ausência de uma cadeia alifática para $C_0min^+Cl^-$ resulta em uma corrente de pico mais baixa, em comparação para $C_4min^+Cl^-$.

O tipo de ânion foi outro fator que pareceu influenciar a resposta eletroquímica. Maiores intensidades de I_{pc} foram obtidas com $C_4min^+BF_4^-$, em comparação com $C_4min^+Cl^-$ ou a ausência de líquido iônico. Este comportamento não pôde ser explicado pela condutividade elétrica desses líquidos iônicos, pois Vila *et al.*, 2007³⁵ demonstrou que em líquidos iônicos $C_nmin^+BF_4^-$, a condutividade elétrica diminuiu com o aumento do número de átomos de carbono do cátion, até seis carbonos. No entanto, a condutividade do líquido iônico com o cátion C_4min^+ apresentou um aumento 2 vezes maior quando o ânion era BF_4^- , em vez de Cl^- . Dessa maneira, os efeitos catiônicos foram opostos aos efeitos do ânion observados neste trabalho usando apenas a condutividade elétrica.

Uma explicação plausível poderia estar associada ao fato de que o cátion C_4min^+ tem uma cadeia alifática mais longa, o que deve aumentar a interação com a superfície do óleo mineral, então a solubilidade deste cátion na água deve ser menor do que C_0min^+ , com um menor efeito de repulsão no eletrodo carregado positivamente.

A Figura 2.4B mostra a influência das proporções de óleo mineral e LI. Para os três líquidos iônicos estudados, um aumento na proporção de LI na pasta de carbono diminuiu a densidade de corrente. Para os dois LI com ânions cloreto, um mínimo foi observado para 10% de líquido iônico. As outras proporções de grafite nas composições da mistura de pasta de carbono resultaram em maior densidade de corrente. No entanto, para $C_4min^+BF_4^-$, não foi possível obter uma pasta de carbono estável com teor de grafite menor que 65%. Este comportamento foi extremamente interessante, mas não pôde ser explicado pelos dados disponíveis.

Os resultados mostraram que a melhor composição da pasta de carbono foi de 65% de grafite, 30% de óleo mineral e 5% $C_4min^+BF_4^-$, então os estudos seguintes foram realizados usando essa composição.

O comportamento do QNC usando a técnica SWV é mostrado na Figura 4.3A. Os voltamogramas foram adquiridos em diferentes frequências de pulso de potencial elétrico (f), com potenciais variando entre -1,20 e -1,80 V. O número de elétrons transferidos da superfície do eletrodo no processo de redução QNC foi estimado por SWV, considerando a influência deste número na largura do pico a meia da altura ($w_{1/2}$) quando a amplitude de pulso (ΔE) se aproxima de zero. Em toda a faixa de ΔE estudada, $w_{1/2}$ foi mantido constante e o número de

elétrons foi igual a $0,819 \pm 0,053$ ($n=10$), conforme estimado usando a Equação (4).³⁶ Portanto, o número de elétrons não diferiu significativamente de um elétron (nível de confiança de 95%). Isso estava de acordo com os resultados relatados por Pintado *et al.*, 2011³⁷ para Quimeraque (um composto semelhante ao QNC, mas sem cloro) em um eletrodo de mercúrio.

$$w_{1/2} = \frac{3,52RT}{nF} \quad (4)$$

Conforme mostrado na Figura 4.3B, a correlação linear entre a intensidade de I_{pc} e frequência de pulso (f) (coeficiente de determinação $R^2 = 0,992$) confirmou a irreversibilidade do processo de redução do herbicida.³⁸ Uma relação linear entre I_{pc} e a raiz quadrada da frequência de pulso de potencial também foi observado ($f^{1/2}$) - Figura 4.3A, inserida - com excelente ajuste ($R^2 = 0,996$). Isso indicou que, para o processo catódico, o fenômeno de transferência de massa é controlado pela difusão do composto à superfície do eletrodo de trabalho.³⁹

