

PATRICIA SOARES DA SILVA

**INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO REDOX E DETERMINAÇÃO
VOLTAMÉTRICA DO AGROQUÍMICO ACIFLUORFEN USANDO UM
ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO**

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

Orientador: Tiago Almeida Silva

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2023**

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

T

S586i
2023
Silva, Patricia Soares da, 1993-
Investigação do comportamento redox e determinação
voltamétrica do agroquímico acifluorfen usando um eletrodo de
diamante dopado com boro / Patricia Soares da Silva. – Viçosa,
MG, 2023.

1 dissertação eletrônica (91 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndice.

Orientador: Tiago Almeida Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2023.

Referências bibliográficas: f. 80-89.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2023.574>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Agrotóxicos - Medição. 2. Voltametria. 3. Eletrodos.
4. Reação de oxidação-redução. 5. Acifluorfen. I. Silva, Tiago
Almeida , 1990-. II. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 632.95

PATRICIA SOARES DA SILVA

**INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO REDOX E DETERMINAÇÃO
VOLTAMÉTRICA DO AGROQUÍMICO ACIFLUORFEN USANDO UM
ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO**

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

APROVADA: 24 de maio de 2023.

Assentimento:

Documento assinado digitalmente
 PATRICIA SOARES DA SILVA
Data: 21/09/2023 19:26:47-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Patricia Soares da Silva
Autora

Documento assinado digitalmente
 TIAGO ALMEIDA SILVA
Data: 21/09/2023 18:57:13-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Tiago Almeida Silva
Orientador

*Dedico este trabalho aos meus pais Eva e José
Custódio (in memoriam), meu esposo Romário,
minha filha Maria Eduarda e meu sobrinho Isac.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por sempre me guiar, nunca me desamparar e sempre colocando pessoas no meu caminho para me ajudar, agradeço a oportunidade de estar aqui pela saúde concedida e por todas as graças alcançadas.

À minha família, em especial, minha mãe Eva e meu esposo Romário por nunca medirem esforços para me ajudar e por todo apoio e carinho, vocês são meu porto seguro, muito obrigada por me ajudarem de tantas maneiras. Agradeço minha filha Maria Eduarda, que mesmo sem entender muita coisa, me dá uma força enorme para prosseguir e sempre que volto para casa me recebe com sorriso fazendo qualquer esforço valer a pena, e ao meu sobrinho Isac que me ajuda com minha pequena quando eu preciso e me apoia.

Ao Prof. Dr. Tiago Almeida Silva por acreditar em mim, pela orientação, paciência, incentivo, e pela oportunidade de me integrar ao Laboratório de Pesquisas em Eletroanalítica e Nanomateriais (LAPEN), pelos ensinamentos e confiança para desenvolver o projeto contribuindo para meu aprendizado e crescimento profissional.

Ao Prof. Dr. Moysés Naves de Moraes do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa (UFV) pela orientação, pela contribuição em todo o trabalho, pelas discussões, por todos os ensinamentos e contribuições significativas na condução dos testes estatísticos.

Aos membros do Grupo de Pesquisa em Eletroquímica Aplicada (GEAP), em especial ao Prof. Dr. Leonardo Luiz Okumura por gentilmente fornecer o agroquímico necessário para o estudo, bem como por disponibilizar o espaço de laboratório e o potenciostato para a realização das análises eletroquímicas do projeto e ao Dr. Guilherme Bettio Braga pela receptividade e apoio que contribuíram para a realização deste projeto.

Aos colegas do LAPEN/LIQUAM pela agradável convivência, amizade, aprendizado e pelos momentos de discussão científica e de descontração.

Aos meus amigos da Tubaina e SBS que estão comigo desde a graduação, em especial, Néia, Márcio, Vini, Josi, Gabs, Valds e Ray obrigada por acreditarem em mim e por toda ajuda, rolês e amizade. Por fim a todos aqueles que contribuíram de maneira direta ou indireta para realização do presente trabalho, muito obrigada.

Aos Professores do Departamento de Química da UFV pelos seus ensinamentos, desde a graduação.

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de realizar a pós-graduação.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pela concessão da bolsa de estudos.

Agradeço também aos membros da banca examinadora, por aceitarem contribuir com meu trabalho.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Martin Luther King)

RESUMO

SILVA, Patricia Soares da, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, maio de 2023. **Investigação do comportamento redox e determinação voltamétrica do agroquímico acifluorfen usando um eletrodo de diamante dopado com boro.** Orientador: Tiago Almeida Silva.

Com aumento da população e expansão da produção agrícola, a utilização dos agroquímicos para controle de doenças, pragas e plantas daninhas bem como para elevação da produtividade, se tornou uma ferramenta indispensável. Porém, o uso indiscriminado dos agroquímicos acarreta sérios impactos ao meio ambiente, afetando a qualidade do solo e das águas superficiais e subterrâneas. Neste sentido, considerando a importância do monitoramento de resíduos de agroquímicos no ambiente, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um procedimento voltamétrico para determinação de acifluorfen usando um eletrodo de diamante dopado com boro (BDD) como eletrodo de trabalho. A partir de estudos de voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada em diferentes janelas de potencial e condições de pH do eletrólito suporte foi possível sugerir um possível mecanismo redox para o analito. Utilizando-se a voltametria adsortiva de redissolução anódica por onda quadrada (SWAdASV) sob condições otimizadas via aplicação de métodos de planejamento experimental, uma curva analítica linear na faixa de concentrações de 0,34 a 4,67 mg L⁻¹ foi obtida, com limite de detecção (LOD) de 0,0069 mg L⁻¹ e limite de quantificação (LOQ) de 0,022 mg L⁻¹. O procedimento apresentou repetibilidade entre 2,22% e 3,18% e porcentagens de recuperação variando entre 92,6% e 112,8% para a análise de amostras de água. O conjunto de resultados apresentados nesta dissertação indica que o procedimento voltamétrico desenvolvido apresenta parâmetros analíticos suficientes para análise de amostras ambientais contaminadas por acifluorfen, além de ser caracterizada pela simplicidade operacional e mais baixo custo.

Palavras-chave: Agroquímicos. Águas naturais. Eletrodo carbonáceos. Pré-tratamento catódico. Voltametria adsortiva. Voltametria de onda quadrada. Mecanismo redox.

ABSTRACT

SILVA, Patricia Soares da, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, May, 2023. **Investigation of the redox behavior and voltammetric determination of the acifluorfen agrochemical using a boron-doped diamond electrode.** Adviser: Tiago Almeida Silva.

With the increase in population and expansion of agricultural production, the use of agrochemicals to control diseases, pests, and weeds, as well as to increase productivity, has become an indispensable tool. However, the indiscriminate use of agrochemicals causes serious impacts on the environment, affecting the quality of soil and surface and groundwater. In this sense, considering the importance of monitoring agrochemical residues in the environment, this work aimed to develop a voltammetric methodology for the determination of acifluorfen using a boron-doped diamond (BDD) electrode as the working electrode. From studies of cyclic voltammetry and square wave voltammetry in different potential windows and pH conditions of the supporting electrolyte, it was possible to suggest a possible redox mechanism for the analyte. Using Square-Wave Adsorptive Anodic Stripping Voltammetry (SWAdASV) under optimized conditions via application of experimental design methods, a linear analytical curve in the concentration range of 0.34 to 4.67 mg L⁻¹ was obtained, with a limit of detection (LOD) of 0.0069 mg L⁻¹ and limit of quantification (LOQ) of 0.022 mg L⁻¹. The methodology presented repeatability between 2.22% and 3.18% and recovery percentages varying between 92.6% and 112.8% for the analysis of water samples. The set of results presented in this dissertation indicates that the developed voltammetric methodology presents sufficient analytical parameters for the analysis of environmental samples contaminated by acifluorfen, in addition to being characterized by operational simplicity and lower cost.

Keywords: Agrochemicals. Natural waters. Carbonaceous electrodes. Cathodic pre-treatment. Adsorptive voltammetry. Square wave voltammetry. Redox mechanism.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Consumo de agrotóxicos e afins no Brasil em toneladas durante os anos de 2001 a 2020.	17
Figura 2. Etapas típicas do processo de contaminação do meio ambiente por agroquímicos aplicados em uma determinada cultura da atividade agrícola.	23
Figura 3. Estrutura química do herbicida acifluorfen (ACF).	24
Figura 4. Representação esquemática dos três tipos de transporte de massa: difusão, migração e convecção.	27
Figura 5. Programa de aplicação de potenciais em função do tempo para a voltametria cíclica.	29
Figura 6. Voltamogramas cíclicos para o caso de um sistema redox (a) reversível (por exemplo, o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$) e (b) irreversível (por exemplo, ácido úrico).	30
Figura 7. (a) Pulso de potencial de um potencial sem ocorrência do processo faradaico (E_i) para o potencial onde o composto de interesse é eletroativo (E_s). (b) Perfis das correntes capacitiva (I_C) e faradaica (I_F) ao longo da aplicação do pulso de potencial.	31
Figura 8. (a) Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial. (b) Exemplo de um voltamograma de pulso diferencial.	32
Figura 9. (a) Sinais de excitação para voltametria de onda quadrada. (b) Exemplo de um voltamograma de onda quadrada.	33
Figura 10. Voltamogramas cíclicos obtidos em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para diferentes eletrodos de trabalho, com definição das respectivas janelas de potencial.	37
Figura 11. Representação esquemática das diferentes terminações superficiais dos eletrodos de BDD.	39
Figura 12. Etapas de montagem do eletrodo de trabalho de BDD sobre uma placa de circuito impresso.	42
Figura 13. Fotografia da (a) célula eletroquímica da Metrohm utilizada nos ensaios eletroquímicos e do (b) eletrodo de BDD montado.	43
Figura 14. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura para a superfície do BDD utilizado (magnificação de $10000 \times$).	47
Figura 15. Voltamogramas cíclicos obtidos em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando-se os eletrodos de (a) BDD-PTA e (b) BDD-PTC. ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$). Ponto (1) região de redução de íons H^+ e (2) região de oxidação da água.	48
Figura 16. Voltamogramas cíclicos obtidos em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (----) (branco) e presença (—) de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} usando (a) BDD como recebido (BDD-SNT), (b) BDD-PTA e (c) BDD-PTC.	50

Figura 17. Sobreposição dos voltamogramas cíclicos obtidos em KCl 0,1 mol L⁻¹ na presença de K₃Fe(CN)₆ 1,0 × 10⁻³ mol L⁻¹ com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ utilizando-se eletrodo de BDD sem nenhum tratamento (BDD-SNT), BDD-PTA e BDD-PTC. 50

Figura 18. Voltamogramas cíclicos obtidos em KCl 0,1 mol L⁻¹ na presença de K₃Fe(CN)₆ 1,0 × 10⁻³ mol L⁻¹ usando (a) BDD como recebido (BDD-SNT), (c) BDD-PTA e (e) BDD-PTC em diferentes velocidades de varredura: 10 mV s⁻¹; 20 mV s⁻¹; 30 mV s⁻¹; 40 mV s⁻¹; 50 mV s⁻¹; 75 mV s⁻¹; 100 mV s⁻¹; 150 mV s⁻¹; 200 mV s⁻¹; 250 mV s⁻¹ e 300 mV s⁻¹. Curvas de I_{pa} vs. v^{1/2} e I_{pc} vs. v^{1/2} obtidas para (b) BDD como recebido (BDD-SNT), (d) BDD-PTA e (f) BDD-PTC. 53

Figura 19. Voltamogramas cíclicos obtidos em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,5) na (----) ausência (branco) e presença (—) de ACF na concentração de 2,18 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ usando (a) BDD-PTA e (b) BDD-PTC com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. 55

Figura 20. Voltamogramas cíclicos obtidos em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,5) na presença de ACF na concentração de 2,18 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ usando o eletrodo BDD-PTA e BDD-PTC com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. 56

Figura 21. Voltamogramas de onda quadrada obtidos em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,5) na ausência (branco) e presença de ACF na concentração de 2,18 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ usando eletrodo de (a) BDD-PTA e (b) BDD-PTC. (c) Comparação dos voltamogramas de SWV obtidos. ... 58

Figura 22. Voltamogramas de onda quadrada obtidos em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,5) na presença de ACF em diferentes concentrações: (1) 0,0; (2) 6,32 × 10⁻⁵ mol L⁻¹; (3) 9,44 × 10⁻⁵ mol L⁻¹; (4) 1,26 × 10⁻⁴ mol L⁻¹; (5) 1,56 × 10⁻⁴; (6) 1,87 × 10⁻⁴; e (7) 2,18 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ usando (a) BDD-PTA e (c) BDD-PTC. Parâmetros da SWV: ΔE_s = 5 mV, a = 50mV e f = 10 Hz. Curvas de calibração para ACF obtidas com (b) BDD-PTA e (d) BDD-PTC. 58

Figura 23. Voltamogramas de onda quadrada obtidos em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,5) na presença de ACF na concentração de 2,18 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ com eletrodo de BDD-PTC, com apresentação dos voltamogramas com corrente direta e reversa. Parâmetros da SWV: ΔE_s = 5 mV, a = 50 mV e f = 10 Hz. 60

Figura 24. Voltamogramas cíclicos obtidos em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,5) na ausência e presença de ACF com concentração de 1,26 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ usando BDD-PTC em velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ iniciando a varredura de potenciais em E = 0,0 V e no sentido anódico. Em (a) ciclo 1 e (b) ciclo 2 da varredura de potenciais. 61

Figura 25. Voltamogramas de onda quadrada obtidos em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,5) na presença de ACF 1,26 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ sem pré-concentração e com pré-concentração do analito (-0,7 V por 40 s) usando o eletrodo BDD-PTC. Parâmetros da SWV: ΔE_s = 5 mV, a = 50mV e f = 10 Hz. 62

Figura 26. (a) Voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução de ACF 1,26 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ preparada em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 4,5) para diferentes velocidades de varredura: 10 mV s⁻¹; 20 mV s⁻¹; 30 mV s⁻¹; 40 mV s⁻¹; 50 mV s⁻¹; 75 mV s⁻¹; 100 mV s⁻¹; 150 mV s⁻¹; 200 mV s⁻¹; 250 mV s⁻¹; 300 mV s⁻¹. (b) Gráficos de corrente I_{pa} e I_{pc} versus v^{1/2} e (c) log I_p versus log v obtidos para os três picos (P₁, P₂ e P₃). 64

Figura 27. (a) Voltamogramas de onda quadrada obtidos empregando-se o BDD-PTC em diferentes pHs: 2,0 (-); 4,0 (-); 6,0 (-); 7,0 (-); 8,0 (-); 10 (-) e 12 (-) em solução de ACF 1,26

$\times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. **(b)** Gráfico de E_{pa} vs. pH e **(c)** de I_{pa} vs. pH. Eletrólito suporte: tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Parâmetros SWV: $f = 10 \text{ Hz}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ 66

Figura 28. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes pHs na ausência (...) branco e presença de (—) ACF $1,26 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$: **(a)** pH = 2,0; **(b)** pH = 4,0; **(c)** pH = 6,0 **(d)** pH = 7,0; **(e)** pH = 8,0; **(f)** pH = 10 e **(g)** pH = 12 contendo ACF. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ 68

Figura 29. Gráficos representando as relações entre E_p vs. pH obtidos para os picos **(a)** P₁, **(c)** P₂ e **(e)** P₃. Gráficos de I_p vs. pH obtidos para os picos **(b)** P₁, **(d)** P₂ e **(f)** P₃. 69

Figura 30. Gráfico de contorno entre os parâmetros amplitude e frequência para SWAdASV. 72

Figura 31. Gráfico de contorno entre os parâmetros, **(a)** tempo de modulação e amplitude, **(b)** amplitude e eletrólito e **(c)** tempo de modulação e eletrólito para DPAdASV. 73

Figura 32. **(a)** Voltamogramas de onda quadrada obtidos em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,0) na presença de ACF em diferentes concentrações: (1) 0,0; (2) $9,45 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; (3) $3,37 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (4) $5,68 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (5) $6,79 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (6) $7,88 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (7) $8,93 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (8) $1,10 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; (9) $1,20 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e (10) $1,29 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ usando. Parâmetros da SWAdSAV: $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $a = 80 \text{ mV}$ e $f = 80 \text{ Hz}$. **(b)** Curva de calibração obtida para ACF usando SWAdASV e BDD-PTC. 75

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Revisão de alguns trabalhos mais recentemente publicados envolvendo o uso de eletrodos de BDD para a determinação voltamétrica de analitos de interesse diversos.....38
- Tabela 2.** Resultados extraídos dos voltamogramas cíclicos obtidos em KCl 0,1 mol L⁻¹ na presença de K₃Fe(CN)₆ 1,0 × 10⁻³ mol L⁻¹ com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ e usando o eletrodo sem nenhum tratamento (BDD-SNT), eletrodo com pré-tratamento anódico (BDD-PTA) e o eletrodo com pré-tratamento catódico (BDD-PTC)..... 51
- Tabela 3.** Valores obtidos para as áreas eletroativas do eletrodo de BDD empregando-se a equação de Randles-Sevcik 54
- Tabela 4.** Potenciais de pico e correntes de pico obtidos para o ACF usando o eletrodo de BDD-PTA e BDD-PTC com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. 56
- Tabela 5.** Comparação dos parâmetros de desempenho analítico obtidos preliminarmente para ACF usando o eletrodo de BDD pré-tratado anodicamente (BDD-PTA) e catodicamente (BDD-PTC). 59
- Tabela 6.** Definição de campo experimental para otimização das técnicas SWAdASV e DPAdASV.
- Tabela 7.** Comparação entre vários métodos analíticos propostos para a detecção do ACF...76
- Tabela 8.** Valores de desvio padrão relativo (RSD) obtidos para os estudos de repetibilidade.77
- Tabela 9.** Resultados de recuperação obtidos na análise amostras de torneira (1) e água de rio (2) fortificadas com ACF.....77

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
ACF	Acifluorfen
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BDD	Diamante dopado com boro (<i>Boron-doped diamond</i>)
BDD – PTA	Diamante dopado com boro pré-tratado anodicamente (<i>Boron doped diamond anodically pretreated</i>)
BDD – PTC	Diamante dopado com boro pré-tratado catodicamente (<i>Boron doped diamond cathodically pretreated</i>)
CPE	Eletrodo de pasta de carbono (<i>Carbon paste electrode</i>)
CVD	Deposição química de vapor (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
DPAdASV	Voltametria adsortiva de redissolução anódica por pulso
DPV	Voltametria de pulso diferencial (<i>Differential Pulse Voltammetry</i>)
GC/MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrômetro de massas (<i>Gas chromatography-Mass Spectrometry</i>)
GCE	Eletrodo de carbono vítreo (<i>Glassy Carbon Electrode</i>)
HPLC- MS/MS	Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (<i>High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry</i>)
LOD	Limite de detecção
LMR	Limite máximo de resíduos
LOQ	Limite de quantificação
MAPA	Ministério do Meio Ambiente e Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ONU	Organização das Nações Unidas
PA	Grau analítico de pureza (<i>analytical grade of purity</i>)
RSD	Desvio-padrão relativo (<i>Relative Standard Deviation</i>)
SWAdASV	Voltametria adsortiva de redissolução anódica por onda quadrada (<i>Square-Wave Adsorptive Anodic Stripping Voltammetry</i>)

SWV	Voltametria de onda quadrada (<i>Square-Wave Voltammetry</i>)
VC ou CV	Voltametria Cíclica (<i>Cyclic Voltammetry</i>)
ΔE_p	Separação dos potenciais de pico anódico e catódico
E_p	Potencial de pico
E_{pc}	Potencial de pré-concentração
I	Corrente
I_{pa}	Corrente de pico anódico
I_{pc}	Corrente de pico catódico
n	Número de elétrons
m	Sensibilidade analítica (coeficiente angular da curva analítica)
t_{pc}	Tempo de pré-concentração

SUMÁRIO

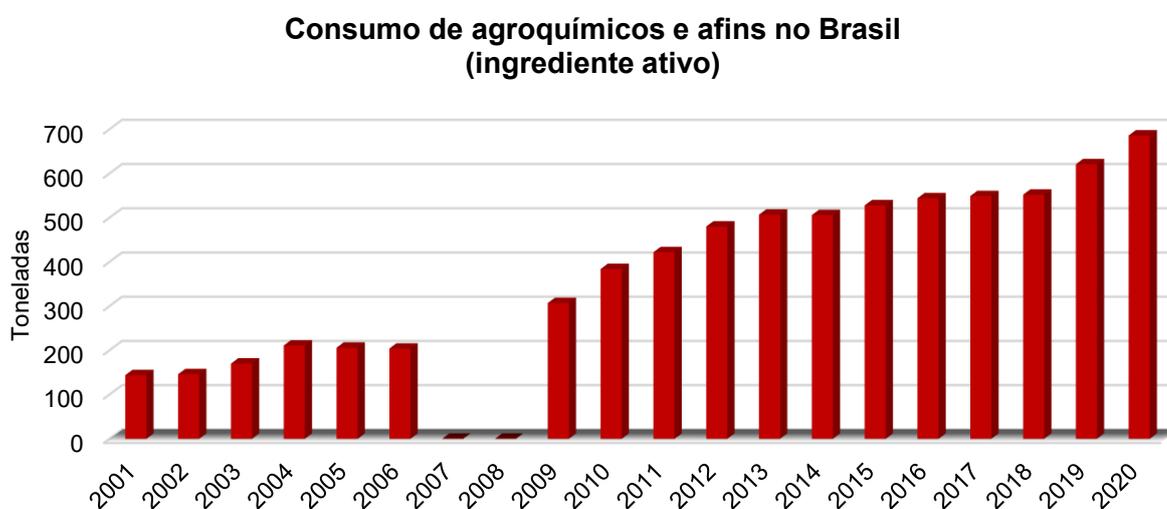
1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS.....	19
2.1. Objetivo Geral.....	19
2.2. Objetivos Específicos	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1. Agroquímicos.....	20
3.1.1. Acifluorfen.....	23
3.2. Métodos analíticos para determinação de acifluorfen	24
3.3. Métodos voltamétricos.....	25
3.3.1. Voltametria Cíclica.....	28
3.3.2. Voltametria de Pulso Diferencial.....	30
3.3.3. Voltametria de Onda Quadrada	33
3.4. Eletrodos de trabalho para voltametria	34
3.4.1. Eletrodo de diamante dopado com boro	35
3.4.1.1. Pré-tratamento do eletrodo de BDD	39
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1. Materiais, reagentes e soluções.....	41
4.2. Montagem do eletrodo de trabalho	41
4.3. Instrumentação.....	42
4.4. Ensaio eletroquímico	43
4.4.1. Pré-tratamento do eletrodo de BDD	43
4.4.2. Ensaio de caracterização eletroquímica dos eletrodos de BDD.....	44
4.4.3. Ensaio analítico com acifluorfen	44
4.5. Planejamento experimental.....	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1. Caracterização morfológica do BDD.....	47
5.2. Caracterização eletroquímica do eletrodo de BDD	47
5.2.1. Janela útil de potenciais	48
5.2.2. Estudos de voltametria cíclica com sonda redox.....	49
5.3. Caracterização do comportamento redox do analito acifluorfen	54
5.3.1. Efeito dos pré-tratamentos anódico e catódico sobre a sensibilidade analítica do eletrodo de BDD para a determinação voltamétrica do ACF	56
5.3.2. Comportamento redox do ACF em diferentes janelas de potenciais.....	60

5.3.3. Estudo da velocidade de varredura de potencial.....	62
5.3.4. Comportamento redox do ACF em diferentes pHs	64
5.3.5. Proposta de mecanismo redox para o ACF.....	69
5.4. Otimização das técnicas DPAdASV e SWAdASV	70
5.5. Curvas de calibração	74
5.6. Estudos de repetibilidade	76
5.7. Aplicação em amostras de água.....	77
6. CONCLUSÕES	78
7. REFERÊNCIAS	80
APÊNDICE A	90

1. INTRODUÇÃO

A população mundial está crescendo cada vez mais, e segundo a Organização de Nações Unidas (ONU), estima-se que no ano de 2050 a população mundial será 9,7 bilhões de pessoas [1]. Uma consequência direta deste crescimento populacional é a necessidade de se elevar a produção agrícola de forma a garantir a segurança alimentar mundial [2]. O aumento da produção agrícola decorre da ampliação da área de plantio e/ou expansão do uso de agroquímicos para reduzir os impactos de pragas, doenças ou qualquer outro fator que possa prejudicar as plantações [3]. O mesmo fenômeno de crescimento populacional e aumento da produção agrícola ocorre no Brasil e, neste caso, uma evidência prática que acompanhou esta tendência foi a intensificação no uso de agroquímicos nas plantações nacionais. A Figura 1 mostra como o mercado de agroquímicos cresceu vultuosamente no Brasil ao longo dos últimos anos [4,5].

Figura 1. Consumo de agrotóxicos e afins no Brasil em toneladas durante os anos de 2001 a 2020.



Fonte: Elaborado a partir da Ref. [5,6]

O aumento no uso de agroquímicos, inevitavelmente, faz com que muitas pessoas sejam expostas a estes produtos, seja na aplicação dos agroquímicos na agricultura, consumindo alimentos contaminados, ou até mesmo nas fábricas, de forma que os agroquímicos vêm se tornando um grande problema para saúde pública, que merece bastante atenção.

Na última década foram atendidos no Sistema Único de Saúde (SUS) em torno de 40 mil pacientes com complicações decorrentes do uso inadequado de agroquímicos. Alguns sintomas apresentados pelos pacientes atendidos incluíam: problemas respiratórios, alterações

bioquímicas no sangue e urina que foram detectados por exames laboratoriais, também tiveram como sintomas diarreias e náuseas. Alguns casos evoluíram para morte devido à intoxicação, e, também, alguns pacientes tiveram sequelas como lesões no fígado [7]. Além desses problemas relacionados à saúde pública, o uso inadequado dos agroquímicos provoca também a contaminação do meio ambiente, e as águas superficiais e subterrâneas são contaminadas devido à ação das chuvas e de irrigação, que ocasionam o arraste dos produtos aplicados nas plantações ou no solo [8]. Devido a esses problemas, há a necessidade de se desenvolver métodos de análise que sejam capazes de detectar substâncias nocivas ao meio ambiente. Isto tem se configurado em um grande desafio no campo da Química Analítica, uma vez que muitas espécies contaminantes são encontradas em níveis de traço e podem exercer seu efeito nocivo mesmo em baixas concentrações [9].

Tradicionalmente, os principais métodos de análise de agroquímicos são os cromatográficos, como cromatografia líquida e gasosa. Estes métodos são seletivos, sensíveis e versáteis, porém apresentam algumas desvantagens como instrumentação de alto custo e exigência de mão de obra qualificada. No entanto as técnicas eletroanalíticas vem sendo utilizadas para a determinação do efeito dos agroquímicos em águas naturais, frutas, solos entre outros. Uma vantagem desta classe de técnicas é a possibilidade de se analisar a substância sem necessidade de qualquer preparo da amostra. Essas técnicas relacionam propriedades elétricas como, por exemplo, carga, potencial e corrente como parâmetros químicos de análise [10–12].

Diante disso, objetivou-se com o desenvolvimento do presente trabalho estudar o comportamento redox do agroquímico acifluorfen (ACF) empregando-se como eletrodo de trabalho um eletrodo de diamante dopado com boro e, a partir do conhecimento da resposta voltamétrica do analito, desenvolver um método voltamétrico de análise para determinação deste em amostras ambientais.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo geral o desenvolvimento de um método eletroanalítico para a determinação do herbicida ACF utilizando técnicas voltamétricas de pulso e empregando o eletrodo de BDD como de trabalho.

2.2. Objetivos Específicos

Para o cumprimento do objetivo geral, os seguintes objetivos específicos tiveram que ser alcançados:

- Realizar a montagem e, também, a caracterização morfológica e eletroquímica do eletrodo de BDD;
- Estudar o comportamento eletroquímico do analito de interesse ACF sobre o eletrodo de BDD;
- Otimizar as condições de análise do ACF por voltametria adsortiva de redissolução anódica por pulso diferencial e por onda quadrada, como eletrólito, frequência, amplitude e incremento para SWV e eletrólito, velocidade de varredura, amplitude e tempo de modulação para a dpv.
- Conduzir ensaios analíticos para testar a precisão de resposta do eletrodo de BDD relativamente à determinação do ACF;
- Aplicar o método voltamétrico desenvolvendo na quantificação de ACF em amostras de água.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Agroquímicos

Agroquímicos representam um conjunto amplo de produtos químicos utilizados na agricultura, podendo também ser chamados de agrotóxicos, defensivos agrícolas ou pesticidas [13]. Os principais objetivos da utilização dos agroquímicos pelo setor agropecuário incluem o combate, prevenção e/ou destruição de qualquer tipo de praga que possa acometer o cultivo agrícola ou manejo de animais, de forma a melhorar a qualidade da cultura, reduzir o trabalho e gastos, com o intuito de elevar a produção agrícola [14]. Pragas podem se referir a espécies vegetais, fungos, animais ou qualquer tipo de micro-organismo indesejados [15]. Os compostos responsáveis pela atividade biológica desejada são denominados de princípios ativos nas formulações comerciais, sendo que, além do(s) princípio(s) ativo(s), outras substâncias normalmente são incluídas na formulação dos agroquímicos, como solventes, excipientes ou mesmo impurezas, por exemplo, as dioxinas existentes em certos herbicidas, ou até mesmo os fenoxiácidos que podem ser mais tóxicos do que os próprios agroquímicos [16,17].

Os agroquímicos são encontrados em medicamentos de uso veterinário para utilização na pecuária e, principalmente, em formulações de produtos sólidos ou líquidos para aplicação em diversos tipos de plantações na agricultura [16,18]. A ampla utilização dos agroquímicos no Brasil foi incentivada entre as décadas de 60 e 70 após a implementação do Programa Nacional de Defensivos Agrícolas (PNDA) [13]. No Brasil, o termo agrotóxico começou a ser utilizado mais frequentemente para denominar as substâncias destinadas ao setor agropecuário, florestal, urbano, entre outros, colocando em evidência a toxicidade desses produtos ao meio ambiente e à saúde humana [13].

A Lei Federal nº 7.802 de 11/07/89, no seu Artigo 2º, Inciso I, define o termo “agrotóxico” 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, desseccantes, estimuladores e inibidores do crescimento.” (BRASIL, 1989)[13,19,20]

Os agroquímicos, ou agrotóxicos conforme a legislação brasileira supracitada, podem ser classificados de acordo com o organismo alvo ou sua finalidade, como por exemplo: inseticida que possui ação letal contra insetos, fungicida quando possui ação contra os fungos, herbicida com ação contra ervas daninhas, raticidas no caso de ação contra roedores, nematicidas, acaricidas e algicidas, com ação sobre nematoides, ácaros e algas, respectivamente [21,22]. Além disso, os agroquímicos também podem ser classificados levando-se em conta a presença de certos grupos funcionais na estrutura química dos compostos. Com isso, tem-se, por exemplo, as seguintes classes de agroquímicos [13,23]:

- **Organoclorados:** substâncias que possuem átomos de cloro e oxigênio em sua estrutura. Possuem baixa solubilidade em água e alta solubilidade em solventes orgânicos, sendo muito utilizados na agricultura até os anos 80. Em geral, possuem baixa pressão de vapor e alta estabilidade química, justificando sua lenta biodegradação e pronunciada bioacumulação, podendo ser facilmente encontrados nos tecidos graxos dos seres vivos.
- **Organofosforados:** são compostos derivados do ácido fosfórico, muito utilizados como inseticidas e acaricidas, e podem conter em sua estrutura átomos de carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), enxofre (S), nitrogênio (N) e fósforo (P). A toxicidade aguda dos inseticidas organoclorados é menor do que a dos organofosforados, no entanto, os organofosforados são menos persistentes no meio ambiente, ou seja, sofrem biodegradação mais rápida e não são bioacumulativos.
- **Carbamatos:** são derivados do ácido carbâmico, podendo ter em suas estruturas ésteres ou sais desse ácido e, normalmente, são usados na agricultura como inseticida, herbicida, fungicida e até mesmo como nematicida. Por se degradarem rapidamente, não são bioacumulativos, e a toxicidade é considerada aguda média, com efeito tóxico sobre o sistema nervoso, interferindo nas transmissões dos impulsos nervosos.
- **Piretróides:** São obtidos sinteticamente a partir de piretrinas naturais, que são encontradas em extratos vegetais obtidos de algumas flores como *Chrysanthemum*

cinerariaefolium. Alguns exemplos de piretróides sintéticos são os inseticidas deltrametrina, cipermetrina, lambdacialotrina e permetrina.

- **Glicina substituída** - (N-(fosfonometil) glicina): Desenvolvida para uma ação herbicida não seletiva, usada comumente em sementes transgênicas e, também, para fins domésticos. Tem como princípio ativo mais representativo o glifosato.
- **Bipiridilos**: São usados comumente como herbicidas, por exemplo, o diquat ou paraquat, e atuam por meio de formação de radical livre na presença de oxigênio.

Outra classificação dos agroquímicos considera a toxicidade dos mesmos, sendo está prevista a partir de testes laboratoriais que visam obter a chamada dosagem letal 50% (DL50). A DL50 se refere à quantidade, ou concentração, necessária para matar pelo menos 50% dos seres vivos testados experimentalmente [23]. A partir disso, os agroquímicos foram separados em classes, sendo cada classe identificada com uma cor específica que, inclusive, deve ser informada no rótulo de suas formulações como obriga a legislação atual. Esta classificação estabelecida por lei separa os agroquímicos em quatro classes: classe I para agroquímicos extremamente tóxicos (rótulo vermelho), classe II para produtos altamente tóxicos (rótulo amarelo), classe III representando produtos moderadamente tóxicos (rótulo azul) e classe IV para especificar produtos pouco tóxicos (rótulo verde). [24] Por fim, o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) classifica os agroquímicos quanto ao potencial de periculosidade ao meio ambiente, sendo estabelecidas quatro classes: classe I – produto altamente perigoso; classe II – produto muito perigoso; classe III – produto perigoso e classe IV – produto pouco perigoso [5,24,25].

Apesar do uso dos agroquímicos ter contribuído para o aumento dos índices de produtividade agropecuária no Brasil e no mundo a partir da eliminação ou minimização da ocorrência de pragas e doenças que afetam as diversas culturas, a aplicação dessas substâncias de maneira indiscriminada pode ser muito prejudicial a diversos organismos vivos da fauna e flora e, também para a saúde humana. Dependendo do tempo de persistência e da sua toxicidade, os agroquímicos podem prejudicar processos básicos do ecossistema como a respiração do solo, a ciclagem de nutrientes, dentre outros, provocando a mortalidade de peixes, aves, etc. [25,26].

Para compreender o processo de contaminação do meio ambiente por agroquímicos, considere o esquema da Figura 2. As moléculas de um agroquímico quando alcançam o solo a partir de um processo de aplicação manual ou automatizado, podem sofrer alguns processos de degradação e/ou adsorção. Elas podem ser adsorvidas pelas plantas como também lixiviadas

pelas camadas subsuperficiais do solo, chegando até às águas subterrâneas, onde podem permanecer como resíduos ligados [27]. Essa retenção dos agroquímicos no solo, acaba sendo influenciada por umidade, trocas catiônicas, pH, temperatura, matéria orgânica, entre outros fatores [28]. Os agroquímicos possuem um mecanismo de degradação e adsorção diferente dependendo de sua estrutura que influencia diretamente suas propriedades químicas [29].

Figura 2. Etapas típicas do processo de contaminação do meio ambiente por agroquímicos aplicados em uma determinada cultura da atividade agrícola.



Fonte: Adaptado da Ref. [30].

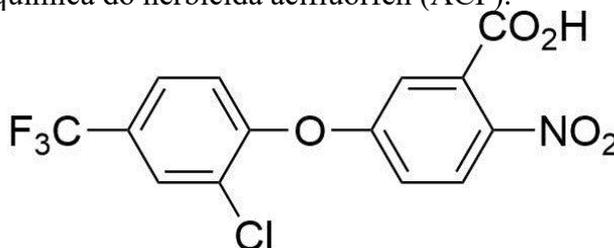
Considerando-se a toxicidade e impactos ambientais atrelados à aplicação extensiva de agroquímicos, há uma necessidade crescente e de suma importância quanto ao estabelecimento de legislação específica que regulamente o registro, a produção, o comércio e os limites de uso dos agroquímicos em território nacional. Conjuntamente, surge a relevância da Química Analítica na participação da elaboração de métodos analíticos para compor normativas das agências reguladoras para o controle da qualidade de alimentos, águas de abastecimento e residuárias, e outras matrizes que precisam de certificação quanto ao atendimento aos limites estabelecidos por lei.

3.1.1. Acifluorfen

O acifluorfen (ACF), ácido 5-[2-cloro-4-(trifluorometil)fenoxi]-2-nitrobenzóico é um herbicida, pertencente ao grupo difenil éteres, cuja estrutura química encontra-se na Figura 3.

É comercialmente conhecido como Blazer, e seu mecanismo de ação baseia-se na inibição da enzima PROTOX, sendo usado em pós-emergências para controle seletivo da maioria das plantas daninhas de folha larga em culturas de soja e amendoim. O ACF apresenta-se como um pó branco em sua formulação pura a 20 °C, tendo sua massa molecular igual a 361,65 g mol⁻¹, solubilidade em água de 120 mg L⁻¹ a 20 °C e ponto de fusão de 150 °C. O ACF é um ácido fraco (pK_a = 3,50) geralmente comercializado na forma de sal sódico com solubilidade em água de 250.000 mg L⁻¹. Sua classificação toxicológica é Classe I, com limite máximo de resíduo (LMR) de 0,02 mg kg⁻¹, com intervalo de segurança de 50 dias para soja e 35 dias para milho [24,31]. O tempo de vida do ACF no ambiente é governado pela degradação biótica e adsorção do solo, que por sua vez depende fortemente das propriedades físico-químicas do solo como, por exemplo, pH, teor e natureza do carbono do solo, teor de minerais argilosos e substâncias húmicas. A meia vida do ACF em diferentes solos pode ser suficientemente longa, variando de 23 a 112 dias, o que pode acarretar o transporte dos seus resíduos em águas superficiais como rios e lagos aumentando a sua contaminação. O ACF apresenta um certo grau de toxicidade para organismos aquáticos com valores de 17 mg L⁻¹ a 61 mg L⁻¹. Portanto, se faz necessário o estabelecimento de métodos analíticos para detectar e quantificar ACF em diferentes matrizes de amostras de origem ambiental [31–34].

Figura 3. Estrutura química do herbicida acifluorfen (ACF).



Fonte: Adaptado da Ref. [34]

3.2. Métodos analíticos para determinação de acifluorfen

Tradicionalmente, a análise dos resíduos de agroquímicos em diferentes matrizes é realizada pelo uso das técnicas cromatográficas considerando-se o alto desempenho das mesmas na realização de separações, identificação e quantificação das espécies presentes em uma amostra. Os métodos analíticos para o ACF, em específico, geralmente são baseados em cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês “High Performance Liquid Chromatography”, HPLC), cromatografia gasosa (do inglês “Gas Chromatography”, GC) e espectroscopia no infravermelho (do inglês “Fourier-Transform Infrared Spectroscopy”, FTIR)

[34,35]. De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), como mencionado anteriormente, o LMR para este herbicida é de $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$, incluindo o sal do ACF [24,34]. Embora técnicas como HPLC e GC sejam muito versáteis, e apresentam alta sensibilidade e eficiência para análise dos agroquímicos em geral, algumas desvantagens acompanham o emprego destas técnicas. Especialmente, o elevado custo de aquisição, manutenção e manuseio da instrumentação envolvida, além disso, há a necessidade de etapas prévias de preparo de amostras, e devido a isso o custo final das análises acaba se elevando [35,36]. Recentemente, muitos estudos têm sido conduzidos a fim de desenvolver métodos analíticos alternativos que fossem seletivos, sensíveis, mais baratos e que garantisse a rápida detecção e quantificação de agroquímicos em diferentes matrizes.

Dentre muitas técnicas analíticas destaca-se o conjunto das técnicas eletroanalíticas que fornecem resultados confiáveis e rápidos, com a vantagem de consumirem pequena quantidade de reagentes, geralmente as medidas podem ser feitas diretamente na amostra dispensando, assim, etapas complicadas de preparação de amostra. O trabalho pioneiro no uso de técnicas eletroanalíticas para realizar a determinação de resíduos de pesticidas foi desenvolvido Hance em 1970 [35,36]. Ele usou a polarografia para investigar o comportamento eletroquímico de 35 herbicidas em cinco diferentes soluções de eletrólito suporte. Foi observado que 28 dos 35 herbicidas eram eletroativos em alguns dos eletrólitos, permitindo a construção de curvas de calibração que, posteriormente, foram utilizadas para a análise de amostras de água [35,36].

3.3. Métodos voltamétricos

Os métodos eletroanalíticos abrangem um grupo extenso de técnicas instrumentais baseadas na medição de propriedades elétricas (como corrente, carga e potencial elétrico) associadas ao comportamento redox de um analito alvo presente em solução. Os métodos voltamétricos são um exemplo dos diversos métodos eletroanalíticos destacando-se pela sua eficácia e versatilidade para estudos de sistemas redox (ou de oxi-redução) e sensibilidade analítica para a determinação de diferentes espécies orgânicas, inorgânicas e biológicas. As voltametrias se baseiam em medidas de corrente em função de um potencial elétrico aplicado em um eletrodo de trabalho sob condições de polarização, onde a velocidade de reação (redução e/ou oxidação) observada é limitada pela velocidade de transferência de carga entre a superfície do eletrodo e a espécie eletroativa. É uma técnica classificada como dinâmica pois as análises são feitas, portanto, mediante a passagem de corrente elétrica durante a aplicação de uma faixa de potenciais [37].