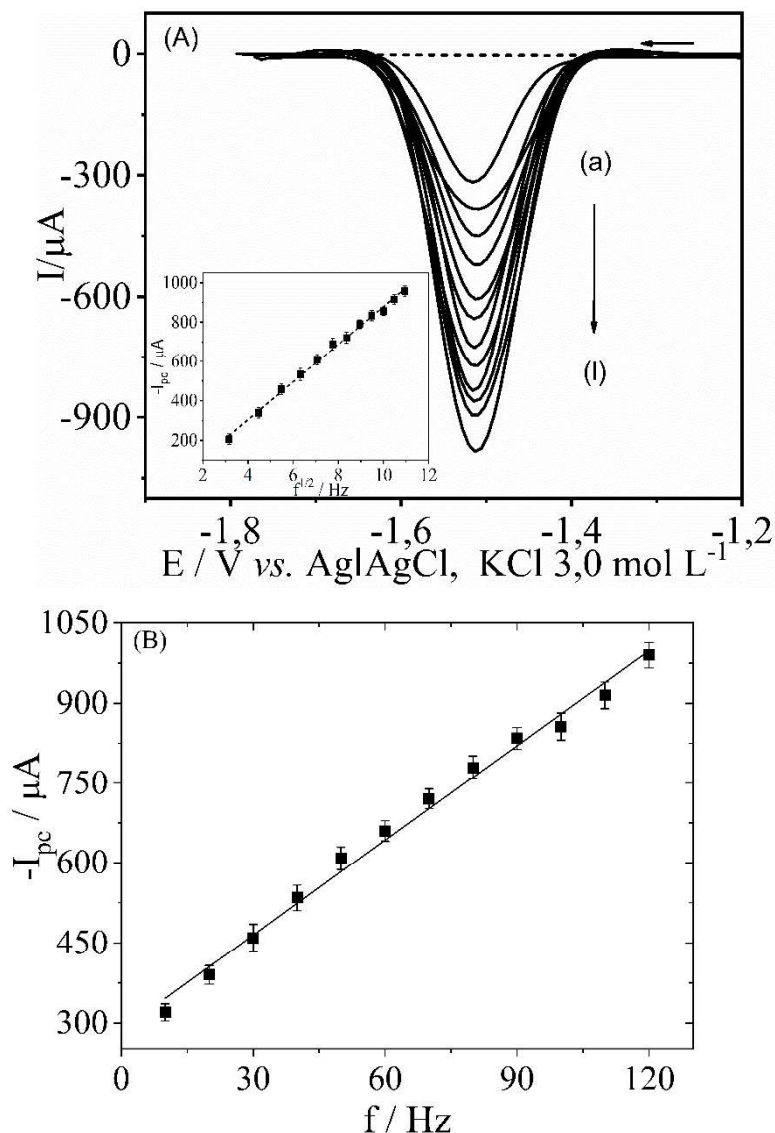


Figura 4.3. (A) Voltamogramas SWV em solução de $1,03 \text{ mmol L}^{-1}$ de QNC na presença de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH em frequências diferentes: a) 10 Hz, b) 20 Hz, c) 30 Hz, d) 40 Hz, e) 50 Hz, f) 60 Hz, g) 70 Hz, h) 80 Hz, i) 90 Hz, j) 100 Hz, k) 110 Hz e) 120 Hz. A inserção mostra a relação entre o I_{pc} e a raiz quadrada da frequência de aplicação do pulso de potencial elétrico ($f^{1/2}$) por SWV; (B) Intensidade da corrente de pico catódico (I_{pc}) em função da frequência de aplicação do pulso de potencial elétrico (f) por SWV.

Otimização dos parâmetros instrumentais

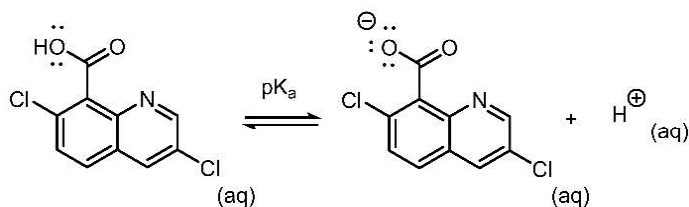
Conforme mostrado na Tabela 4.3, ambas as técnicas SWV e DPV apresentaram características satisfatórias para uso nesta determinação. Do ponto de vista analítico, as duas técnicas mostraram resultados semelhantes. O método DPV foi selecionado para uso nos estudos subsequentes. Os resultados da otimização das técnicas DPV e SWV são apresentadas no Material Suplementar.

Table 4.3. Parâmetros otimizados com as técnicas SWV e DPV para análise de QNC.

Técnicas voltamétricas	Parâmetro	Faixa avaliada	Valores escolhidos
SWV ^a	Amplitude de pulso / mV	10 – 100	90
	Frequência de pulso / Hz	10 – 120	90
	Incremento de potencial / mV	0,5 – 12,5	7,5
DPV ^b	Velocidade de varredura/ (mV s ⁻¹)	2 – 40	20
	Amplitude de pulso / mV	10 – 100	100
	Tempo de pulso / ms	2 – 25	10

^aVoltametria de onda quadrada e ^bVoltametria de pulso diferencial.

De acordo com Song *et al.*, 2018, o QNC exibe comportamento ácido-base de Brønsted em solução, como mostrado na Figura 4.4.⁴⁰ O valor de pK_a em 25 °C é 2,65 para força iônica de 0,05 mol L⁻¹ (2,56 para força iônica zero). A ausência de protonação no átomo de nitrogênio do QNC pode ser atribuído a sua fraca propriedade eletronegativa, induzida por grupos retiradores de elétrons. Uma vez que a fração de equilíbrio da espécie desprotonada (a razão entre a concentração de equilíbrio e a concentração analítica) está perto de 1 no pH deste trabalho (pH 12), havia praticamente apenas as espécies aniônicas em solução. O estudo da influência do pH no comportamento eletroquímico do QNC não foi possível, porque o analito só apresentou solubilidade em água em pH alto.

**Figura 4.4.** Equação do equilíbrio ácido-base do QNC.

O mecanismo de redução do QNC foi proposto com base na formação do radical livre mostrado na Figura 4.5. De acordo com este mecanismo, a adição de um elétron ao carbono 2 é impulsionada pela deslocalização de elétrons e abstração do átomo de hidrogênio de uma molécula de água, conferindo neutralidade ao átomo de nitrogênio e mantendo a aromaticidade

do anel benzeno. Portanto, o sistema aromático garante ressonância e estabilização do radical alil, mas é difícil prever onde um novo vínculo será criado no dímero. Elucidação adicional exigiria espectroscopia ou estudos teóricos adicionais. No entanto, os resultados contribuem para o trabalho relatado anteriormente por Pintado *et al.*, 2011.

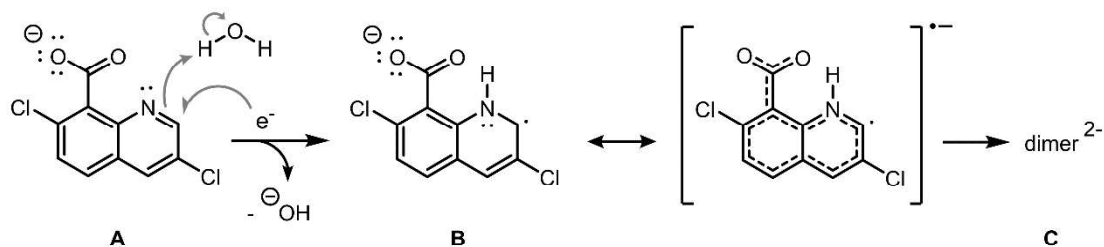


Figura 4.5. Ilustração proposta de redução de QNC e formação de dímeros em meio alcalino ($0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$) com CPE modificado com 5% (m/m) de líquido iônico $C_4\text{min}^+\text{BF}_4^-$.