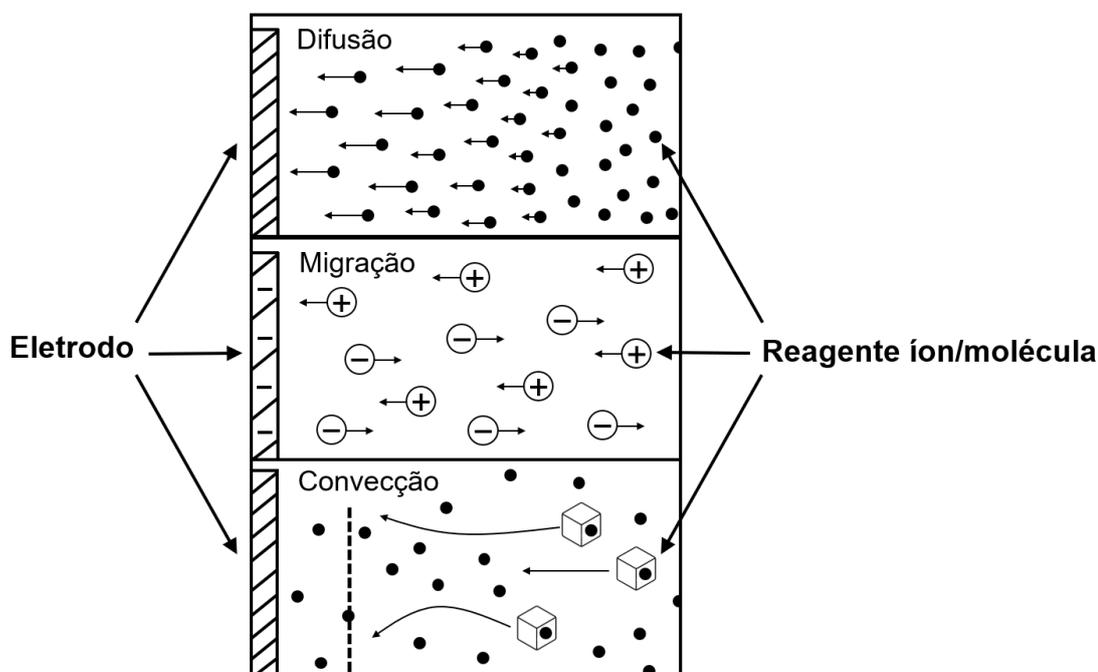
As técnicas voltamétricas tiveram sua origem com os estudos do químico checo Jaroslav Heyrovsky sobre polarografia, que investigou inicialmente um sistema envolvendo um eletrodo de mercúrio aplicado ao estudo de processos envolvendo íons metálicos em soluções, no qual alguns parâmetros tanto qualitativos como quantitativos foram observados, fazendo com que fosse possível em suas aplicações a identificação, especiação e até mesmo a quantificação de diferentes componentes nas mais diversas matrizes [11,38]. As respostas obtidas nas análises voltamétricas são apresentadas na forma de gráficos de corrente *versus* potencial, e são chamados de voltamograma, possibilitando a obtenção de dados qualitativos e/ou quantitativos sobre os processos de oxidação-redução envolvendo o(s) analito(s) [37,39,40].

De maneira mais abrangente, a voltametria é uma técnica baseada nos fenômenos que ocorrem na interface entre a camada fina da solução e a superfície do eletrodo de trabalho. As medidas são realizadas em um potenciostato utilizando-se uma célula eletroquímica de três eletrodos: o eletrodo de referência com potencial constante durante as medidas, o contra-eletrodo (ou eletrodo auxiliar) utilizado para minimizar a passagem de corrente elétrica pelo eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, e este último apresentando uma área geométrica relativamente pequena e sendo responsável por monitorar as reações de oxidação-redução envolvidas no sistema em estudo. Os dados de corrente e potencial mencionados anteriormente que dão origem ao voltamograma, são decorrentes da avaliação da corrente elétrica que aparece entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo quando aplicada uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência [11,37,40]. A magnitude da corrente elétrica gerada depende de diferentes processos envolvidos como, por exemplo, a transferência de massa e a ocorrência de reações químicas antes ou após a transferência de elétrons na superfície do eletrodo de trabalho, podendo envolver equilíbrios heterogêneos (cristalização, adsorção, dessorção, decomposição catalítica etc.) ou homogêneos (dimerização, protonação, etc.) [37,41].

Em voltametria o transporte de massa do analito para a superfície do eletrodo de trabalho (superfície eletródica) pode ocorrer de três formas, sendo estas a migração, a convecção e a difusão. A Figura 4 apresenta de forma esquemática as três formas de transporte de massa. Portanto, a difusão se refere ao transporte de massa devido ao movimento espontâneo das espécies sob a influência do gradiente de concentração com objetivo de alcançar uma diferença de concentração mínima dentro do eletrólito [42]. No caso da migração, o transporte de massa decorre do movimento de íons carregados sob ação do campo elétrico. Neste sentido, a direção do movimento é definida pelas direções do campo elétrico e, também, pelo estado de carga da partícula. Quando a partícula é carregada positivamente, esta move-se na direção do campo

elétrico enquanto as partículas carregadas negativamente movimentam-se em direção contrária ao campo elétrico [42]; e por fim, a convecção consiste no transporte de massa em consequência a um movimento macroscópico da solução próxima ao eletrodo, sendo que qualquer agitação, flutuação térmica, movimento do eletrodo como rotação pode influenciar na convecção [42]. Geralmente, são adotadas condições experimentais para que os transportes de massa por migração e convecção sejam minimizados. No caso da migração, isto pode ser conseguido com o uso em excesso de eletrólito suporte não reativo (química- e eletroquimicamente) dissolvido na solução, o que acaba impedindo ou minimizando os efeitos do campo elétrico gerado pelos eletrodos devido aos gradientes de cargas sobre as moléculas do analito. Para garantir esta condição, recomenda-se a utilização de uma concentração de eletrólito suporte pelo menos 100 vezes maior que a do analito eletroativo [43]. O processo de convecção é minimizado retirando a perturbação mecânica da solução (por exemplo, gradientes de temperatura, agitação mecânica e/ou borbulhamento de gás) [11,37,40]. Sendo assim, em voltametria, a difusão é o principal mecanismo de transporte de massa, onde ocorre a movimentação espontânea da espécie química devido à formação de um gradiente de concentração do analito entre o seio da solução e a superfície do eletrodo [37].

Figura 4. Representação esquemática dos três tipos de transporte de massa: difusão, migração e convecção.



Fonte: Adaptado da Ref. [42].

As técnicas voltamétricas permitem o estabelecimento de relações diretas entre a propriedade corrente elétrica e a concentração do analito. O emprego de medidas voltamétricas configura-se como uma ferramenta importante para a resolução de problemas químicos, especialmente, em Química Analítica, devido a algumas características vantajosas relacionadas a este tipo de medida instrumental como rapidez nas determinações, custo moderado de aquisição e manutenção dos equipamentos, seletividade em alguns casos e elevada sensibilidade [37]. Uma das principais vantagens das técnicas voltamétricas é a possibilidade de se realizar análises diretamente na amostra solubilizada sem a necessidade de extrações prévias ou qualquer outro preparo de amostra, se apresentando como uma boa alternativa para aplicações como o controle e qualidade de produtos alimentícios, recursos naturais (solos, águas, etc.), análise de biocombustíveis, entre outras [11,37]. Entretanto, a principal desvantagem ou limitação deste conjunto de técnicas eletroanalíticas é a de não ser viável para analitos que não apresentem comportamento redox, ou seja, compostos não eletroativos [44]. As principais técnicas voltamétricas são a voltametria cíclica (do inglês “Cyclic Voltammetry”, CV), a voltametria de pulso diferencial (do inglês “Differential Pulse Voltammetry”, DPV) e a voltametria de onda quadrada (do inglês “Square-Wave Voltammetry”, SWV), que inclusive serão utilizadas neste trabalho e, portanto, são mais bem discutidas nas próximas seções.

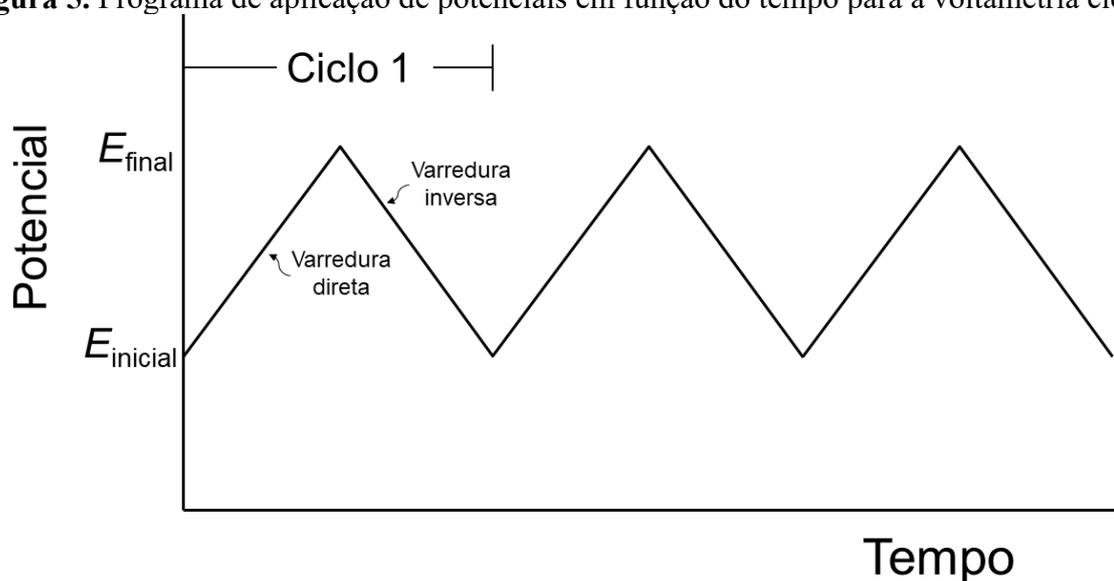
3.3.1. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (CV) é usada comumente em estudos exploratórios de processos redox envolvendo o analito ou mesmo com fins de caracterização de novos materiais de eletrodo de trabalho. Apesar dela não ser a técnica mais frequentemente selecionada para fins de detecção e quantificação, devido à não discriminação entre as correntes de fundo (capacitiva) e faradaica, esta técnica é muito importante, pois ajuda na caracterização do comportamento eletroquímico de um analito em diferentes eletrodos e soluções de eletrólitos suporte [37,41].

A CV é muito utilizada para obtenção de critérios de diagnóstico sobre a reversibilidade dos processos que acontecem na interface eletrodo/solução. Empregando-se parâmetros como os potenciais de pico (E_p), a velocidade de varredura de potenciais (v) e a intensidade de corrente de pico (I_p), consegue-se identificar a natureza dos processos redox em termos da ocorrência de fenômenos de adsorção/dessorção, determinar se eles acontecem em uma ou várias etapas, ou também se correspondem a um processo reversível ou irreversível [39]. Na CV o potencial é aplicado ao eletrodo de trabalho com um sentido de varredura inicial, seja no sentido de potenciais mais positivos ou negativos, configurando as varreduras no sentido anódico ou

catódico, a certa velocidade de varredura de potenciais. Após a varredura inicial (anódica ou catódica), o sentido de varredura é revertido no sentido contrário, até o valor do potencial inicial de varredura. Este esquema de varredura de potenciais pode ser repetido para obtenção de vários ciclos de varredura de potenciais. A programação de potenciais no caso da CV pode ser conferida na Figura 5. Portanto, o potencial varia linearmente em função do tempo, com uma taxa de variação determinada pela velocidade de varredura de potenciais, em unidades de $V s^{-1}$ (ou $mV s^{-1}$) [11,37].

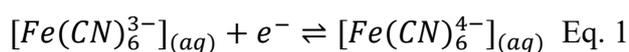
Figura 5. Programa de aplicação de potenciais em função do tempo para a voltametria cíclica.



Fonte: Adaptado da Ref. [11].

A corrente e o potencial são registrados simultaneamente, gerando uma curva chamada de voltamograma cíclico, de acordo com os exemplos da Figura 6. A resposta da corrente faradaica é obtida de acordo com a varredura dos potenciais, dependendo de dois processos: velocidade de transferência de carga e o transporte de massa.

Quanto à reversibilidade do processo redox, dois tipos de comportamento podem ser conferidos a partir do perfil de um voltamograma cíclico, como mostrado na Figura 6. Em um caso, sistema reversível, um par de picos anódico e catódico é verificado (Figura 6 (a)), com uma separação entre os potenciais de pico anódico e catódico ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) igual a $0,05921 V/n$, para a temperatura de $25^\circ C$ e sendo n o número de elétrons envolvidos no processo redox. Este seria o comportamento esperado, por exemplo, para a sonda redox de hexacianoferrato (II/III), cuja semirreação redox é:



Neste caso, com $n = 1$, a separação de potenciais de pico para o processo totalmente reversível será de 0,05921V (ou 59,21 mV). Além disso, um outro critério para inferir sobre a reversibilidade do processo redox é a razão entre as intensidades de corrente de pico anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}), que deve ser igual a unidade ($I_{pa}/I_{pc} = 1$).

O outro tipo de comportamento redox típico, é o irreversível, no qual apenas um processo redox anódico ou catódico é observado. Este é o caso da molécula de interesse biológico ácido úrico, que normalmente apresenta apenas um pico anódico (Figura 6(b)) referente à seguinte semirreação redox de oxidação irreversível:

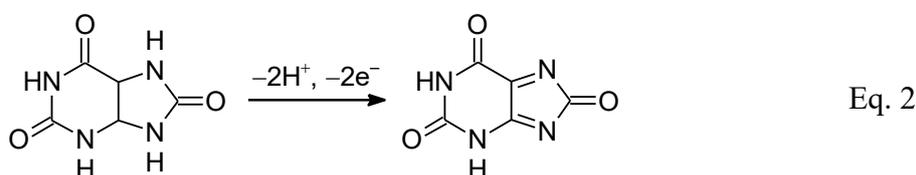
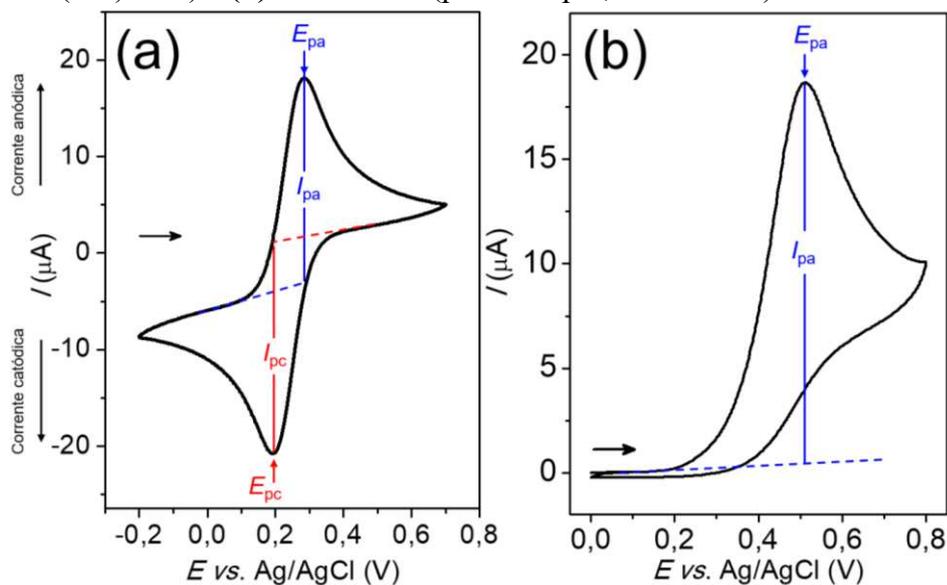


Figura 6. Voltamogramas cíclicos para o caso de um sistema redox **(a)** reversível (por exemplo, o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$) e **(b)** irreversível (por exemplo, ácido úrico).



Fonte: Adaptado da Ref. [11].

3.3.2. Voltametria de Pulso Diferencial

As técnicas voltamétricas de pulso foram desenvolvidas de forma a diminuir a contribuição da corrente capacitiva. O entendimento de como este efeito pode ser conseguido decorre de como as correntes capacitiva (I_C) e faradaica (I_F) variam com o tempo a partir da

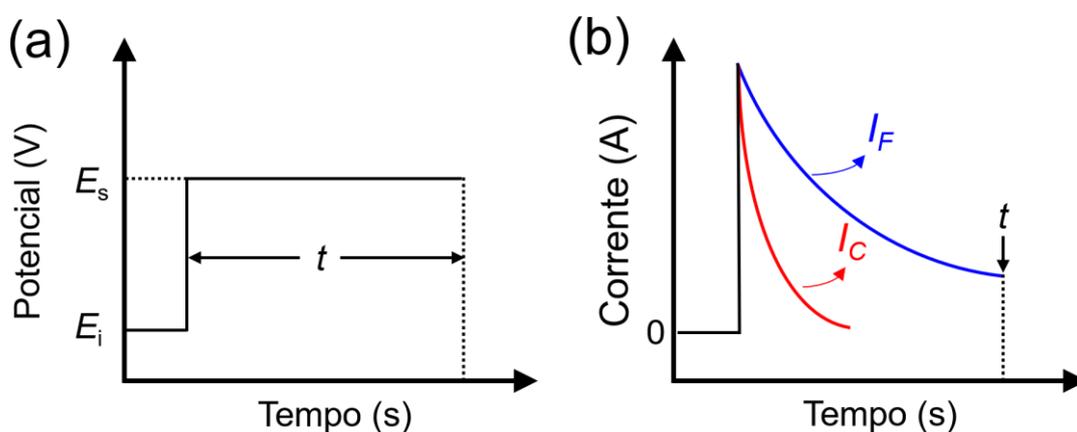
aplicação de um determinado pulso de potencial. A Figura 7 mostra o perfil de ambas as correntes em função do tempo a partir da aplicação de um pulso de potencial. Como pode ser verificado, ambas as correntes decaem com o tempo, mas com uma taxa de variação diferente. A corrente capacitiva decai exponencialmente (Eq. 3), enquanto a corrente faradaica decai em função do inverso da raiz quadrada do tempo, como previsto pela relação de Cottrell (Eq. 4). As relações de I_C e I_F com o tempo são dadas pelas seguintes equações:

$$I_C = \frac{1}{e^{t/RC_{dl}}} \quad \text{Eq. 3}$$

$$I_F = \frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad \text{Eq. 4}$$

sendo t o intervalo de tempo transcorrido, R a resistência da solução, C_{dl} a capacitância da dupla camada elétrica, n o número de elétrons transferidos no processo redox, F a constante de Faraday, D o coeficiente de difusão da espécie eletroativa no eletrólito suporte empregado e C a concentração da espécie eletroativa no seio da solução. Assim, o avanço da instrumentação eletroquímica permitiu a condução de medidas voltamétricas consistindo na aplicação de programas de potenciais baseados em pulsos de potencial de curto intervalo de tempo para a discriminação entre as correntes capacitiva e faradaica tendo-se as suas diferenças de comportamento como mostrado pelas Eqs. 3 e 4.

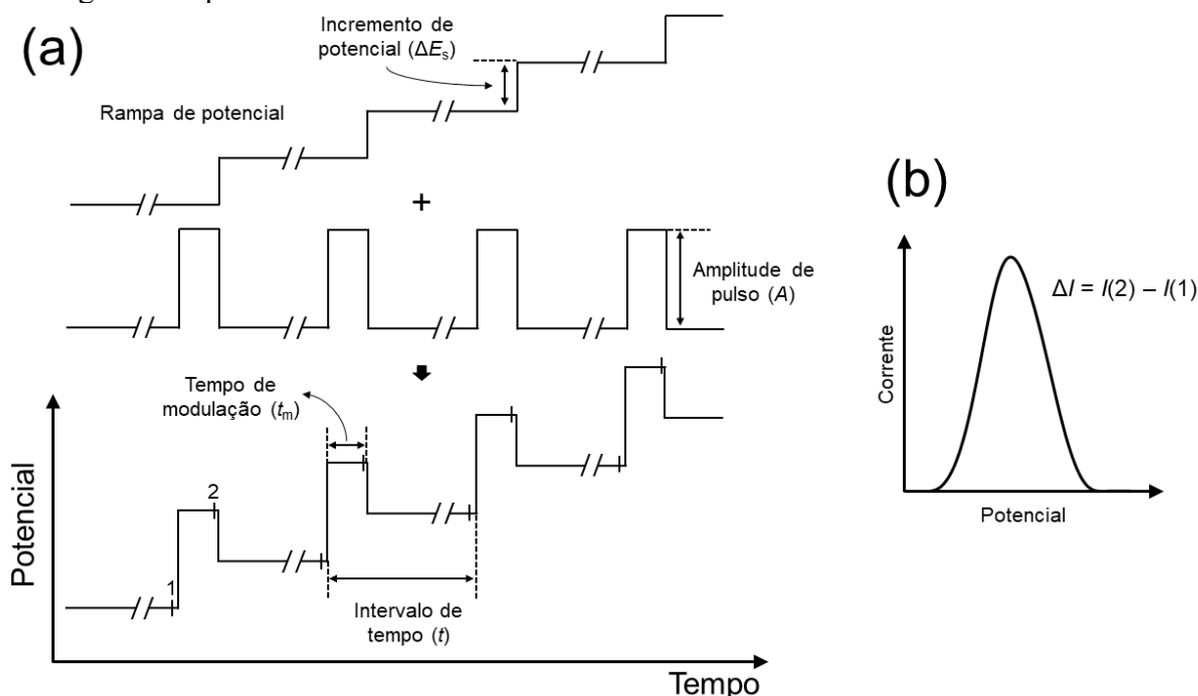
Figura 7. (a) Pulso de potencial de um potencial sem ocorrência do processo faradaico (E_i) para o potencial onde o composto de interesse é eletroativo (E_s). (b) Perfis das correntes capacitiva (I_C) e faradaica (I_F) ao longo da aplicação do pulso de potencial.



Fonte: Adaptado da Ref. [11].

Na voltametria de pulso diferencial (DPV), a programação de potenciais consiste na aplicação de pulsos de potencial sobrepostos a uma rampa de potenciais linearmente crescente, que define os intervalos de tempo entre cada etapa de aplicação do pulso ao eletrodo de trabalho, conforme esquematizado na Figura 8 (a) [40]. Nesta técnica a corrente é medida em dois momentos: imediatamente antes da aplicação do pulso (S1) e no final do pulso (S2), conforme indicado na Figura 8 (a). A diferença entre as duas correntes medidas, a primeira corrente sendo instrumentalmente subtraída da segunda corrente, é fornecida como sinal analítico para obtenção do voltamograma de pulso diferencial com formato gaussiano (Figura 8 (b)), onde a área e altura de pico são diretamente proporcionais à concentração do analito [11,37,40,41]. Com base na programação de potenciais da Figura 8 (a), os parâmetros técnicos da DPV mais importantes e que devem ser levados em conta em etapas de otimização, são a amplitude dos pulsos de potencial (A), o tempo de modulação de aplicação dos pulsos (t_m), o incremento de potencial da rampa de potenciais (ΔE_s), o intervalo de tempo entre os incrementos da rampa de potenciais (t) e a velocidade de varredura de potenciais (v , definida como a razão $\Delta E_s/t$).

Figura 8. (a) Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial. **(b)** Exemplo de um voltamograma de pulso diferencial.



Fonte: Adaptado da Ref. [11].

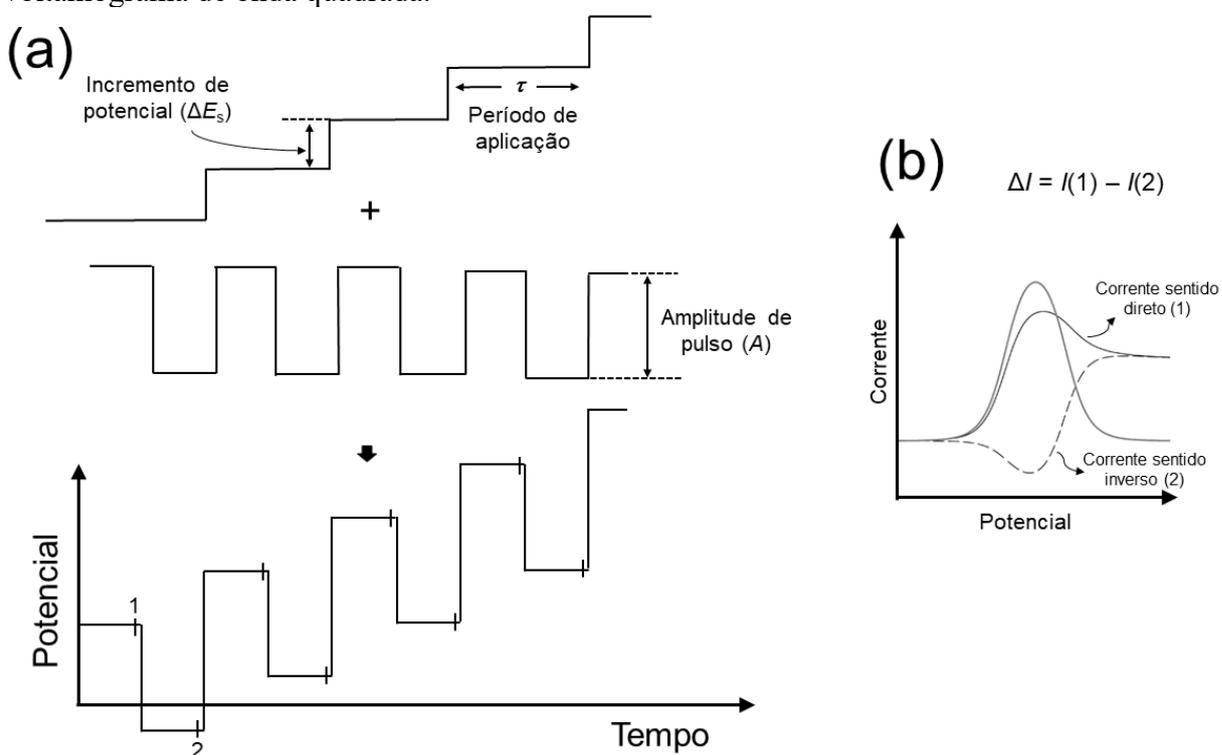
A necessidade de realizar duas leituras de corrente, e de trabalhar com as diferenças entre elas tem como objetivo diminuir a influência da corrente capacitiva, como já mencionado,

pois à medida que se aplica um pulso de potencial ocorre o decréscimo das duas correntes tanto a capacitiva como a faradaica, porém a corrente capacitiva diminui exponencialmente, enquanto a corrente faradaica decai mais lentamente conforme mostrado anteriormente nas equações 3 e 4. Assim, escolhendo-se um tempo adequado para realizar as leituras, consegue-se uma melhor discriminação entre as correntes e minimizando a contribuição da corrente capacitiva. Esta correção de corrente possibilita a obtenção de limites de detecção por DPV na ordem de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ [11,41,45].

3.3.3. Voltametria de Onda Quadrada

Na voltametria de onda quadrada (SWV), a varredura de potenciais é feita a partir da superposição de uma onda quadrada de potencial sobre o sinal na forma de escada. A largura de cada degrau da escada e o período de pulsos são idênticos conforme mostrado na Figura 9 [37].

Figura 9. (a) Sinais de excitação para voltametria de onda quadrada. (b) Exemplo de um voltamograma de onda quadrada.



Fonte: Adaptado da Ref. [11].

Nesta técnica, a corrente também é medida duas vezes como na DPV, porém uma no final do pulso direto (1) e outra no final do pulso reverso (2), onde a direção do pulso é contrária à direção da varredura. Esta dupla medição de corrente também auxilia na minimização da

contribuição da corrente capacitiva sobre a corrente total. O voltamograma apresentado na Figura 9 (b) é resultado da diferença entre essas duas correntes. As principais vantagens desta técnica além de obter uma sensibilidade maior em relação as técnicas anteriores e diminuição dos tempos de análises, também incluem a possibilidade de se obter correntes de pico mais intensas para analitos que sofrem reações redox reversíveis e a alta velocidade de varredura de potenciais [11,37,41,45].

3.4. Eletrodos de trabalho para voltametria

O sucesso das análises voltamétricas está intimamente atrelado ao desempenho do eletrodo de trabalho empregado. No ano de 1922 o químico Jaroslav Heyrovsky realizou experimentos pioneiros para as análises voltamétricas conhecidas atualmente, utilizando como eletrodo de trabalho o eletrodo gotejante de mercúrio (EGM). A técnica desenvolvida com uso do EGM ficou conhecida como polarografia, e foi utilizada por muito tempo considerando-se as características favoráveis dos eletrodos de mercúrio que contribuíam para fornecer métodos eletroanalíticos com melhor seletividade e sensibilidade [46]. Algumas das características físico-químicas que responderam pelo sucesso dos eletrodos de mercúrio em eletroanalítica incluem o fato de o eletrodo ser constituído por um metal com alto grau de pureza (> 99,99%) e com superfície extremamente lisa e renovável, com excelente reprodutibilidade[11,37] . Entretanto, seu uso tem sido cada vez mais restringido devido à algumas desvantagens, especialmente a elevada toxicidade do mercúrio e a faixa de trabalho na região anódica ser bastante estreita devido à oxidação do mercúrio metálico (Hg^0) a Hg^+ [41]. Diante dessas desvantagens na utilização do eletrodo de mercúrio como eletrodo de trabalho, muitos pesquisadores têm cada vez mais investigado novos materiais que apresentem eficiência similar ou superior à dos eletrodos de mercúrio para utilização em análises voltamétricas [12].

No trabalho de investigar novos materiais de eletrodo para uso como sensor eletroquímico em medidas voltamétricas, é importante observar algumas características, como ampla janela de potenciais de trabalho (elevados sobrepotenciais para evolução de hidrogênio e oxigênio), elevada intensidade de sinal analítico (corrente de pico), baixa corrente residual, elevada inercia química, alta estabilidade de resposta, baixo custo de fabricação, dentre outras [38,39,47]. Tais requisitos visam proporcionar métodos eletroanalíticos com bons parâmetros de desempenho analítico, incluindo elevada sensibilidade e seletividade, baixos limites de detecção, ampla faixa linear de resposta e precisão e exatidão adequadas. Alguns eletrodos comumente utilizados em aplicações eletroanalíticas são os eletrodos de prata, platina, ouro,

grafite pirolítico, carbono vítreo, pasta de carbono (mistura composta geralmente por óleo mineral e pó de grafite ou uma pequena porcentagem de modificante), diamante dopado com boro, fibra de carbono, podendo estes ser fabricados em formas variadas e, também, operar em modos estacionário ou rotatório [48].

Dentro deste conjunto de eletrodos de trabalho supramencionados, os eletrodos de diamante dopado têm se destacado para aplicações em análises voltamétricas, sendo escolhido neste projeto de pesquisa. Desta forma, mais detalhes sobre este material de eletrodo são apresentados em seguida.

3.4.1. Eletrodo de diamante dopado com boro

Durante muito tempo, o diamante era visto apenas como um cristal precioso e de brilho extremamente atraente, sendo empregado primordialmente na produção de joias valiosas. Entretanto, as propriedades únicas deste material foram sendo desvendadas à medida que a ciência e a tecnologia dos materiais avançaram. O diamante possui propriedades físico-químicas diferenciadas como: dureza, capacidade de isolamento elétrico, alta densidade atômica, estabilidade térmica e inércia química, baixa condutividade elétrica [49,50], deixando o cristal atraente para uso em diversas áreas da ciência tais como, eletrônica, ótica, médica, mecânica, entre outras [51]. Porém, o diamante é uma forma alotrópica do carbono rara na natureza, e os cientistas vinham tentando obtê-lo sinteticamente desde o final do século XIX [52]. Dentre os métodos de síntese que foram desenvolvidos para a síntese do diamante destacam-se dois, que foram propostos na mesma época por volta dos anos 50: (1) crescimento em altas temperaturas e pressões altas (do inglês “High Pressure High Temperature”, HPHT) e (2) a deposição química de vapor (do inglês “Chemical Vapour Deposition”, CVD). O método CVD acabou sendo o mais utilizado, devido ao primeiro necessitar de altas pressões (5000000 KPa) e altas temperaturas (1670 K) de trabalho, elevando-se o custo de produção. No método CVD temperaturas como 1270 K são empregadas, embora ainda altas são inferiores àquelas do processo HPHT, e as pressões utilizadas variam entre 1 e 10 KPa, viabilizando a sua utilização, tanto em termos de maior versatilidade e simplicidade de operação dos equipamentos, quanto economicamente, permitindo a produção de filmes de diamante em vários substratos com diferentes tamanhos e formas.

O diamante quando utilizado na forma natural é um bom isolante, o que dificulta a sua utilização como material de eletrodo em eletroquímica [52]. Porém, com a tecnologia melhorada para a fabricação de filmes de diamante a partir da fase vapor (CVD), muitas

metodologias de dopagem foram estabelecidas para o desenvolvimento de filmes de diamante sintético com condutividade elétrica melhorada. Empregando a dopagem do diamante com átomos de boro (do inglês “Boron doped diamond”, BDD), filmes semicondutores começaram a ser fabricados, provocando o aumento na procura desse material para uso em medidas eletroquímicas [52].

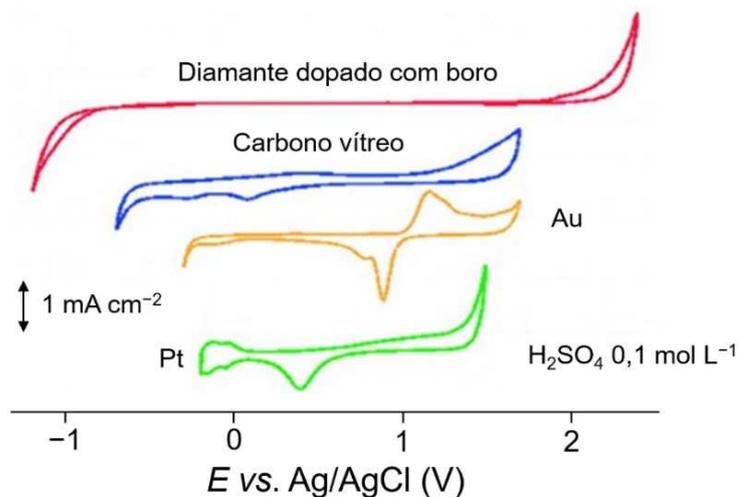
Com estudos de novas fases vapor e, também, a implementação de novos reatores, a técnica CVD foi sendo aperfeiçoada cada vez mais e, atualmente, ela é usada para a deposição de filmes ultrafinos de diamante dopado com boro (BDD) em diferentes substratos. O elemento químico utilizado na dopagem, portanto, é o boro, geralmente fornecido pelo gás de trimetil-boro numa concentração que pode variar de 10 a 20000 ppm, deixando o material com características de um semimetal ou de um semicondutor, dependendo da concentração de dopante utilizada [53]. A admissão de átomos de boro na rede cristalina do diamante ocorre pela troca de átomos de carbono ligados em geometria tetraédrica. Os átomos de boro são deficientes em elétrons relativamente aos átomos de carbono, o que acaba caracterizando a dopagem com boro uma dopagem do tipo *p*, ou seja, com formação de buracos carregados positivamente.

Do ponto de vista da eletroquímica, os filmes de BDD reúnem um conjunto de características interessantes para o seu uso como material de eletrodo de trabalho. Primeiramente, uma ampla janela de potenciais de cerca de 3,0 V (de aproximadamente $-1,0$ V a $+2,0$ V vs. SCE) pode ser alcançada para filmes de BDD. Isso ocorre, pois tem-se um maior sobrepotencial para a redução de íons hidrogênio na região catódica de potenciais e, também para a evolução de oxigênio a partir da oxidação da água na região anódica, quando comparado com outros materiais de eletrodo mais tradicionais como carbono vítreo, platina e ouro conforme ilustrado na Figura 10. Esta ampla janela de potenciais permite investigar muitas espécies que são apenas eletroativas em potenciais altamente anódico ou catódico [54].

Além disso, os eletrodos de BDD possuem as seguintes propriedades extremamente interessantes para as análises voltamétricas [55,56]:

- i. baixa e estável corrente de fundo;
- ii. estabilidade a corrosão em meios fortemente agressivos;
- iii. amplo intervalo útil de potencial em meio aquoso e, também, não aquoso;
- iv. adsorção fraca;
- v. estabilidade de resposta em longo prazo.

Figura 10. Voltamogramas cíclicos obtidos em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para diferentes eletrodos de trabalho, com definição das respectivas janelas de potencial.



Fonte: Adaptado da Ref. [57].

Em virtude das propriedades citadas, os eletrodos de BDD vem sendo muito utilizados no desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para a determinação de vários analitos de interesse em diferentes matrizes de amostra [12,53,56,58–66]. A Tabela 1 organiza alguns trabalhos mais recentemente publicados em que um eletrodo de BDD foi empregado como eletrodo de trabalho.

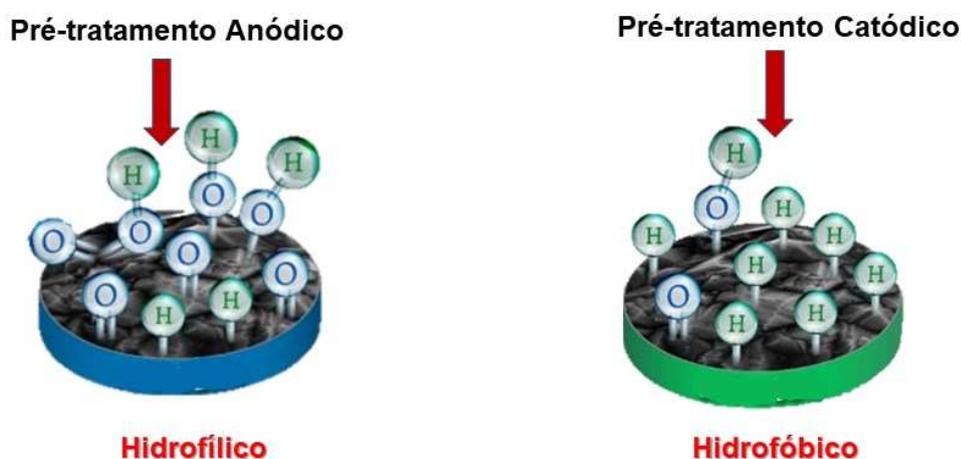
Tabela 1. Revisão de alguns trabalhos mais recentemente publicados envolvendo o uso de eletrodos de BDD para a determinação voltamétrica de analitos de interesse diversos.

Analito	Técnica	Condições de pré-tratamento	Faixa linear (mol L ⁻¹)	Limite de detecção (mol L ⁻¹)	Amostra analisada	Ref.
Azul indigotina	SWV	-3,0 V por 15 s em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ -0,5 A.cm ⁻²	5,0 × 10 ⁻⁷ a 8,41 × 10 ⁻⁵	5,8 × 10 ⁻⁸	Água do mar e de torneira	[67]
Ivermectina	SWV	por 60 s em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ -0,5 A.cm ⁻²	6,0 × 10 ⁻⁷ a 5,0 × 10 ⁻⁶	3,0 × 10 ⁻⁸	Formulações farmacêuticas e amostras de urina	[68]
Cloroquina	SWV	por 180 s em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	1,0 × 10 ⁻⁷ a 2,5 × 10 ⁻⁵	2,0 × 10 ⁻⁸	Formulações farmacêuticas	[69]
Benzocaína	SWV	+2,0 V por 40 s em HNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ -0,1 A.cm ⁻²	1,0 × 10 ⁻⁶ a 4,0 × 10 ⁻⁴	1,0 × 10 ⁻⁸	Formulações farmacêuticas e amostras de urina	[70]
Corante vermelho	SWV	por 120 s em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	7,0 a 10,0 × 10 ⁻⁸	2,0 × 10 ⁻⁸	Corante alimentício	[71]
Cloreto de benzalcônio	SWV	-3,0 V por 10 min em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	7,3 × 10 ⁻⁶ a 1,47 × 10 ⁻⁴	4,4 × 10 ⁻⁷	Formulações farmacêuticas	[72]
Favipiravir	SWV	-1,8 V por 180 s em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	6,4 × 10 ⁻⁸ a 6,4 × 10 ⁻⁷	1,8 × 10 ⁻⁸	Formulações farmacêuticas e amostras de urina	[73]
Tebucozanol	DPV	-1,0 V por 300s em HNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹	5,0 × 10 ⁻⁷ a 8,3 × 10 ⁻⁵	1,5 × 10 ⁻⁷	Água de rio	[74]
Rifabutina	DPV	-1,8 V por 180 s em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	1,2 × 10 ⁻⁷ a 8,3 × 10 ⁻⁵	3,55 × 10 ⁻⁸	Formulações farmacêuticas e amostras de urina	[75]

3.4.1.1. Pré-tratamento do eletrodo de BDD

Os eletrodos de BDD possuem propriedades eletroquímicas sensíveis quanto à sua terminação superficial, geralmente em oxigênio ou em hidrogênio. Quando o eletrodo de BDD é recém-preparado, alguns autores afirmam que a sua superfície é hidrofóbica com a terminação predominantemente de átomos de hidrogênio. Todavia, estas terminações na superfície podem ser facilmente alteradas de hidrogênio para oxigênio tornando a superfície hidrofílica. Esta mudança pode ser conseguida pela exposição da superfície do BDD a uma solução de ácido forte ou mesmo a um plasma de oxigênio. Outra abordagem, no entanto, consiste na utilização de um pré-tratamento eletroquímico anódico em meio ácido. O pré-tratamento eletroquímico é simples e versátil, sendo a superfície oxidada anodicamente devido ao pré-tratamento anódico (PTA) facilmente revertida para a terminação inicial hidrogenada por meio de um pré-tratamento catódico (PTC) [56,76,77]. Na Figura 11 encontra-se uma representação esquemática da superfície do eletrodo de BDD após a aplicação dos dois tipos de pré-tratamento eletroquímico (PTA e PTC), respectivamente.

Figura 11. Representação esquemática das diferentes terminações superficiais dos eletrodos de BDD.



Fonte: Adaptado da Ref. [77].

Yagi e colaboradores [78], Granger e Swain [79], foram pioneiros no relato da influência do pré-tratamento sobre o comportamento eletroquímico dos eletrodos de BDD, ou seja, após a mudança da terminação superficial. Yagi et al. [78] em seu trabalho realizou a comparação do eletrodo de BDD assim que preparado, ou seja, sem nenhum tratamento, e depois de submetido ao tratamento com plasma de oxigênio. Neste estudo foi observado que a superfície do eletrodo era hidrofóbica com terminação em hidrogênio quando recém-formada, e tornava-

se hidrofílica, com terminação em oxigênio, após de conduzido o tratamento com plasma de oxigênio. Ainda de acordo com os autores, houve uma mudança significativa no comportamento eletroquímico do eletrodo após o tratamento em relação a resposta de diferentes pares redox. A transferência de elétrons para o par redox $\text{Fe}^{3+/2+}$ foi mais rápida, para os pares $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ e $\text{Co}(\text{en})_3^{3+/2+}$ nenhuma mudança no comportamento eletroquímico foi notada e, já para as sondas $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ e $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ a cinética de transferência de elétrons tornou-se mais lenta para o eletrodo tratado. Com os resultados obtidos, os autores mostram que há uma diminuição na velocidade de transferência de carga para espécies carregadas negativamente quando utilizado um eletrodo BDD tratado com plasma de oxigênio (terminação superficial em oxigênio).