Voltametria de varredura adsortiva (AdSV)

A fim de melhorar a sensibilidade do método, o uso da técnica DPV-AdSV foi avaliada. A Figura 4.6A compara os voltamogramas para diferentes potenciais de deposição (E_D) de 0,0V a -1,55 V, utilizando um tempo de deposição de 30 s. O pico máximo da corrente foi observado em -1,43 V. A Figura 4.6B mostra a influência do tempo de deposição, até 90 s, para potenciais de deposição de -0,50, -1,30 e -1,43 V. A melhor condição foi obtida com o potencial de deposição de -1,43 V e tempo de deposição de 30 s. Com tempos superiores a 30 s, a intensidade de I_{pc} diminuiu.

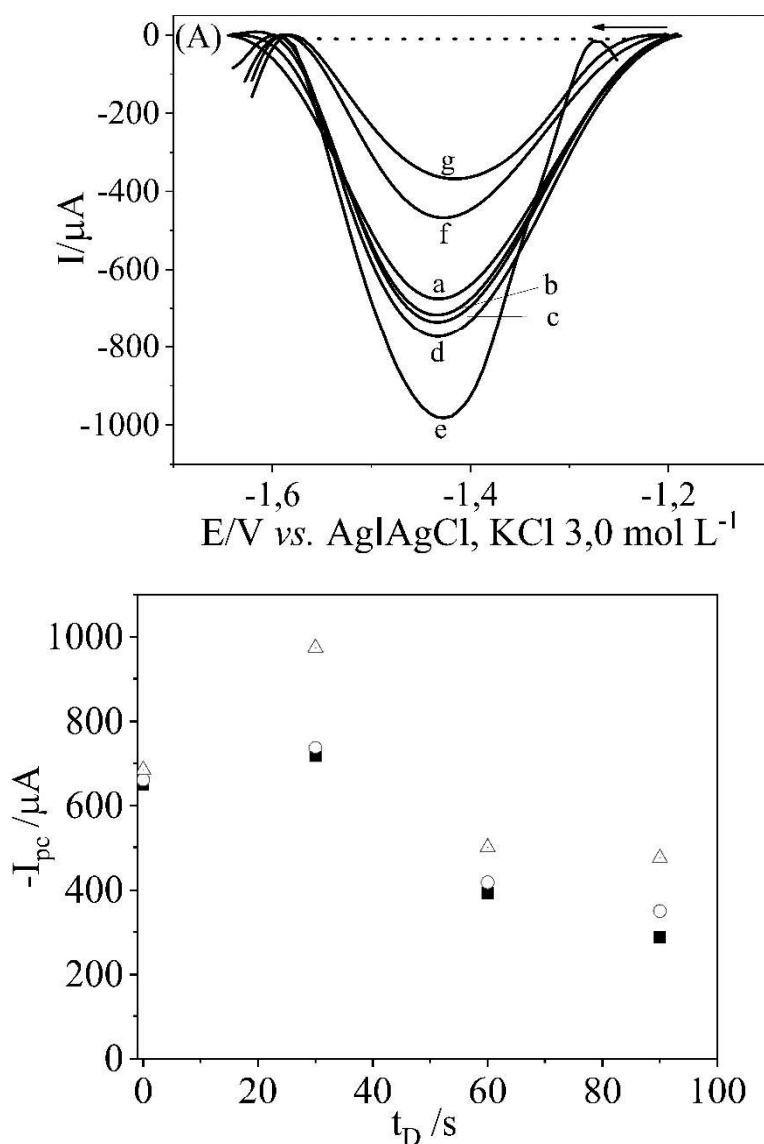


Figura 4.6. (A) Voltamogramas DPV para diferentes potenciais de deposição (E_D): (a) 0,0 V; (b) -0,50 V (c) -1,30 V; (d) -1,35 V; (e) -1,43 V. (f) -1,50 V; (g) -1,55 V (B) Influência do tempo de deposição (t_D) na corrente de pico catódica (I_{pc}) para a solução 1,00 mmol L⁻¹ de QNC na presença de NaOH 0,100 mol L⁻¹. E_D : (■) -0.50 V;(○) -1.30 V;(△) - 1.43 V.

Curvas de calibração e validação do método

A técnica DPV-AdSV descrita neste trabalho foi aplicada na construção de curvas analíticas usando o MCPE contendo 5% (m/m) $\text{C}_{4\text{min}}^+\text{BF}_4^-$. O potencial de depósito e o tempo de deposição foram -1,43 V e 30 s, respectivamente.

A avaliação do efeito da matriz foi realizada pela construção de curvas de calibração na ausência e presença da matriz de arroz. Na Tabela 4.4 é apresentado as figuras de mérito para cada matriz.

Tabela 4.4. Parâmetros das curvas analíticas no estudo das matrizes: intercepto, sensibilidade analítica, limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) para as análises de QNC.

Matriz	Intercepto /μA	Sensibilidade analítica /(μA L mg⁻¹)	R²	LD / (mg kg⁻¹)	LQ / (mg kg⁻¹)
Água deionizada	17,41 ± 0,95	11,20 ± 0,19	0,998	32,4*	108*
Arroz polido	6,970 ± 0,98	7,960 ± 0,21 ^a	0,994	0,821	2,74
Arroz integral	1,540 ± 0,29	7,401 ± 0,06 ^a	0,997	0,903	3,01
Casca de arroz	-0,025 ± 0,45	7,080 ± 0,09 ^a	0,998	0,954	3,18
Semente de arroz	4,311 ± 0,79	9,171 ± 0,16 ^a	0,997	0,879	2,93

R²: coeficiente de determinação; LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação.; *em μ g L⁻¹; ^ainclinação difere significativamente para a inclinação da “matriz em água deionizada” com nível de confiança de 95%.

Todos os valores LD e LQ para as diferentes matrizes foram maiores do que o limite máximo de resíduos (LMR) para QNC em amostras de arroz (0,05 mg kg⁻¹). Apesar disso, o método pode fornecer informações preliminares sobre a presença de QNC em amostras de extrato de arroz, antes da implementação de análises quantitativas mais detalhadas, com maior custo ou elaboradas. A presente metodologia pode ser aplicada em investigações dos mecanismos de sorção e metabolização do herbicida em plantas. Além disso, pode ser usado em estudos de persistência e degradação no meio ambiente, ou em outros experimentos de laboratório envolvendo este analito e matriz, quando as condições de LMR não são a principal preocupação.