Utilizando um eletrodo de BDD, Suffredini et al. [80] estudou a resposta deste eletrodo após um pré-tratamento catódico realizado pela aplicação do potencial $-3,0$ V por 30 minutos em solução aquosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4 a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Neste estudo concluiu-se que o eletrodo de BDD possui resposta eletroquímica bastante afetada pelo tipo de pré-tratamento que for aplicado em sua superfície, pois este tratamento catódico contribuiu para a melhoria da atividade eletroquímica do eletrodo. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica dos eletrodos PTC e PTA confirmaram as diferenças experimentais, observadas anteriormente.

Em um trabalho agora realizado por Terashima et al. [81], o eletrodo BDD pré-tratado anodicamente (PTA) proporcionou voltamogramas muito bem definidos para analitos que dificilmente sofreria oxidação sobre outro eletrodo de trabalho, até mesmo o eletrodo de BDD com terminação em hidrogênio. Segundo os autores, os grupos funcionais oxigenados da superfície do BDD facilitam a atração eletrostática entre as moléculas carregadas positivamente e a superfície oxigenada, enquanto os radicais OH são adsorvidos devido à descarga de água.

Considerando-se o exposto, o efeito de diferentes terminações da superfície do eletrodo de BDD sobre a resposta eletroquímica de espécies redox diversas demonstra a necessidade do estudo comparativo e detalhado da resposta do analito alvo sobre ambos os eletrodos pré-tratados anodicamente ou catodicamente, e esta deve ser uma variável a ser otimizada durante o desenvolvimento de um novo método voltamétrico de análise necessitando de um maior estudo e investigação.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais, reagentes e soluções

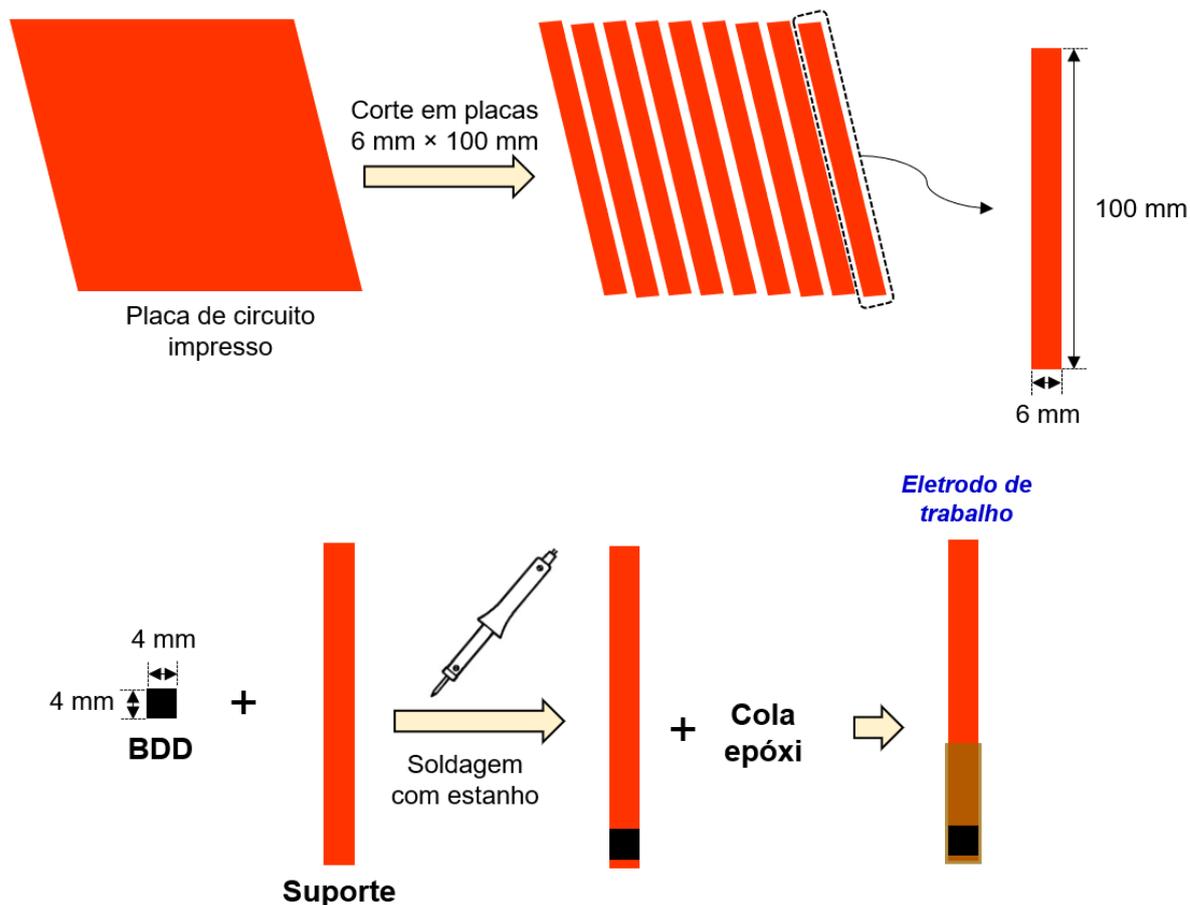
Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica (P.A.) e as soluções preparadas com água ultrapura obtida por um sistema Milli-Q (Millipore) com resistividade maior ou igual a 18 M Ω cm. As soluções de ácido sulfúrico (H₂SO₄ - Êxodo Científica) utilizadas para o pré-tratamento do eletrodo foram preparadas pela diluição do ácido concentrado em água ultrapura, com concentração final de 0,5 mol L⁻¹, sendo as demais soluções de H₂SO₄ utilizadas para medidas eletroquímicas obtidas a partir da diluição desta solução-estoque. A solução-estoque do padrão de analito (ACF), obtido da Sigma-Aldrich, foi preparada na concentração de 9,54 × 10⁻³ mol L⁻¹, usando-se como solvente a acetonitrila (Synth). A solução-estoque foi armazenada em refrigerador a aproximadamente 4 °C e protegida da luz. A solução de tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 4,5) foi preparada utilizando-se solução de ácido acético 0,1 mol L⁻¹ e o pH final da solução foi ajustado com hidróxido de sódio (NaOH), que também foi mantido refrigerado na geladeira. As soluções de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ em diferentes pHs foram preparadas pela mistura das quantidades apropriadas de ácido fosfórico H₃PO₄, di-hidrogenofosfato de potássio (KH₂PO₄), mono-hidrogenofosfato de potássio (K₂HPO₄) e/ou fosfato de potássio (K₃PO₄), com o pH ajustado, quando necessário, com HCl ou NaOH.

4.2. Montagem do eletrodo de trabalho

Os eletrodos de BDD foram fornecidos na forma de placas com dimensões de 4,0 mm × 4,0 mm, consistindo em um substrato a base de Si recoberto com filme de BDD sintetizado pelo método CVD com dopagem de 8000 ppm (NeoCoat SA, La Chaux-de-Fonds, Suíça). Para utilização como eletrodo de trabalho, esta placa precisou passar por um processo de montagem de acordo com o esquema da Figura 12. Portanto, inicialmente, uma placa de circuito impresso adquirida no comércio local foi cortada em placas menores com dimensões de 6,0 mm × 100,0 mm. Esta operação foi realizada em parceria com a oficina mecânica do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos. Em seguida, a placa cortada nas devidas dimensões foi limpa com etanol 70° INPM e acetona P.A. para remoção de qualquer impureza e/ou gordura. Para a fixação e garantia do contato elétrico da placa de BDD sobre a base de circuito impresso foi feita a soldagem da mesma empregando-se solda de estanho. Por fim, para isolar e limitar a área eletroquimicamente ativa da superfície do BDD, foi aplicada cola epóxi (Araldite® Rápida 2,0 min). Para garantir a secagem completa da cola

epóxi, o eletrodo montado foi utilizado para os estudos voltamétricos apenas 24 h após o processo de montagem.

Figura 12. Etapas de montagem do eletrodo de trabalho de BDD sobre uma placa de circuito impresso.



Fonte: Próprio Autor.

4.3. Instrumentação

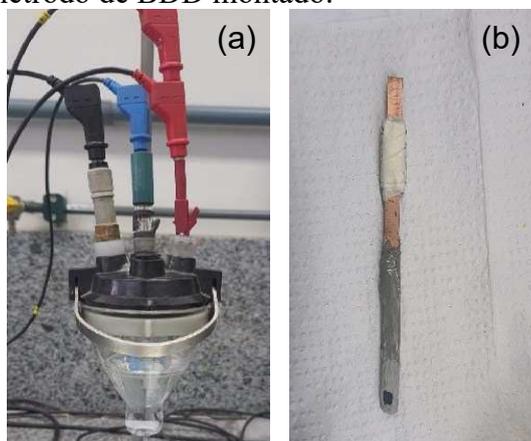
Para as medidas de massa foi utilizada uma balança analítica Mettler Toledo (Modelo AB204-S) com precisão de $\pm 0,00001$ g. A aferição do pH das soluções foi realizada com o uso de um pHmetro mPA-210 MS Tecnocon equipado com um eletrodo combinado de vidro com eletrodo de referência externo de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$). As análises de MEV foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-6010LA.

Todas as medições eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 128 N (Eco-Chemie, Holanda) conectado a um computador e gerenciado pelo software NOVA (versão 2.1.5). Também foi utilizada uma célula eletroquímica convencional com compartimento único de 50 mL com tampa de Teflon[®] contendo três eletrodos. O eletrodo de referência foi o Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$), o contra

eletrodo foi um fio de platina e o eletrodo de trabalho utilizado foi o eletrodo diamante dopado com boro (BDD) montado conforme detalhado na seção 4.2. Os eletrodos (de referência e contra-eletrodo) foram adquiridos da Metrohm (São Paulo, Brasil). A Figura 13 apresenta fotografias da célula eletroquímica utilizada bem como do eletrodo de trabalho de BDD montado.

Para caracterização morfológica do eletrodo de BDD utilizado, análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-6010LA.

Figura 13. Fotografia da (a) célula eletroquímica da Metrohm utilizada nos ensaios eletroquímicos e do (b) eletrodo de BDD montado.



Fonte: Silva (2022).

4.4. Ensaios eletroquímicos

4.4.1. Pré-tratamento do eletrodo de BDD

Com intuito de observar os diferentes comportamentos eletroquímicos do eletrodo de BDD frente ao analito, foram realizados dois diferentes tipos de pré-tratamento eletroquímico. Para o pré-tratamento anódico (PTA), foi aplicado ao eletrodo o potencial de $-3,0$ V por 60 s em H_2SO_4 a $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ seguido da aplicação do potencial de $+3,0$ V por 180 s, também em H_2SO_4 a $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, para o condicionamento da superfície do eletrodo para que contivesse preferencialmente grupos funcionais oxigenados. Já para o pré-tratamento catódico (PTC) foi feito o mesmo procedimento, porém, invertendo a sequência de potenciais. Neste sentido, inicialmente foi aplicado ao eletrodo um potencial de $+3,0$ V por 60 s, seguido do potencial de $-3,0$ V por 180 s para o condicionamento da superfície para uma terminação preferencial em

hidrogênio. O pré-tratamento de interesse sendo ele o PTA ou PTC foi realizado uma única vez ao dia, diariamente antes de iniciar as medidas.

4.4.2. Ensaios de caracterização eletroquímica dos eletrodos de BDD

Para caracterização do eletrodo pré-tratado tanto catodicamente quanto anodicamente, foram conduzidas medidas de voltametria cíclica empregando-se a sonda redox de hexacianoferrato (II/III) de potássio ($K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$) a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. As medidas de voltametria cíclica foram conduzidas em diferentes velocidades de varredura, sendo estas: 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 150, 200, 250 e 300 mV s^{-1} .

4.4.3. Ensaios analíticos com acifluorfen

Inicialmente, o eletrodo de BDD foi sujeito a um dos pré-tratamentos mencionados na seção 4.4.1. Logo em seguida foram realizadas medidas de voltametria cíclica (CV) e voltametria de onda quadrada (SWV), primeiramente, sem a presença do analito, ou seja, apenas em eletrólito suporte (branco), que no caso, foi uma solução de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 4,5$. Nos estudos voltamétricos preliminares, a janela de potenciais utilizada foi de $-1,0 \text{ V}$ a $+1,0 \text{ V}$, usando nas medidas de CV a velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , e no caso da SWV, os seguintes parâmetros técnicos: incremento de potencial (ΔE_s) de $5,0 \text{ mV}$, amplitude (a) de $50,0 \text{ mV}$ e frequência (f) de 10 Hz . Após as leituras do branco, usando-se uma micropipeta, foram adicionados à célula eletroquímica, com o eletrólito suporte sob agitação de 360 rpm , $200 \mu\text{L}$ da solução-estoque de ACF e a medida de SWV realizada. Novas medidas de SWV foram, em seguida, realizadas para as seguintes adições sucessivas da solução-estoque de ACF: $300 \mu\text{L}$, $400 \mu\text{L}$, $500 \mu\text{L}$, $600 \mu\text{L}$ e $700 \mu\text{L}$. Isto foi feito para se obter curvas de calibração preliminares empregando-se os eletrodos de BDD submetidos aos dois pré-tratamentos, PTA e PTC, de forma a verificar a diferença de desempenho analítico de ambos os eletrodos em termos de sensibilidade analítica (coeficiente angular da curva de calibração). Após as leituras de SWV, foi realizada uma medida de CV, portanto, para a maior concentração de ACF resultante da adição do volume total de $700 \mu\text{L}$, para verificar o perfil voltamétrico do AFC em diferentes ciclos de varredura de potenciais nos sentidos anódico e catódico.

Para garantir a redução completa do ACF, nos estudos iniciais, foi feita a pré-acumulação utilizando-se um potencial de $-0,7 \text{ V}$ durante 40 s , mantendo-se a solução sob agitação constante.

O estudo da influência do pH sobre os processos redox do ACF foi conduzido utilizando-se soluções de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nos valores de pH iguais a 2,0, 4,0, 6,0, 7,0, 8,0, 10 e 12.

Foi realizado um estudo para otimização dos parâmetros das técnicas voltametria adsortiva de redissolução anódica por pulso diferencial (do inglês “Differential Pulse Adsorptive Anodic Stripping Voltammetry”, DPAdASV) e voltametria adsortiva de redissolução anódica por onda quadrada (do inglês “Square-Wave Adsorptive Anodic Stripping Voltammetry”, SWAdASV), fixando-se na etapa de pré-concentração um potencial de $-0,7 \text{ V}$ e tempo de 40s. Para estes estudos foi aplicado um planejamento experimental (detalhes adicionais na próxima seção), para verificar quais parâmetros afetaram significativamente a resposta do analito, e quais níveis seriam apropriados para maximizar a resposta da corrente de pico do analito e produzir um voltamograma com picos mais definidos. Para estas etapas de otimização, foi utilizada solução de ACF $1,26 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Uma vez aplicado o planejamento experimental e realizado o tratamento de dados a partir das correntes de pico obtidas, as melhores condições de trabalho foram fixadas e as curvas de calibração para o ACF construídas.

Para construção das curvas de calibração para o ACF, empregando-se a SWAdASV e DPAdASV, foram realizadas adições de alíquotas de uma solução-estoque de ACF na célula eletroquímica contendo previamente 30 mL de eletrólito suporte. A partir disso, os parâmetros analíticos para a determinação de ACF foram obtidos, incluindo-se a faixa linear de resposta, limite de detecção (do inglês “Limit of Detection”, LOD) e o limite de quantificação (do inglês “Limit of Quantification”, LOQ). O LOD foi calculado empregando-se a seguinte equação: $\text{LOD} = 3 \times (s_b / m)$, onde s_b é o desvio padrão de 10 medidas do branco e m é o coeficiente angular da curva de calibração (ou seja, sensibilidade analítica), e para a previsão do LOQ foi usada a seguinte equação: $\text{LOQ} = 10 \times (s_b / m)$. A precisão do eletrodo de BDD no procedimento proposto, foi testada por estudos de repetibilidade intra- e inter-dias. O método voltamétrico desenvolvido foi aplicado para determinar ACF em amostras de águas, consistindo em água do Rio Mariana e outra amostra de água de torneira. Ambas as amostras foram fortificadas com concentrações conhecidas do analito, enriquecidas com o eletrólito suporte e analisadas empregando-se o procedimento proposto. Os resultados foram apresentados como porcentagem de recuperação.

4.5. Planejamento experimental

Quando se tem muitas variáveis qualitativas e/ou quantitativas que estejam envolvidas em um processo, são usados métodos estatísticos de planejamento experimental para testar todos os fatores principais ao mesmo tempo e, além disso, verificar se há interações entre os fatores. Um dos métodos estatísticos mais utilizados é o fatorial, onde se emprega um delineamento que permite testar um maior número de fatores efetivos com oportunidade de avaliar a interação entre os fatores, mas o número de corridas experimentais que são geradas dificulta sua aplicação em alguns casos. Então com o intuito de otimizar a parte experimental do trabalho, o desenho experimental em parcela subdividida, também conhecido como *split plot*, se mostrou mais interessante, pois este *design* permite agrupar o fator que seja de difícil mudança, o que muitas vezes reduz tempo dos experimentos no laboratório e custo de execução dos mesmos.

Tabela 2. Definição de campo experimental para otimização das técnicas SWAdASV e DPAdASV.

Técnica voltamétrica	Fatores	Níveis	
		-1	+1
SWAdASV	Eletrólito (0,1 mol L ⁻¹ e pH 4,0)	Acetato	Fosfato
	Frequência (Hz)	10	80
	Amplitude (mV)	10	80
	Incremento (mV)	5	10
DPAdASV	Eletrólito (0,1 mol L ⁻¹ e pH 4,0)	Acetato	Fosfato
	Velocidade de varredura (mV s ⁻¹)	5	20
	Amplitude (mV)	10	80
	Tempo de modulação (ms)	10	60

Fonte: Silva (2022).

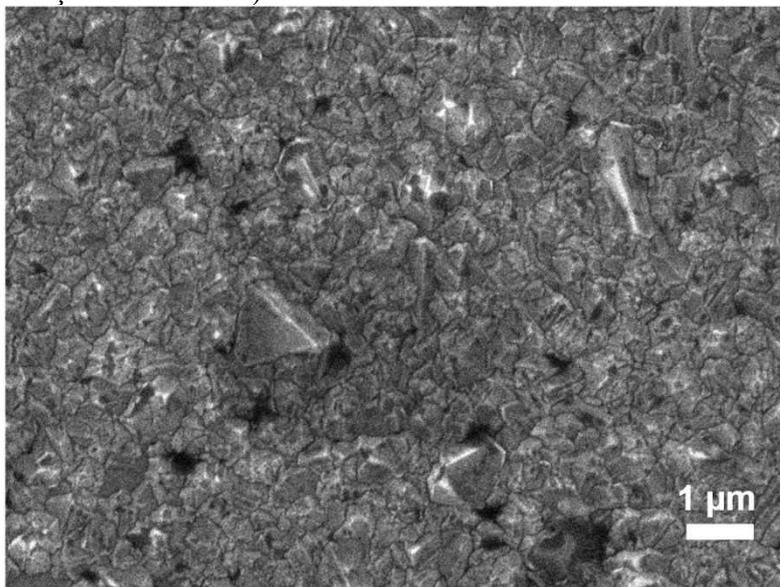
Então, diante do explicitado a otimização para determinação dos parâmetros que geraram as melhores respostas para as técnicas DPAdASV e SWAdASV foi executada por um experimento exploratório em fatorial com dois níveis e quatro fatores de acordo com tabela 2. seguindo um desenho experimental em parcelas subdivididas com repetição no ponto central. Posteriormente, foi aplicada Análise de Variância (ANOVA) ao nível de 5% de significância para determinar quais fatores são significativos, então posteriormente confeccionou-se gráficos de curva de nível considerando apenas os fatores significativos para os modelos estatísticos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização morfológica do BDD

A microscopia eletrônica de varredura foi explorada para avaliar as características morfológicas da superfície do filme de BDD. Na Figura 14 é mostrada uma imagem de MEV obtida do filme de BDD sintetizado pelo método CVD, com nível de dopagem de 8000 ppm. Pela imagem fornecida, pode-se observar uma diferença de contraste entre os grãos, que se deve aos níveis variados de absorção de boro em diferentes faces cristalográficas do diamante. Uma morfologia uniforme baseada na estrutura piramidal regular é visualizada, concordando com outros relatos da literatura [82]. A morfologia regular da estrutura do eletrodo piramidal é referente ao crescimento texturizado preferencial ao longo da direção dos planos (111) [69,82–87].

Figura 14. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura para a superfície do BDD utilizado (magnificação de 10000 ×).



Fonte: Silva (2022).