Efeitos negativos de matriz foram observados para todas as matrizes, pois os valores de inclinação observados para as amostras de extrato de arroz foram significativamente menores

do que o valor observado na matriz de água deionizada. Portanto, as análises devem ser realizadas usando o método de adição padrão, a fim de compensar este efeito.

Precisão e exatidão

A ausência de interferência aditiva foi confirmada por varreduras por DPV das amostras de extratos arroz em 0,100 mol L⁻¹ NaOH, sem a presença do analito padrão. Não foi detectado pico dentro da faixa de redução do QNC, evidenciando que este herbicida não estava presente nas amostras.

Na Tabela 4.5 são apresentadas as precisões intradia e interdia para as quatro matrizes oriundas dos extratos de arroz, sendo os maiores valores 4,07 e 6,11%, respectivamente. Os resultados desse estudo atenderam ao regulamento estabelecido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), que valida métodos analíticos para amostras de alimentos.⁴¹

Table 4.5. Análises de repetibilidade e reprodutibilidade para diferentes concentrações de QNC.

Concentração adicionada / (mg kg ⁻¹)	Desvio padrão relativo (RSD)							
	Precisão intradia / %				Precisão interdia / %			
	Polido	Integral	Casca	Semente	Polido	Integral	Casca	Semente
6,05	3,13	3,62	3,57	3,49	3,80	4,43	6,11	4,27
18,20	2,58	3,95	3,44	4,07	4,00	6,03	5,18	4,70
30,30	1,92	2,18	2,39	1,74	4,45	4,22	4,79	3,70

Os resultados do estudo de recuperação são mostrados na Tabela 4.6. Todos os valores de recuperação ficaram na faixa de 90 a 121%. Estes podem, ser considerados aceitáveis, uma vez que estão dentro da faixa permitida de 80-120%.⁴¹

Tabela 4.6. Resultado do estudo de recuperação para diferentes concentrações de QNC.

Concentração adicionada / (mg kg ⁻¹)	Concentração determinada/ (mg kg ⁻¹)				Recuperação / %			
	Polido	Integral	Casca	Semente	Polido	Integral	Casca	Semente
6,05	6,8	6,23	7,3	6,4	112	103	120	106
18,20	21,9	20,3	18,1	19,0	121	112	100	104
36,30	41,3	41,0	32,8	36,4	114	113	90	100

Conclusões

Uma nova metodologia eletroquímica foi desenvolvida e implementada com sucesso para determinação do herbicida Quinchlorac (QNC) em amostras de extrato de arroz sequeiro, usando 0,01 mol L⁻¹ de NaOH como eletrólito. A voltametria de varredura adsortiva foi aplicada usando um potencial de deposição de -1,43 V por 30 s e um eletrodo de pasta de carbono modificado com LI. O eletrodo de pasta de carbono modificado cuja composição consistia de 65% (m/m) de pó de grafite, 30% (m/m) de óleo mineral e 5,0% (m/m) de C₄min⁺BF₄⁻ proporcionou um aumento significativo da transferência de massa em processos catódicos. Este eletrodo aumentou a intensidade da corrente de pico catódica e diminuiu o consumo de energia no processo de redução, em comparação com um eletrodo de carbono vítreo, o eletrodo de pasta de carbono não modificado e os eletrodos de pasta de carbono modificados com os outros LIs investigados (C₄min⁺Cl⁻) e (C₀min⁺Cl⁻). Também foi confirmado por DPV que o mecanismo de redução do QNC envolveu a transferência de um único elétron na superfície do eletrodo modificado.

O método apresentou excelente linearidade e foi validado usando figuras de mérito, incluindo precisão intradia e interdia. Exatidão satisfatória foi observada nos estudos de recuperação realizados com extratos de amostras de arroz sequeiro: grão polido, grão integral, casca e semente, que foram intencionalmente contaminadas com o herbicida QNC. Os

resultados da validação foram aceitáveis de acordo com o protocolo do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

O método proposto é simples e tem uma boa frequência analítica tornando-o adequado para obter informações preliminares na presença de QNC. Ao contrário de outros métodos que usaram análises quantitativas mais detalhadas e caras. O método proposto pode ser empregado para investigar os mecanismos de sorção e metabolização do herbicida em plantas, em estudos de sua persistência e degradação no ambiente. Além disso, pode ser usado em outros experimentos de laboratório envolvendo este analito e matriz, quando as condições do LMR não são o objetivo principal.

Referências Bibliográficas

1. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). www.fao.org/economic/RMMRice-Network@fao.org (acessado Mar 12, 2021).
2. Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB): A Cultura do arroz. <http://www.conab.gov.br> (accessado Jun 22, 2021).
3. da Silva, L. P.; Madureira, F.; de Azevedo, E. V.; Faria, A. F.; Augusti, R. Development and Validation of a Multianalyte Method for Quantification of Mycotoxins and Pesticides in Rice Using a Simple Dilute and Shoot Procedure and UHPLC-MS/MS. *Food Chem.* 2019, 270, 420–427. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.07.126.
4. Qiong, P.; Heping, H.; Xia, Y.; Lianyang, B.; Qin, Y.; Powles, S. B. Quinchlorac Resistance in *Echinochloa Crus-Galli* from China. *Rice Sci.* 2019, 26, 300–308. DOI: 10.1016/j.rsci.2019.08.004.
5. Yang, Y.; Singh, R. P.; Song, D.; Chen, Q.; Zheng, X.; Zhang, C.; Zhang, M.; Li, Y. Synergistic Effect of *Pseudomonas putida* II-2 and *Achromobacter* sp. QC36 for the Effective Biodegradation of the Herbicide Quinchlorac. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2020, 188, 109826. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.109826.
6. Agência brasileira de vigilância sanitária. Ficha QNC. <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/q04.pdf/2b7c6dac-d947-403e-8f0931b1fa8edbd6> (acessado Jan 24, 2021).
7. Wang, J.; Lv, M.; Islam, F.; Gill, R. A.; Yang, C.; Ali, B.; Yan, G.; Zhou, W. Salicylic Acid Mediates Antioxidant Defense System and ABA Pathway Related Gene Expression in *Oryza sativa* against Quinchlorac Toxicity. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2016, 133, 146–156. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2016.07.002.
8. Ruy, D.; da Silva, O.; Antonio De Avila, L.; Agostinetto, D.; Da, A.; Bundt, C.; Primel, E. G.; Caldas, S. S. Ocorrência de agrotóxicos em águas subterâneas de áreas adjacentes a lavouras de arroz irrigado. *Quim. Nova* 2011, 34, 748–752.
9. Zhou, N.; Zu, J.; Yang, L.; Shu, X.; Guan, J.; Deng, Y.; Gong, D.; Ding, C.; Zhong, M.-E. Cobalt (0/II) Incorporated N-Doped Porous Carbon as Effective Heterogeneous Peroxymonosulfate Catalyst for Quinchlorac Degradation. *J. Colloid Interface Sci.* 2020, 563, 197–206. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.12.067.

10. Severo, E. S.; Marins, A. T.; Cerezer, C.; Costa, D.; Nunes, M.; Prestes, O. D.; Zanella, R.; Loro, V. L. Ecological Risk of Pesticide Contamination in a Brazilian River Located Near a Rural Area: A Study of Biomarkers Using Zebrafish Embryos. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2020, 190, 110071 DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.110071.
11. Xu, C.; Armstrong, D. W. High-Performance Liquid Chromatography with Paired ion Electrospray Ionization (PIESI) Tandem Mass Spectrometry for the Highly Sensitive Determination of Acidic Pesticides in Water. *Anal. Chim. Acta* 2013, 792, 1–9. DOI: 10.1016/j.aca.2013.05.054.
12. Koesukwiwat, U.; Sanguankaew, K.; Leepipatpiboon, N. Rapid Determination of Phenoxy Acid Residues in Rice by Modified QuEChERS Extraction and Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 2008, 626, 10–20. DOI: 10.1016/j.aca.2008.07.034.
13. Caldas, S. S.; Bolzan, C. M.; Guilherme, J. R.; Silveira, M. A. K.; Escarrone, A. L. V.; Primel, E. G. Determination of Pharmaceuticals, Personal Care Products, and Pesticides in Surface and Treated Waters: Method Development and Survey. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2013, 20, 5855–5863. DOI: 10.1007/s11356-013-1650-9.
14. Marchesan, E.; Zanella, R.; de Avila, L. A.; Camargo, E. R.; Machado, S. L. O.; Macedo, V. R. M. Rice Herbicide Monitoring in Two Brazilian Rivers during the Rice Growing Season. *Sci. Agric. (Piracicaba, Braz)* 2007, 64, 131–137. DOI: 10.1590/S0103-90162007000200005.
15. Bhardwaj, C. R.; Rao, R. P.; Mukherjee, I.; Agrawal, P. K.; Basu, T.; Bharadwaj, L. M. Layered Construction of Nano Immuno-Hybrid Embedded MOF as an Electrochemical Sensor for Rapid Quantification of Total Pesticides Load in Vegetable Extract. *J. Electroanal. Chem.* 2020, 873, 114386. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.11.4386.
16. Shi, Q.; Teng, Y.; Zhang, Y.; Liu, W. Rapid Detection of Organophosphorus Pesticide Residue on Prussian Blue Modified Dual-Channel Screen-Printed Electrodes Combining with Portable Potentiostat. *Chin. Chem. Lett.* 2018, 29, 1379–1382. DOI: 10.1016/j.cclet.2017.11.023.
17. Selva, T. M. G.; de Araujo, W. R.; Bacil, R. P.; Paixão, T. R. L.C. Study of Electrochemical Oxidation and Quantification of the Pesticide Pirimicarb Using a Boron-Doped Diamond Electrode. *Electrochim. Acta* 2017, 246, 588–596. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.06.051.
18. Tang, W.; Yang, J.; Wang, F.; Wang, J.; Li, Z. Thiocholine-Triggered Reaction in Personal Glucose Meters for Portable Quantitative Detection of Organophosphorus Pesticide. *Anal. Chim. Acta* 2019, 1060, 97–102. DOI: 10.1016/j.aca.2019.01.051.