5.2. Caracterização eletroquímica do eletrodo de BDD

5.2.1. Janela útil de potenciais

A janela útil de potenciais, também designada a região de trabalho, é um parâmetro de extrema relevância pois define a faixa de potenciais que permite a detecção de reações de oxirredução no eletrodo de trabalho que possam ser de utilidade analítica. Com intuito de verificar a janela de potenciais do eletrodo de BDD empregado neste trabalho, foi realizado um estudo com auxílio da técnica de voltametria cíclica com os seguintes parâmetros: janela de potenciais variando de $-1,5$ a $+2,5\text{V}$ com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , utilizando-se como eletrólito suporte a solução de H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$. A partir dos voltamogramas cíclicos mostrados na Figura 15 pode se observar que a janela de potenciais do eletrodo de BDD submetido ao pré-tratamento anódico (BDD-PTA) e ao pré-tratamento catódico (BDD-PTC) encontraram-se nos intervalos de $-1,0$ a $+2,0\text{V}$ e de $-1,0$ a $+2,2\text{V}$. Portanto, janelas úteis de trabalho de aproximadamente $3,0\text{ V}$ foram verificadas em ambos os casos, sendo esta uma janela relativamente ampla, o que permite detectar substâncias eletroativas que tenha potenciais mais positivos ou negativos sem que ocorra a interferência dos processos faradáicos atrelados ao eletrólito suporte, como a eletrólise da água na região anódica de potenciais ou até mesmo a interferência decorrente da redução dos íons H^+ ou do gás O_2 dissolvido que podem acontecer na região catódica [88–90], conforme as Equações 5 a 7:

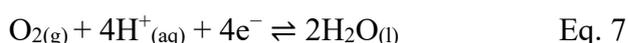
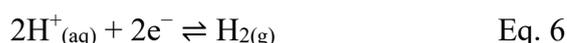
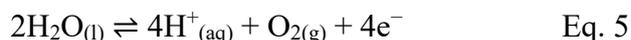
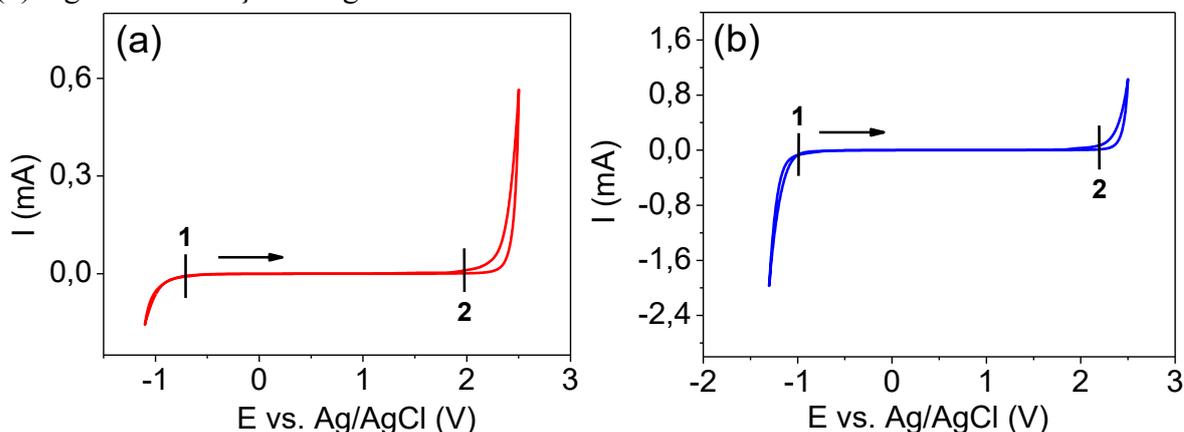


Figura 15. Voltamogramas cíclicos obtidos em H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ utilizando-se os eletrodos de (a) BDD-PTA e (b) BDD-PTC. ($\nu = 50\text{ mV s}^{-1}$). Ponto (1) região de redução de íons H^+ e (2) região de oxidação da água.



Fonte: Silva (2022).

5.2.2. Estudos de voltametria cíclica com sonda redox

O pré-tratamento eletroquímico aplicado ao eletrodo de BDD pode aumentar significativamente a atividade eletroquímica deste eletrodo para um determinado analito, podendo responder melhor sobre o eletrodo submetido ao PTA ou PTC, uma vez que a terminação química superficial do eletrodo é modulada durante os pré-tratamentos, ficando predominantemente hidrogenada ou oxigenada. Os pré-tratamentos podem contribuir para o aumento da atividade eletroquímica melhorando o desempenho analítico do método eletroquímico como obtenção de uma maior sensibilidade analítica (coeficiente angular da curva analítica), melhoria da seletividade (quando há diminuição do potencial de trabalho), detectabilidade aprimorada (valores menores de limite de detecção e de quantificação), entre outros. Desta forma, foi realizado inicialmente um estudo de caracterização eletroquímica do eletrodo de BDD quando submetido aos dois pré-tratamentos utilizando-se como sonda o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$, fazendo-se uma comparação com o eletrodo de BDD aplicado como recebido, ou seja, sem qualquer tipo de tratamento químico ou eletroquímico. O estudo comparativo dos eletrodos de BDD pré-tratados anodicamente e catodicamente também foi realizado na avaliação do comportamento eletroquímico do ACF, conforme apresentado nas seções seguintes.

Conforme mencionado, foi estudado o comportamento eletroquímico do eletrodo de BDD como recebido (denominado “SNT”, do termo “Sem nenhum tratamento”), com pré-tratamento anódico (PTA) e com pré-tratamento catódico (PTC), utilizando-se como sonda eletroquímica o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$. Na Figura 16 são mostrados os voltamogramas cíclicos obtidos em solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ preparada no eletrólito suporte KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, assim como para os brancos (ou seja, apenas solução de eletrólito suporte), empegando-se os três eletrodos (BDD-SNT, BDD-PTA e BDD-PTC). Na Figura 17 são sobrepostos os voltamogramas cíclicos registrados na presença da sonda usando-se o eletrodo de BDD sob as diferentes condições citadas. Analisando-se os voltamogramas das Figuras 16 e 17, percebe-se que a sonda redox apresentou comportamento quase-reversível sobre o eletrodo de BDD-SNT, enquanto no caso dos eletrodos BDD-PTA e BDD-PTC uma melhor reversibilidade foi notada, com valores de separação de potenciais de pico (ΔE_p) significativamente menores e mais próximos do valor teórico esperado para processos reversíveis envolvendo a transferência de um elétron ($\Delta E_p/n = 59,2 \text{ mV}$ para $n = 1$) [89].

Figura 16. Voltamogramas cíclicos obtidos em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (----) (branco) e presença (—) de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} usando (a) BDD como recebido (BDD-SNT), (b) BDD-PTA e (c) BDD-PTC.

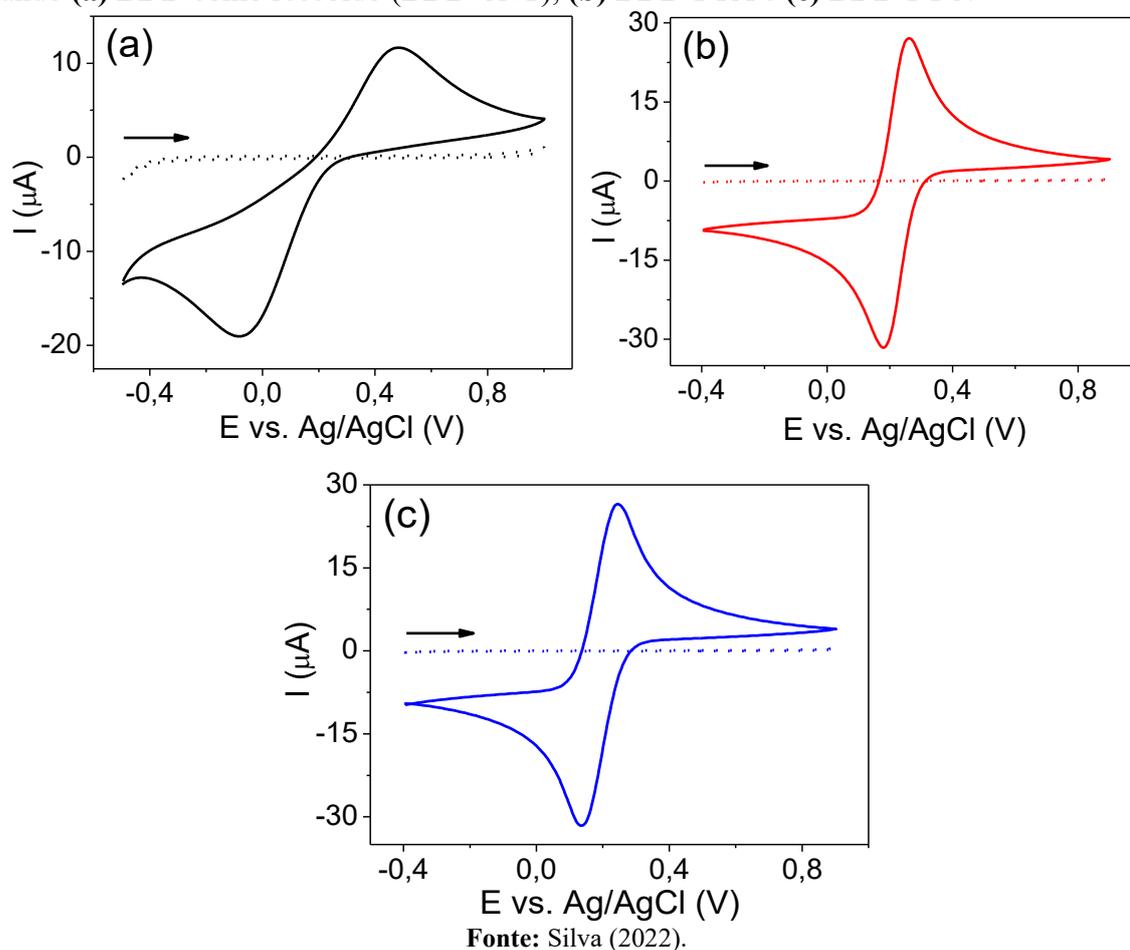
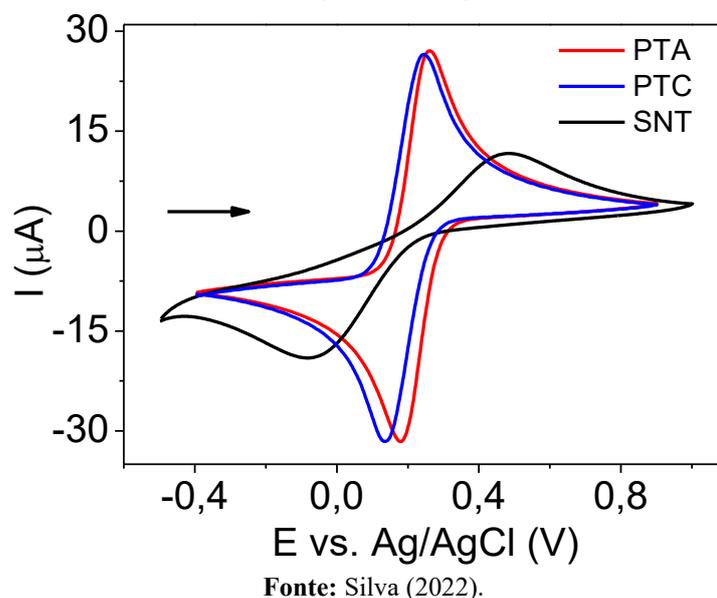


Figura 17. Sobreposição dos voltamogramas cíclicos obtidos em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} utilizando-se eletrodo de BDD sem nenhum tratamento (BDD-SNT), BDD-PTA e BDD-PTC.



A tabela 3 apresenta um conjunto de parâmetros eletroquímicos extraídos a partir dos voltamogramas cíclicos da Figura 17. Para o BDD-SNT um ΔE_p igual a 573,1 mV foi obtido, enquanto para os eletrodos BDD-PTA e BDD-PTC, valores de ΔE_p iguais a 78,1 mV e 70,1 mV foram obtidos, respectivamente, indicando a necessidade do pré-tratamento para melhorar a reversibilidade da resposta voltamétrica da sonda redox. Além dos potenciais de pico anódico e catódico, a Tabela 3 também contém as correntes de pico anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}) registradas. A partir destas correntes de pico, outro parâmetro para avaliar a reversibilidade dos processos redox pode ser obtido, sendo esta a razão entre as respectivas correntes de pico, ou seja, razão I_{pa} / I_{pc} . Esta razão deve ser igual a unidade para um processo reversível ($I_{pa}/I_{pc} = 1$) [11]. Os dados da Tabela 3 evidenciam que os dois “eletrodos” pré-tratados forneceram razões das correntes próximas de um, enquanto o BDD sem nenhum pré-tratamento mostrou uma razão mais afastada do valor ideal ($I_{pa}/I_{pc} = 0,705$). Com intuito de investigar em mais detalhes o comportamento eletroquímico verificado pelos estudos iniciais de CV para o eletrodo de BDD em diferentes condições (SNT, PTA e PTC), foram realizados estudos adicionais de CV em diferentes velocidades de varredura para a determinação das respectivas áreas eletroativas (A).

Tabela 3. Resultados extraídos dos voltamogramas cíclicos obtidos em KCl 0,1 mol L⁻¹ na presença de K₃Fe(CN)₆ 1,0 × 10⁻³ mol L⁻¹ com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ e usando o eletrodo sem nenhum tratamento (BDD-SNT), eletrodo com pré-tratamento anódico (BDD-PTA) e o eletrodo com pré-tratamento catódico (BDD-PTC)

Eletrodo	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (V)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	I_{pa} / I_{pc}
BDD-ST	0,46432	0,07278	0,5371	12,12	-17,20	0,705
BDD-PTA	0,25925	0,18112	0,07813	27,35	-25,80	1,05
BDD-PTC	0,24948	0,17868	0,07081	33,03	-33,07	0,998

Fonte: Silva (2022).

Para determinação da área eletroativa do BDD, as medidas de voltametria cíclica com a sonda Fe(CN)₆^{4-/3-} foram realizadas em diferentes velocidades de varredura de potenciais (faixa de 10 a 300 mV s⁻¹). Neste estudo, os voltamogramas cíclicos registrados bem como os gráficos de corrente de pico anódica e corrente de pico catódica versus a raiz quadrada da velocidade de varredura (gráficos de I_{pa} vs. $v^{1/2}$ e I_{pc} vs. $v^{1/2}$) encontram-se na Figura 18. Foi observado que a medida que a velocidade de varredura aumentava, o mesmo acontecia com as correntes de pico, tanto anódica quanto catódica, variando linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura para o eletrodo de BDD em todas as condições, indicando assim que

o processo redox envolvido foi totalmente controlado por difusão em todos os casos [39,43]. Para realizar o cálculo da área eletroativa foi empregada a equação de Randles-Sevcik, Equação 8:

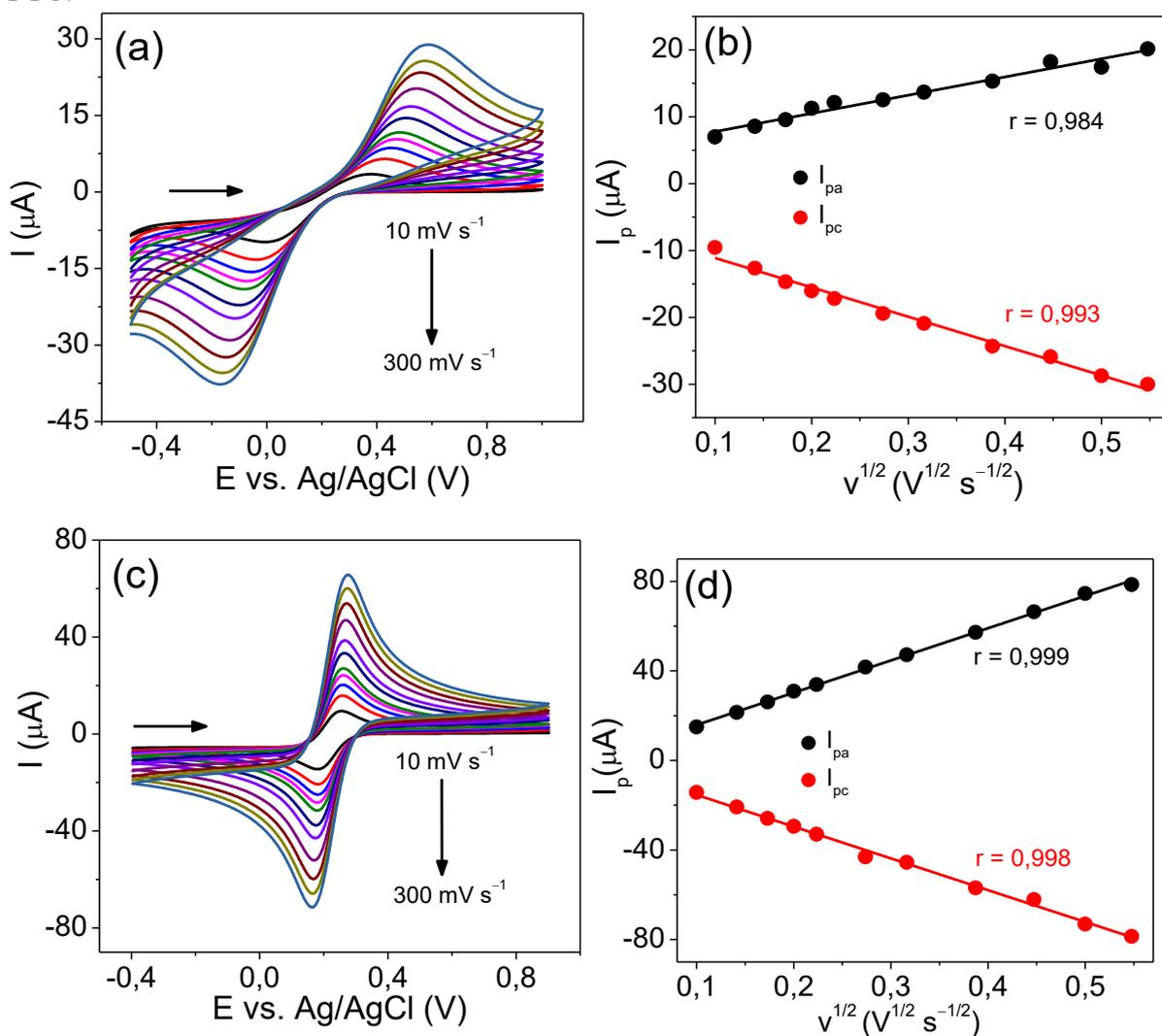
$$I_p = \pm (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad \text{Eq. 8}$$

sendo I_p a corrente de pico anódica ou catódica (em Ampère, no caso deste estudo foi usado a corrente de pico anódica), n o número de elétrons envolvido no processo redox (no caso da sonda redox aplicada nesse estudo $n = 1$), A a área eletroativa do eletrodo (em cm^2), D o coeficiente de difusão (em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C a concentração da espécie eletroativa (em mol cm^{-3}) e $v^{1/2}$ a raiz quadrada da velocidade de varredura (em $\text{V}^{1/2} \text{s}^{-1/2}$). Considerando-se os valores $D = 7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ [37,39,43], $n = 1$ e $C = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$, o valor da área eletroativa foi calculado comparando-se o coeficiente angular obtido experimentalmente para as curvas de I_p vs. $v^{1/2}$ (Figuras 18 (b), (d) e (f)) com o coeficiente angular da Equação de Randles-Sevcik (Eq. 8).

Os valores determinados de coeficiente angular e área eletroativa encontram-se na Tabela 4. Baseando-se nesta tabela, confere-se que a área eletroativa para o eletrodo BDD-SNT foi de $3,68 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ para $1,95 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ e $2,03 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ para os eletrodos BDD-PTA e BDD-PTC, respectivamente. Portanto, nota-se que a área eletroativa do eletrodo de BDD-ST foi significativamente menor que aquelas verificadas para os eletrodos BDD-PTA e BDD-PTC, sendo este mais um indicativo da necessidade de se realizar o pré-tratamento eletroquímico dos eletrodos de BDD antes de seu uso como sensor eletroquímico. Ademais, observa-se que as áreas eletroativas foram todas menores que a área geométrica do eletrodo de BDD empregado. A justificativa para esta diferença pode ser encontrada no trabalho reportado por Swain e colaboradores [88], segundo os quais esta diferença decorre da não uniformidade da distribuição dos átomos de boro (B) na superfície do eletrodo, pois a mesma depende do nível de dopagem com o boro, e as áreas condutoras são aquelas que coincidem com átomos de B localizados na superfície. A partir de estudos realizados empregando-se microscopia de força atômica e microscopia eletroquímica, os autores concluíram que o eletrodo de BDD tem uma superfície predominantemente isolante com pequenas áreas condutoras e menores que $2 \mu\text{m}$ em diâmetro que são distribuídas de maneira aleatória e não uniforme sobre a superfície [88]. Portanto, os resultados obtidos para áreas eletroativas do eletrodo de BDD tanto em diferentes pré-tratamentos quanto sem nenhum tratamento estão concordantes com a literatura

especializada, indicando que as áreas eletroativas deste eletrodo são menores que as áreas geométricas uma vez que nem toda a área do eletrodo é condutora.

Figura 18. Voltamogramas cíclicos obtidos em KCl 0,1 mol L⁻¹ na presença de K₃Fe(CN)₆ 1,0 × 10⁻³ mol L⁻¹ usando (a) BDD como recebido (BDD-SNT), (c) BDD-PTA e (e) BDD-PTC em diferentes velocidades de varredura: 10 mV s⁻¹; 20 mV s⁻¹; 30 mV s⁻¹; 40 mV s⁻¹; 50 mV s⁻¹; 75 mV s⁻¹; 100 mV s⁻¹; 150 mV s⁻¹; 200 mV s⁻¹; 250 mV s⁻¹ e 300 mV s⁻¹. Curvas de I_{pa} vs. $v^{1/2}$ e I_{pc} vs. $v^{1/2}$ obtidas para (b) BDD como recebido (BDD-SNT), (d) BDD-PTA e (f) BDD-PTC.