19. Catrinck, M. N.; Okumura, L. L.; Silva, A. A.; Saczk, A. A.; Oliveira, M. F. New and Sensitive Electroquantification of Sulfentrazone in Soil by Differential-Pulse Voltammetry. *J. Braz. Chem. Soc.* 2015, 26, 1751–1759. DOI: 10.5935/0103-5053.20150150.
20. Khairy, M.; Ayoub, H. A.; Banks, C. E. Non-Enzymatic Electrochemical Platform for Parathion Pesticide Sensing Based on Nanometer-Sized Nickel Oxide Modified Screen-Printed Electrodes. *Food Chem.* 2018, 255, 104–111. DOI:10.1016/j.foodchem.2018.02.004.
21. Thakkar, J. B.; Gupta, S.; Prabha, C. R. Acetylcholine Esterase Enzyme Doped Multiwalled Carbon Nanotubes for the Detection of Organophosphorus Pesticide Using Cyclic Voltammetry. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 137, 895–903. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2019.06.162.
22. Aleixo, H.; Okumura, L. L.; Gurgel, A.; Silva, A. F. S.; Diniz, J. A. Multiwalled Carbon Nanotube/Ionic Liquid Paste Electrode for Voltammetric Determination of Sulfachlorpyridazine. *Anal. Methods* 2019, 11, 1743–1750. DOI: 10.1039/C9AY00094A.
23. Aydin, I.; Pelit, L.; Ertas, F. N. Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetric Determination of Boscalid in the Presence of Cobalt Ions at a Pencil Lead Electrode. *Anal. Lett.* 2018, 51, 209–220. DOI: 10.1080/00032719.2017.1312424.
24. Kumar, V.; Vaid, K.; Bansal, S. A.; Kim, K. H. Nanomaterial-Based Immunosensors for Ultrasensitive Detection of Pesticides/Herbicides: Current Status and Perspectives. *Biosens. Bioelectron.* 2020, 165, 112382 DOI: 10.1016/j.bios.2020.112382.
25. Kumaravel, A.; Muruganathan, M.; Mangalam, R.; Jayakumar, S. A Novel, Biocompatible and Electrocatalytic Stearic acid/nanosilver modified glassy carbon electrode for the sensing of paraoxon pesticide in food samples and commercial formulations. *Food Chem.* 2020, 323, 126814 DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.126814.
26. Opallo, M.; Lesniewski, A. A Review on Electrodes Modified with Ionic Liquids. *J. Electroanal. Chem.* 2011, 656, 2–16. DOI:10.1016/j.jelechem.2011.01.008.
27. Kunpatee, K.; Chamsai, P.; Mehmeti, E.; Stankovic, D. M.; Ortner, A.; Kalcher, K.; Samphao, A. A Highly Sensitive Fenobucarb Electrochemical Sensor Based on Graphene Nanoribbons-Ionic Liquid-Cobalt Phthalocyanine Composites Modified on Screen-Printed Carbon Electrode Coupled with a Flow Injection Analysis. *J. Electroanal. Chem.* 2019, 855, 113630. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.113630.
28. Kaushik, S.; Matsumoto, K.; Sato, Y.; Hagiwara, R. Vanadium Phosphide–Phosphorus Composite as a High-Capacity Negative Electrode for Sodium Secondary Batteries Using an Ionic Liquid Electrolyte. *Electrochem. Commun.* 2019, 102, 46–51. DOI: 10.1016/j.elecom.2019.03.014

29. Silva, T. A.; Wong, A.; Fatibello-Filho, O. Electrochemical Sensor Based on Ionic Liquid and Carbon Black for Voltammetric Determination of Allura Red Colorant at Nanomolar Levels in Soft Drink powders. *Talanta* 2020, 209, 120588. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.120588.
30. Zhang, Y.; Zheng, J. Sensitive Voltammetric Determination of Rutin at an Ionic Liquid Modified Carbon Paste electrode. *Talanta* 2008, 77, 325–330. DOI: 10.1016/j.talanta.2008.06.032.
31. Fredlake, C. P.; Crosthwaite, J. M.; Hert, D. G.; Aki, S. N. V. K.; Brennecke, J. F. Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* 2004, 49, 954–964. DOI: 10.1021/je034261a.
32. Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, 2nd, B. Magnusson and U. € Ornemark, 2014. <https://eurachem.org/index.php/publications/guides/mv> (accessado Mar 14, 2021)
33. Commission Decision 2002/657/EC. Commission Decision of 12 August 2002 Implementing Council Directive 96/23/EC. Concerning the Performance of Analytical Methods and the Interpretation of Results. *Off. J. Eur. Communities* 2002, L221, 8–36, <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/ed928116-a955-4a84-b10acf7a82bad858/language-en>, 2021 (accessado Jan 08, 2021).
34. Meier, P. C.; Z€und, R. E. *Statistical Methods in Analytical Chemistry*; Wiley: New York, 2000.
35. Vila, J.; Varela, L. M.; Cabeza, O. Cation and Anion Sizes Influence in the Temperature Dependence of the Electrical Conductivity in Nine Imidazolium Based Ionic Liquids. *Electrochim. Acta* 2007, 52, 7413–7417. 06.044. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.
36. Brett, C. M. A.; Oliveira. Brett, A. M. *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*; Oxford University Press: Nova York, NY, 1993.
37. Pintado, S.; G_omez, L.; Rodr_iguez-Amaro, R.; Montoya, M. R.; Mellado, J. M. R. 2D Nucleation in the Electroreduction of 8-Quinolinecarboxylic Acid, and the Herbicide Quinmerac on Mercury Electrodes. *Electrochim. Acta* 2011, 58, 662–667. DOI:10.1016/j.electacta.2011.10.012.
38. de Souza, D.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos te_óricos. *Quím. Nova* 2003, 26, 81–89. DOI: 10.1590/S0100-40422003000100015.
39. Lovric, M. M.; Komorsky- Lovric, S.; Murray, R. W. Adsorption Effects in Square-Wave Voltammetry of Totally Irreversible Redox Reactions. *Electrochim. Acta* 1988, 33, 739–744. DOI: 10.1016/S0013-4686(98)80002-9.

40. Song, D.; Sun, H.; Jiang, X.; Kong, F.; Qiang, Z.; Zhang, A.; Liu, H.; Qu, J. Determination of pKa and the Corresponding Structures of Quinchlorac Using Combined Experimental and Theoretical Approaches. *J. Mol. Struct.* 2018, 1152, 53–60. molstruc.2017.09.080. DOI: 10.1016/j.
41. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA): Manual de Garantia da Qualidade Analítica. https://www.gov.br/agricultura/ptbr/assuntos/laborat_orios/arquivos-publicacoeslaboratorio/manual-de-garantia-qualidadeanalitica.pdf (acessado Jan 5, 2021).

Meterial suplementar

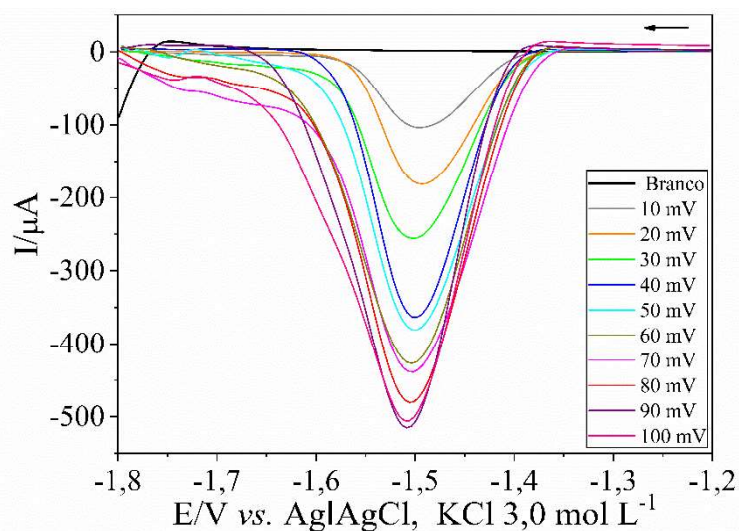


Figura 4.1S. Voltamogramas referentes ao estudo da influência da amplitude de pulso, com a técnica SWV, na análise de uma solução de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de QNC na presença de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH com CPE modificado com 5% (m/m) de líquido iônico $\text{C}_4\text{min}^+\text{BF}_4^-$.

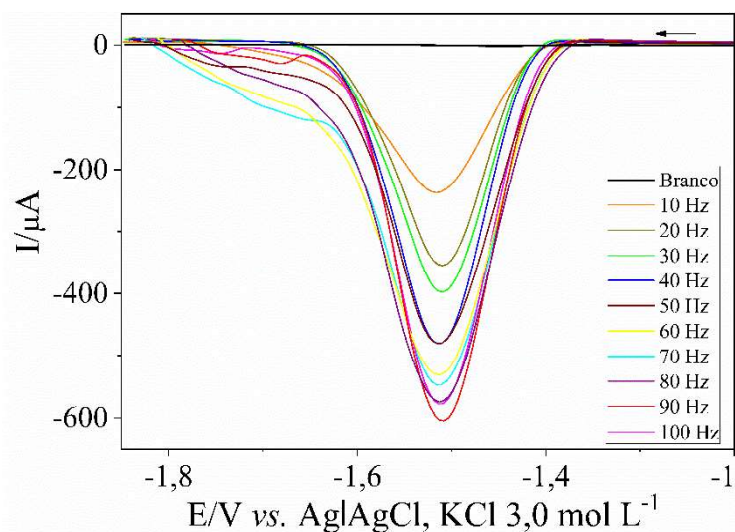


Figura 4.2S. Voltamogramas referentes ao estudo da influência da frequência de pulso, com a técnica SWV, na análise de uma solução de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de QNC na presença de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH com CPE modificado com 5% (m/m) de líquido iônico $\text{C}_4\text{min}^+\text{BF}_4^-$.

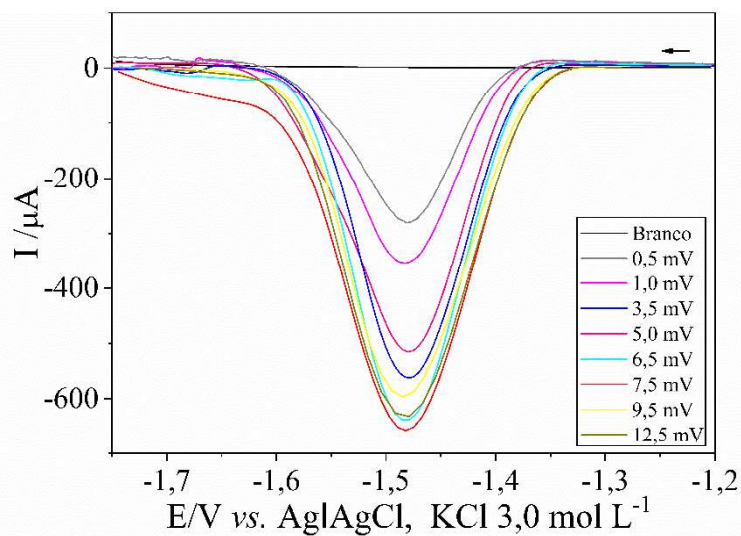


Figura 4.3S. Voltamogramas referentes ao estudo da influência do incremento de varredura, com a técnica SWV, na análise de uma solução de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de QNC na presença de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH com CPE modificado com 5% (m/m) de líquido iônico $\text{C}_4\text{min}^+\text{BF}_4^-$.

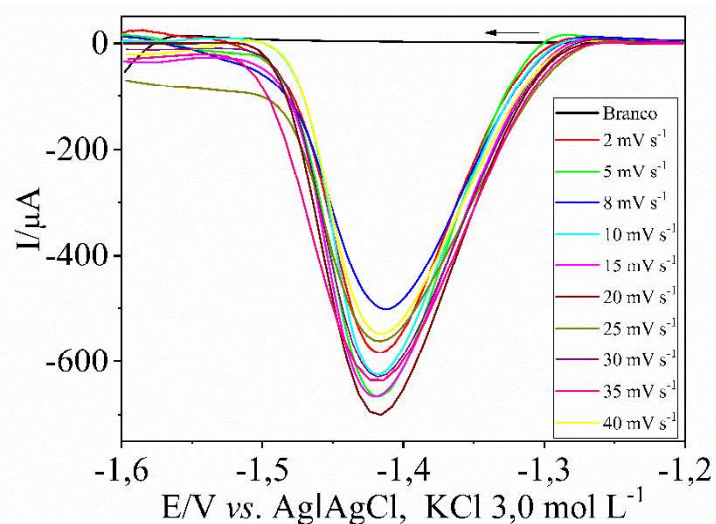


Figura 4.4S. Voltamogramas referentes ao estudo da influência da velocidade de varredura, com a técnica DPV, na análise de uma solução de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de QNC na presença de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH com CPE modificado com 5% (m/m) de líquido iônico $\text{C}_4\text{min}^+\text{BF}_4^-$.