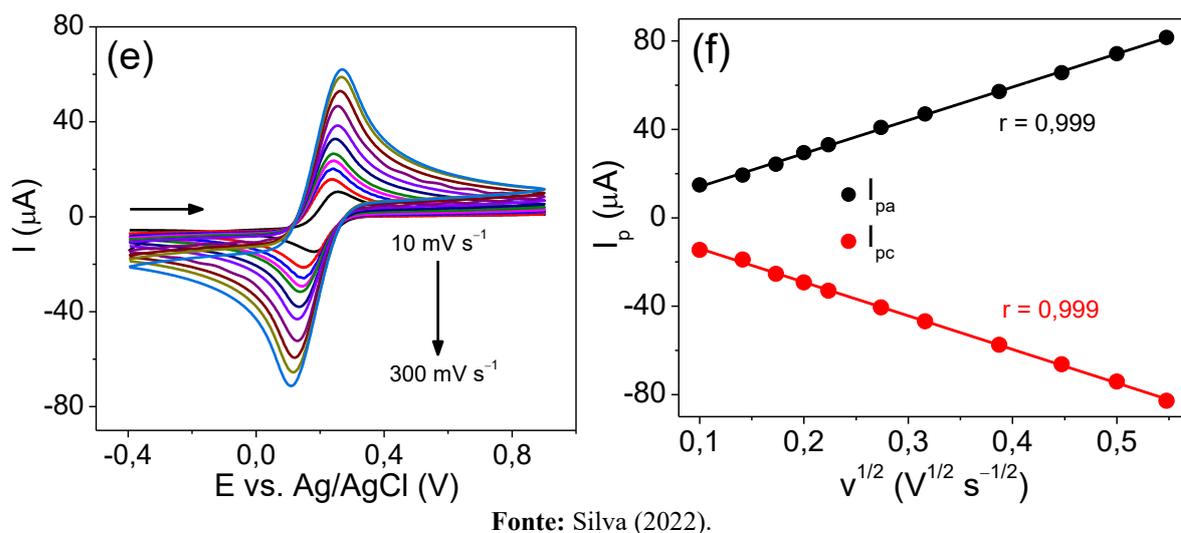


Tabela 4. Valores obtidos para as áreas eletroativas do eletrodo de BDD empregando-se a equação de Randles-Sevcik

Eletrodo	Coeficiente angular da curva de I_{pa} vs. $v^{1/2}$	
	($A V^{-1/2} s^{1/2}$)	Área eletroativa (cm^2)
BDD-SNT	$2,73 \times 10^{-5}$	$3,68 \times 10^{-3}$
BDD-PTA	$1,44 \times 10^{-4}$	$1,95 \times 10^{-2}$
BDD-PTC	$1,50 \times 10^{-4}$	$2,03 \times 10^{-2}$

Fonte: Silva (2022).

5.3. Caracterização do comportamento redox do analito acifluorfen

Para verificar o comportamento eletroquímico do ACF, inicialmente foi realizado um estudo utilizando-se a técnica de CV empregando o eletrodo de BDD com os pré-tratamentos anódico e catódico, como mencionado anteriormente.

Os voltamogramas cíclicos obtidos empregando-se cada eletrodo na ausência (branco) e presença de ACF $2,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5) como eletrólito suporte encontram-se organizados na Figura 19.

A comparação dos CVs registrados para o analito sobre BDD-PTA e BDD-PTC pode ser conferida na Figura 20. Como pode ser observado a partir dos voltamogramas cíclicos mostrados, o ACF foi eletroativo em ambos os eletrodos de BDD, com ocorrência de picos anódico e catódicos, indicando um complexo mecanismo redox.

Especificamente, observando os CVs obtidos com o eletrodo de BDD-PTC, nos quais os picos característicos do analito ACF foram mais bem definidos, verifica-se que na janela de

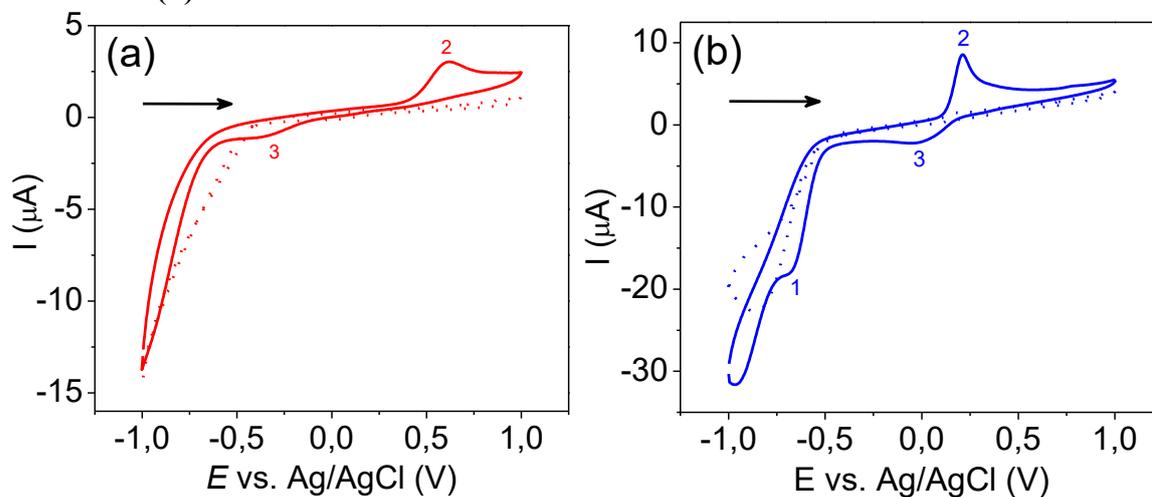
potenciais utilizada o ACF apresentou um pico anódico, e dois picos catódicos. Desta forma, o ACF sofreu um processo de oxidação e dois processos de redução.

Na comparação mostrada na Figura 20, observa-se que o pré-tratamento catódico favoreceu o registro de correntes de pico mais intensas, bem como potenciais de pico mais próximos de zero. A ampliação da Figura 20 (b) deixa evidente a significativa diferença de resposta entre os eletrodos BDD-PTA e BDD-PTC.

Uma análise quantitativa foi feita, e a Tabela 5 reúne as correntes de pico e potenciais de pico para os três processos redox obtidos. Como pode ser verificado, por exemplo, para o pico anódico (pico 2), o potencial de pico foi deslocado em 393 mV e a corrente de pico foi 553% mais intensa sobre o BDD-PTC. Estes resultados, por si só, já sugerem a decisão pelo uso do BDD-PTC como sensor eletroquímico para a determinação do ACF.

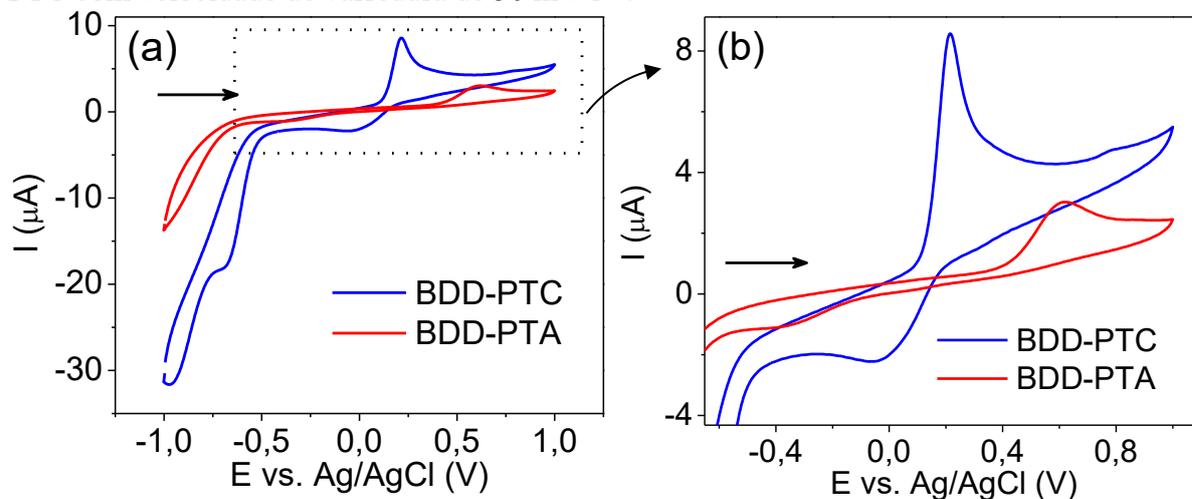
Para uma avaliação mais quantitativa em termos analíticos, nas seguintes seções apresentam-se resultados de construção de curva de calibração preliminares empregando-se o eletrodo de BDD submetido a ambos os pré-tratamentos eletroquímicos.

Figura 19. Voltamogramas cíclicos obtidos em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5) na (----) ausência (branco) e presença (—) de ACF na concentração de $2,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ usando (a) BDD-PTA e (b) BDD-PTC com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .



Fonte: Silva (2022).

Figura 20. Voltamogramas cíclicos obtidos em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5) na presença de ACF na concentração de $2,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ usando o eletrodo BDD-PTA e BDD-PTC com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .



Fonte: Silva (2022).

Tabela 5. Potenciais de pico e correntes de pico obtidos para o ACF usando o eletrodo de BDD-PTA e BDD-PTC com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Eletrodo	Pico 1		Pico 2		Pico 3	
	$E_{pc,1}$ (V)	$I_{pc,1}$ (μA)	$E_{pa,2}$ (V)	$I_{pa,2}$ (μA)	$E_{pc,3}$ (V)	$I_{pc,3}$ (μA)
BDD-PTA	---	---	+0,6069	+3,38	-0,3647	-1,45
BDD-PTC	-0,6625	-7,29	+0,2139	+8,02	-0,0502	-2,11

Fonte: Silva (2022).

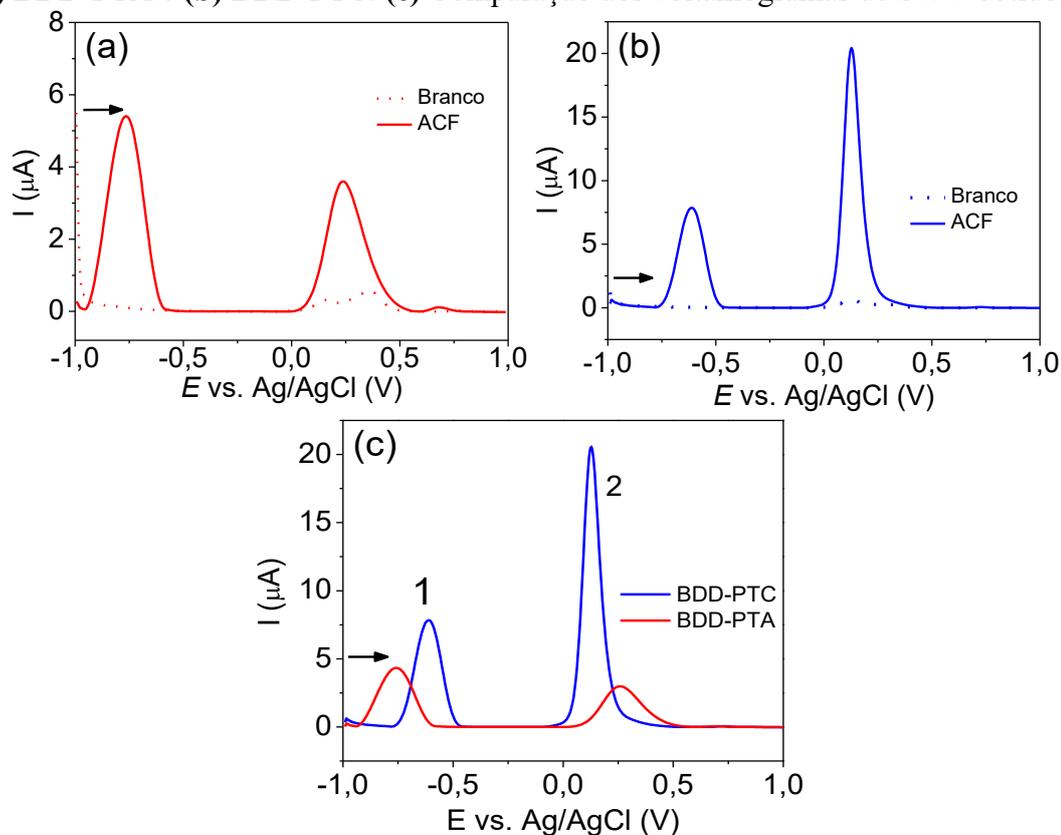
5.3.1. Efeito dos pré-tratamentos anódico e catódico sobre a sensibilidade analítica do eletrodo de BDD para a determinação voltamétrica do ACF

Para uma análise do efeito do pré-tratamento eletroquímico do eletrodo de BDD em termos analíticos, a resposta voltamétrica do ACF foi avaliada em diferentes concentrações por voltametria de onda quadrada (SWV), sendo possível construir curvas de calibração preliminares (ou seja, sem qualquer otimização das condições de trabalho) e, assim, realizar uma comparação em termos de sensibilidade analítica. Na Figura 21 são mostrados os voltamogramas de onda quadrada obtidos durante a varredura anódica de potenciais com o BDD-PTA e BDD-PTC para o ACF na concentração de $2,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Comparativamente, já é interessante notar que o BDD-PTC forneceu uma melhor resposta eletroquímica para o ACF também por SWV. Observando-se a comparação dos voltamogramas

de SWV apresentada na Figura 21 (c), a magnitude de corrente de pico foi cerca de 2 vezes maior para o pico 1 e 4 vezes maior para pico 2 usando-se o BDD-PTC, e uma diminuição do potencial de pico de oxidação de 130 mV foi notada, além de uma melhor definição dos picos. Mais adiante, apresenta-se uma justificativa para verificação do pico 1 durante a varredura anódica de potenciais por SWV.

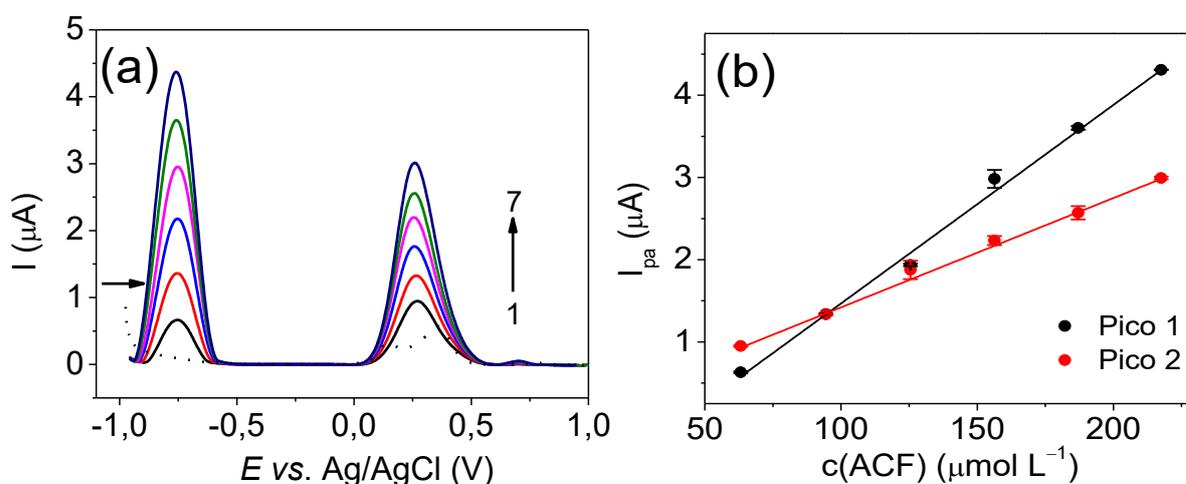
Para construção das curvas de calibração preliminares por SWV, medidas voltamétricas tomadas em triplicata ($n = 3$) para adições sucessivas de uma solução-estoque de AFC à célula eletroquímica foram realizadas. A cada adição do analito, a solução de eletrólito foi submetida à agitação magnética por 40 s (rotação de 360 rpm), previamente à medida voltamétrica. Este procedimento foi necessário para a completa homogeneização da solução e repetibilidade dos sinais analíticos de corrente de pico. Conforme mostram os voltamogramas das Figuras 22 (a) e (c), as correntes de pico para os picos 1 e 2 aumentaram de acordo com a elevação da concentração de analito na célula empregando-se o eletrodo de BDD submetido a ambos os pré-tratamentos. A partir disso, as curvas de calibração empregando-se tanto o BDD-PTA como o BDD-PTC foram construídas e apresentadas nas Figuras 22 (b) e (d). Os dados de sensibilidade analítica e coeficiente de correlação encontram-se na Tabela 6, a partir da qual verifica-se que a sensibilidade foi mais elevada para o pico 2 e, também, que o pré-tratamento catódico gerou um melhor desempenho analítico para o BDD, com sensibilidades 162% e 586% maiores para os picos 1 e 2 em relação ao BDD-PTA, respectivamente. Estes resultados são concordantes com alguns dos resultados encontrados na literatura no qual o eletrodo de BDD-PTC, em geral, apresentou um melhor desempenho quando utilizado na determinação de diferentes analitos de interesse [69,89,91–93]. Após a escolha do melhor pré-tratamento do eletrodo de diamante dopado com boro frente ao ACF, que foi o pré-tratamento catódico, estabeleceu-se a rotina de se realizar diariamente o pré-tratamento do eletrodo antes das determinações voltamétricas, de acordo com o seguinte protocolo: inicialmente era realizado o tratamento anódico com objetivo de limpar o eletrodo por oxidação de possíveis compostos adsorvidos em sua superfície e, logo em seguida, era realizado o PTC afim de condicionar a superfície do mesmo.

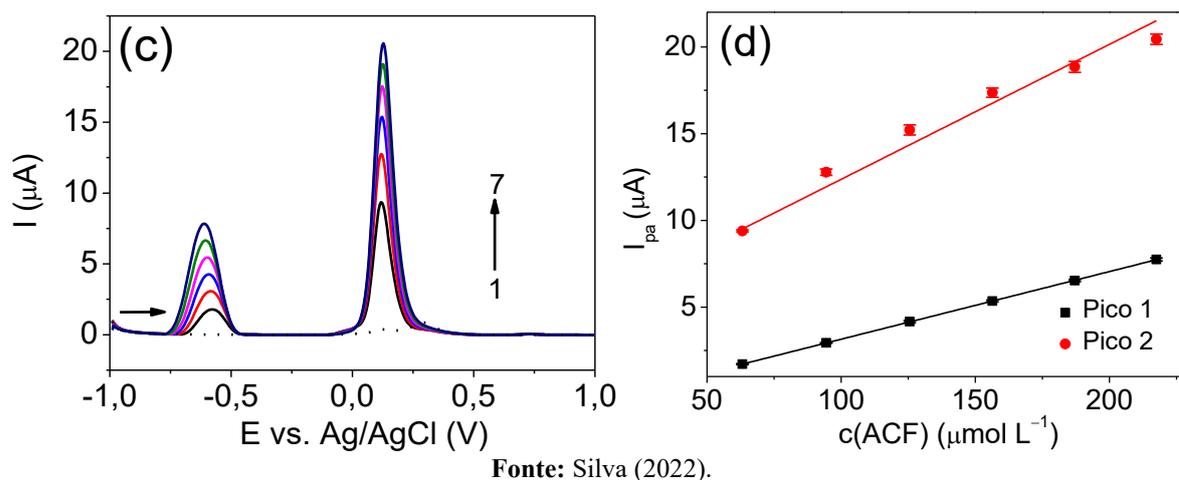
Figura 21. Voltamogramas de onda quadrada obtidos em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5) na ausência (branco) e presença de ACF na concentração de $2,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ usando eletrodo de (a) BDD-PTA e (b) BDD-PTC. (c) Comparação dos voltamogramas de SWV obtidos.



Fonte: Silva (2022).

Figura 22. Voltamogramas de onda quadrada obtidos em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5) na presença de ACF em diferentes concentrações: (1) $0,0$; (2) $6,32 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; (3) $9,44 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; (4) $1,26 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (5) $1,56 \times 10^{-4}$; (6) $1,87 \times 10^{-4}$; e (7) $2,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ usando (a) BDD-PTA e (c) BDD-PTC. Parâmetros da SWV: $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $f = 10 \text{ Hz}$. Curvas de calibração para ACF obtidas com (b) BDD-PTA e (d) BDD-PTC.





Fonte: Silva (2022).

Tabela 6. Comparação dos parâmetros de desempenho analítico obtidos preliminarmente para ACF usando o eletrodo de BDD pré-tratado anodicamente (BDD-PTA) e catodicamente (BDD-PTC).