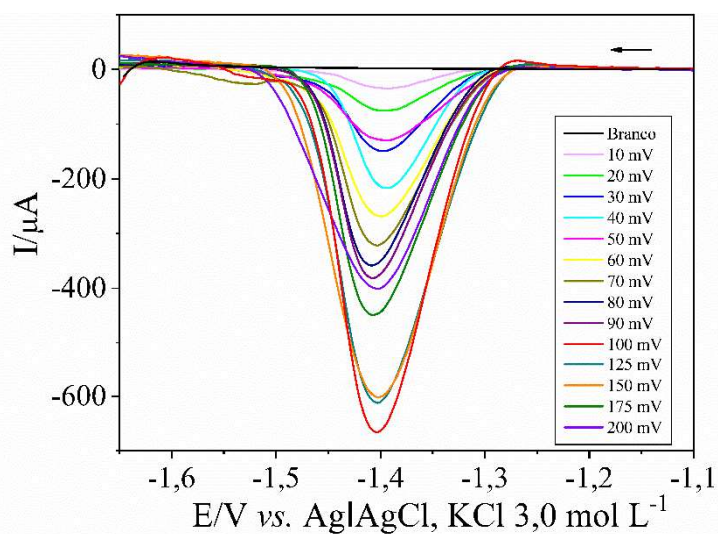


Figura 4.5S. Voltamogramas referentes ao estudo da influência da amplitude de pulso, com a técnica DPV, na análise de uma solução de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de QNC na presença de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH com CPE modificado com 5% (m/m) de líquido iônico $\text{C}_4\text{min}^+\text{BF}_4^-$.

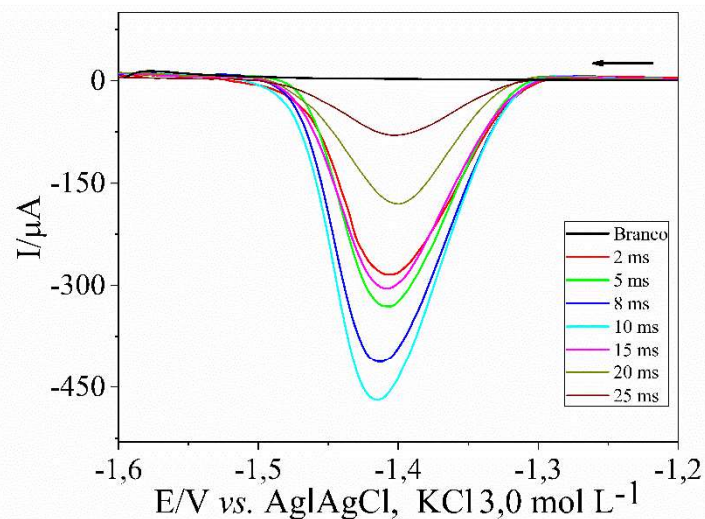


Figura 4.6S. Voltamogramas referentes ao estudo da influência do tempo de pulso, com a técnica DPV, na análise de uma solução de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de QNC na presença de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH com CPE modificado com 5% (m/m) de líquido iônico $\text{C}_4\text{min}^+\text{BF}_4^-$.

Conclusão geral

O trabalho realizado possibilitou o desenvolvimento de duas metodologias voltamétricas rápidas para determinação do fungicida BSC e do herbicida QNC. Para o desenvolvimento das metodologias foram utilizadas as técnicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. Eles foram aplicados satisfatoriamente nas matrizes de: suco de uva integral, casca, polpa e semente de uva roxa *Vitis labrusca L.*, para determinação do BSC e em arroz sequeiro na forma de semente, casca, integral e polido, nos estudos com o QNC.

Como observado neste trabalho, as técnicas voltamétricas são uma alternativa viável para ser aplicadas no monitoramento de resíduos de agrotóxicos em alimentos, quando estes são eletroativos. Dessa maneira, ainda que as técnicas cromatográficas sejam muito utilizadas para este tipo de análise, estas apresentam limitações, como longo tempo nas etapas iniciais de preparação de amostras, maior quantidade de reagentes e alto custo com instrumentação e manutenção, o que eleva o custo final das análises.

As aplicações dos ensaios voltamétricos neste estudo demonstraram LD e LQ abaixo do LMR permitido pela Anvisa para BSC em uva, dessa maneira, a metodologia desenvolvida pode ser usada para determina-lo e quantifica-lo nas matrizes estudadas. Contudo os LD e LQ foram maiores que o LMR de QNC permitido pela Anvisa em arroz, mas a metodologia desenvolvida para sua análise ainda pode ser utilizada como método de triagem alternativo à cromatografia, com a possibilidade de ser realizado in loco e com maior rapidez nas análises. Além disso, pode ser aplicado para investigar os mecanismos de sorção e metabolização do herbicida em plantas, em estudos de sua persistência e degradação no ambiente, ou seja, pode ser usado em outros experimentos de laboratório envolvendo este analito e matriz, quando as condições do LMR não são o objetivo principal.

Propostas futuras

A metodologia desenvolvida para determinação de BSC em uva poderia ser aprimorada com o desenvolvimento de um eletrodo modificado quimicamente com o objetivo de reduzir ainda mais os limites de detecção e quantificação na análise do fungicida nas matrizes de uva. Além disso, este sensor poderia ser utilizado para determinar BSC em outras matrizes, por

exemplo, o vinho, cuja fermentação é prejudicada pela presença desse fungicida interferindo no seu sabor, além de ser prejudicial a saúde.

Para análise do QNC, seria interessante investigar o desenvolvimento de eletrodos de pasta de carbono modificados com outros líquidos iônicos, menos higroscópicos, para que seja possível aumentar a sua % m/m acima da utilizada neste trabalho, sem que a pasta de carbono desprenda do eletrodo para a solução, com o objetivo de reduzir os limites de detecção e quantificação, além de investigar a aplicação deste sensor como uma alternativa para determinar o herbicida em outras matrizes, cuja cultura é utilizado.

Por fim, o desenvolvimento de uma metodologia para determinar e quantificar simultaneamente BSC e QNC em água, também seria uma investigação interessante, bem como a viabilidade do uso de eletrodos de pasta modificados quimicamente com líquido iônico nessa investigação.