Eletrodo	Sensibilidade ($\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$)		Coeficiente de correlação (r)	
	Pico 1	Pico 2	Pico 1	Pico 2
BDD-PTA	$0,02414 \pm 0,00006$	$0,0133 \pm 0,0001$	0,9994	0,9994
BDD-PTC	$0,0389 \pm 0,0004$	$0,078 \pm 0,001$	0,9999	0,9897

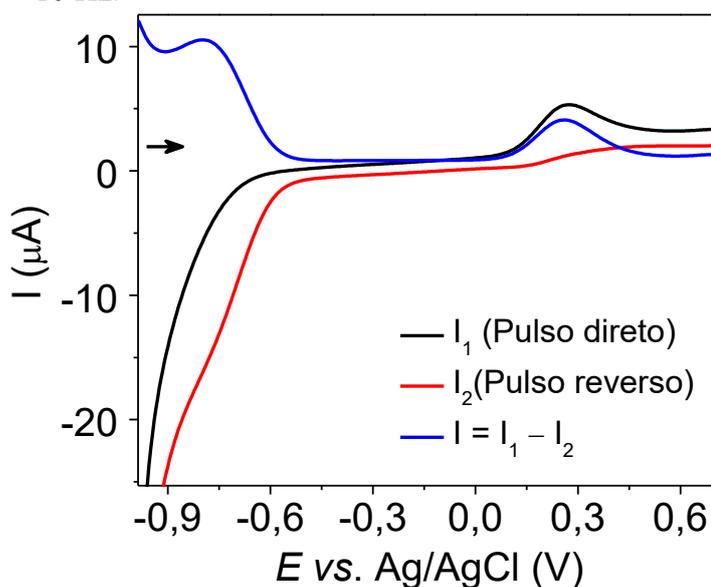
Fonte: Silva (2022).

Para elucidar a origem do primeiro pico observado nas varreduras anódicas por SWV, decidiu-se apresentar as correntes registradas no pulso direto (I_1) e pulso reverso (I_2) de potenciais aplicados durante a medida de SWV, conforme ilustrado na Figura 23. Verifica-se a ocorrência de um processo catódico durante a aplicação dos pulsos de potencial reversos, como esperado. Ao obter a corrente líquida ($I = I_1 - I_2$), que é o resultado apresentado nas medidas de SWV, constata-se a ocorrência de um pico durante a varredura anódica, mesmo sendo decorrente de um processo catódico. Como nas medidas de CV não há a aplicação de pulsos reversos, nenhum pico adicional é registrado durante a varredura anódica de potenciais a partir do potencial de $-1,0$ V.

A partir dos resultados obtidos, decidiu-se realizar a determinação do ACF com o eletrodo de BDD-PTC e explorando-se o pico anódico (pico 2), uma vez que este localizou-se próximo de $0,0$ V, o que pode ser interessante em termos de seletividade e, também, a sensibilidade analítica foi a mais elevada para este processo redox. Desta forma, nos estudos posteriores, a janela de potenciais poderia ser encurtada, por exemplo, para a faixa de $-0,3$ V a $+0,6$ V. Todavia, interessante, nenhum pico anódico foi notado quando da varredura de potenciais nesta faixa limitada de potenciais. Notou-se, em repetições posteriores, que o

processo anódico selecionado era dependente da prévia redução do analito sendo, portanto, constatado apenas quando o potencial era varrido a partir de $-1,0$ V, visto que, neste caso, como explicado anteriormente, a programação de potenciais da SWV permitia a direta redução do analito. Para investigar esta aparente dependência entre processos redox, novos ensaios de CV e SWV foram conduzidos, como apresentado a seguir.

Figura 23. Voltamogramas de onda quadrada obtidos em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5) na presença de ACF na concentração de $2,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com eletrodo de BDD-PTC, com apresentação dos voltamogramas com corrente direta e reversa. Parâmetros da SWV: $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $f = 10 \text{ Hz}$.

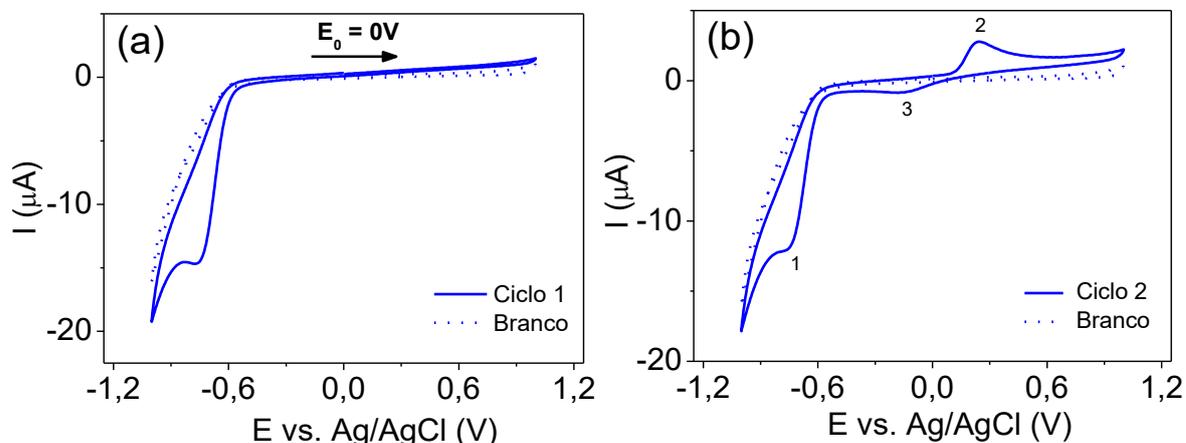


Fonte: Silva (2022).

5.3.2. Comportamento redox do ACF em diferentes janelas de potenciais

Para investigar a dependência entre processos redox do ACF preliminarmente observada pelos ensaios de SWV, novas medidas experimentais foram realizadas por CV e SWV. Na Figura 24 são apresentados os voltamogramas cíclicos coletados para o AFC na concentração de $1,26 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ na janela de potenciais de $-1,0$ V a $+1,0$ V com potencial de partida igual a $0,0$ V e sentido inicial de varredura anódico. Sob tais condições, observa-se que no primeiro ciclo de potenciais não houve o surgimento do pico anódico e nem do pico catódico próximo a $0,0$ V, no entanto, verificou-se a redução do analito na região mais negativa de potenciais. Iniciando-se o segundo ciclo de varredura, por outro lado, o pico anódico foi verificado, bem como o processo catódico em torno de $0,0$ V, sugerindo a formação de um par redox quase-reversível. Desta forma, ficou evidenciada que o ACF, sobre eletrodos de BDD, sofre apenas redução direta, sendo os demais processos de oxidação e redução atribuídos ao produto da primeira etapa de redução.

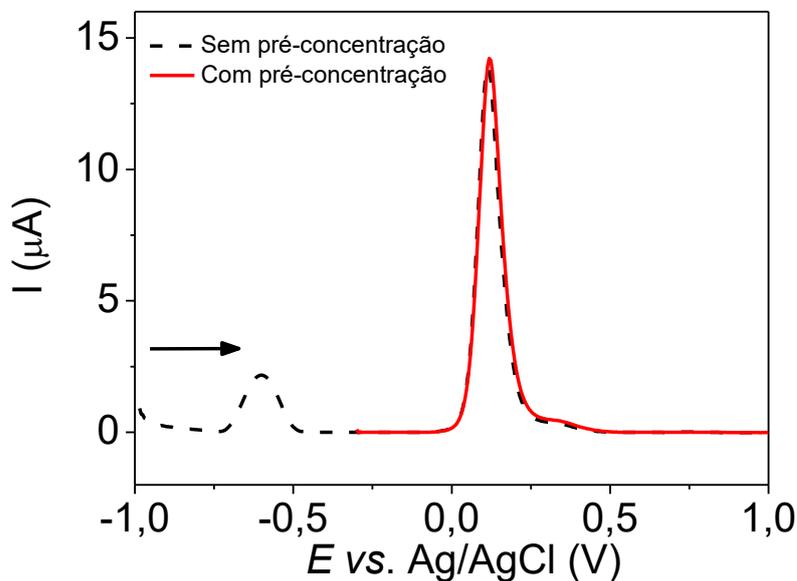
Figura 24. Voltamogramas cíclicos obtidos em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5) na ausência e presença de ACF com concentração de $1,26 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ usando BDD-PTC em velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} iniciando a varredura de potenciais em $E = 0,0 \text{ V}$ e no sentido anódico. Em (a) ciclo 1 e (b) ciclo 2 da varredura de potenciais.



Fonte: Silva (2022).

Diante dos resultados obtidos a respeito da resposta do ACF, decidiu-se continuar empregando-se o processo anódico. A partir desta conclusão, nos estudos posteriores, duas opções se fizeram presentes: continuar com as medidas de SWV na janela de $-1,0 \text{ V}$ a $+1,0 \text{ V}$, ou optar pela técnica de redissolução anódica com janela de varredura mais estreita. Neste último caso, uma etapa eletroquímica envolvendo a pré-acumulação do analito em potencial catódico suficiente para sua redução seria aplicada. Neste sentido, a Figura 25 apresenta os voltamogramas de SWV obtidos para o ACF sem pré-concentração catódica e janela de varredura entre $-1,0 \text{ V}$ e $+1,0 \text{ V}$, e com pré-concentração catódica (potencial de pré-concentração, $E_{\text{pcc}} = -0,7 \text{ V}$ e tempo de pré-concentração, $t_{\text{pcc}} = 40 \text{ s}$) e janela de varredura de $-0,3 \text{ V}$ a $+1,0 \text{ V}$. Pode-se perceber que a corrente de pico anódica no caso do ensaio com pré-acumulação catódica teve praticamente a mesma intensidade de quando a medida de SWV foi realizada na janela de potenciais ampla. Com isso, por conveniência, e considerando-se a possibilidade de elevação da sensibilidade analítica com uso da redissolução anódica sob condições ótimas, optou-se por realizar os demais ensaios voltamétricos considerando-se a etapa prévia de pré-acumulação catódica do analito.

Figura 25. Voltamogramas de onda quadrada obtidos em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5) na presença de ACF $1,26 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ sem pré-concentração e com pré-concentração do analito ($-0,7 \text{ V}$ por 40 s) usando o eletrodo BDD-PTC. Parâmetros da SWV: $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $f = 10 \text{ Hz}$.



Fonte: Silva (2022).

5.3.3. Estudo da velocidade de varredura de potencial

O estudo da velocidade de varredura de potencial em medidas de voltametria cíclica é uma maneira de identificar se o processo redox monitorado é controlado pelo transporte de massa das espécies para a superfície do eletrodo por difusão ou pela etapa de adsorção das moléculas do analito. Utilizando-se a voltametria cíclica, o estudo de velocidades de varredura de potencial foi conduzido variando-se este parâmetro de 10 a 300 mV s^{-1} , conforme mostrado na Figura 26 (a). Para avaliar se os processos do ACF eram controlados por difusão ou adsorção das espécies construiu-se um gráfico de corrente de pico (I_p) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) para os três picos (P_1 , P_2 e P_3). Na Figura 26 (b) são mostrados os gráficos de I_p vs. $v^{1/2}$ obtidos, sendo verificadas relações lineares em todos os casos. O comportamento linear entre I_p e $v^{1/2}$ é verificado no caso de processos redox controlados pelo transporte de massa difusional. Para confirmar esta constatação, os gráficos de logaritmo da corrente de pico ($\log I_p$) versus logaritmo da velocidade de varredura ($\log v$) também foram construídos, sendo os gráficos obtidos apresentados na Figura 26 (c). As equações de regressão linear para as curvas de $\log I_p$ vs. $\log v$ foram:

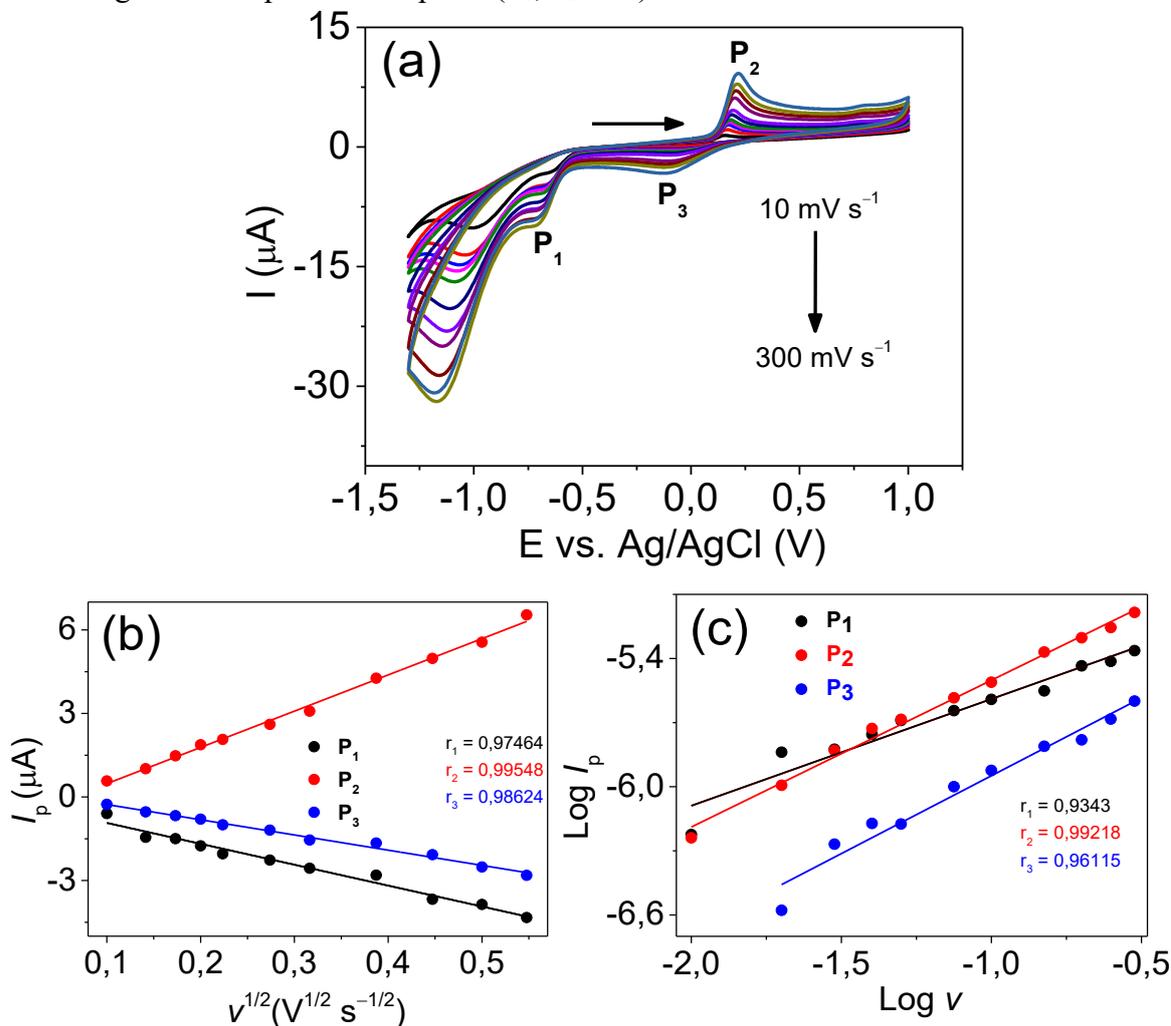
$$\text{Pico 1: } \log(-I_{pc}) = -5,01 + 0,499 \cdot \log v, r = 0,93403 \quad \text{Eq. 9}$$

$$\text{Pico 2: } \log(I_{pa}) = -4,81 + 0,687 \cdot \log v, r = 0,99218 \quad \text{Eq. 10}$$

$$\text{Pico 3: } \log(-I_{pc}) = -5,22 + 0,728 \cdot \log v, r = 0,96115 \quad \text{Eq. 11}$$

Verificou-se, portanto, que houve uma relação linear entre $\log I_p$ e $\log v$ para todos os picos, com um coeficiente angular da reta próximo a 0,5 [94] no caso do pico 1 (experimentalmente encontrou-se 0,499 para P_1), o qual é aguardado para processos controlados totalmente por difusão [94]. No caso dos picos 2 e 3, os valores obtidos experimentalmente para o coeficiente angular estiveram entre os valores teóricos de 0,5 no caso do controle difusional e 1,0, observado quando o processo redox é governado pela adsorção. Conseqüentemente, os processos relativos aos picos 2 e 3 tiveram influência da adsorção, o que está de acordo com a ideia destes picos serem decorrentes do produto de redução direta (pico 1) do analito, cujas moléculas permanecem adsorvidas e são detectadas durante a varredura subsequente de potenciais.

Figura 26. (a) Voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução de ACF $1,26 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ preparada em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,5$) para diferentes velocidades de varredura: 10 mV s^{-1} ; 20 mV s^{-1} ; 30 mV s^{-1} ; 40 mV s^{-1} ; 50 mV s^{-1} ; 75 mV s^{-1} ; 100 mV s^{-1} ; 150 mV s^{-1} ; 200 mV s^{-1} ; 250 mV s^{-1} ; 300 mV s^{-1} . (b) Gráficos de corrente I_{pa} e I_{pc} versus $v^{1/2}$ e (c) $\log I_p$ versus $\log v$ obtidos para os três picos (P_1 , P_2 e P_3).



5.3.4. Comportamento redox do ACF em diferentes pHs

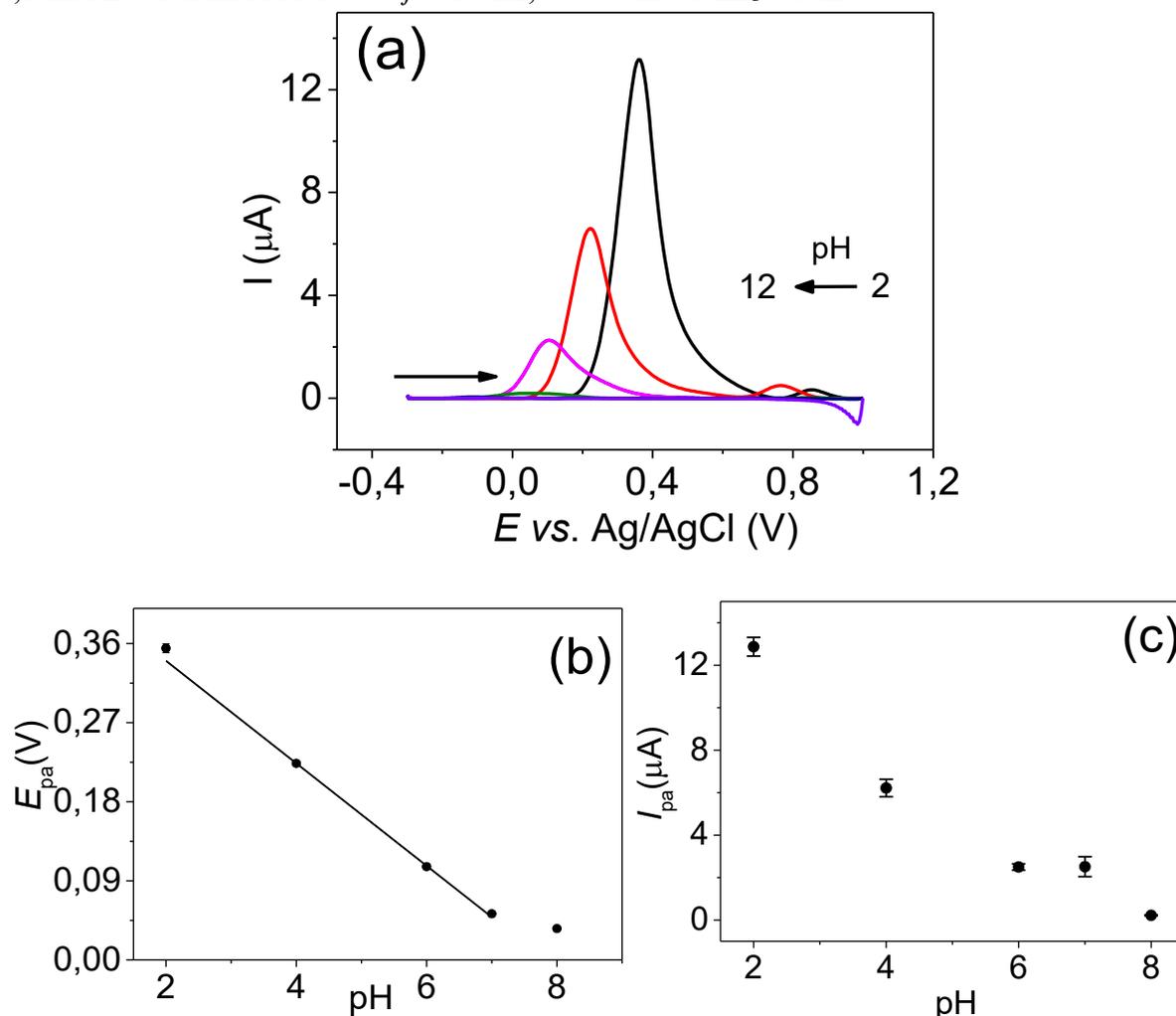
Nesta etapa foi avaliado o efeito do pH sobre os processos de oxi-redução do ACF sobre o eletrodo de BDD-PTC. O efeito do pH é um parâmetro importante tanto do ponto de vista analítico quanto eletroquímico, pois com ele determina-se a melhor condição de pH para obter um sinal analítico de mais alta intensidade e, também, com este estudo de pH é possível obter-se informações relevantes sobre o processo redox. Assim, para este estudo foram utilizadas soluções de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com valores de pH iguais a 2,0, 4,0, 6,0, 7,0, 8,0, 10 e 12, respectivamente. A concentração de ACF na célula foi mantida em $1,26 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Como pode ser observado pelos voltamogramas de onda quadrada apresentados na Figura 27

(a), a reação de oxidação do ACF dependeu da concentração hidrogeniônica do eletrólito suporte, sendo a maior magnitude do sinal analítico obtida no pH igual a 2,0, sendo que para as soluções com pH acima de 8,0 não houve surgimento do pico anódico. Dentro da faixa de pH na qual a molécula foi eletroativa, os potenciais de pico deslocaram-se para valores menos positivos com a elevação do pH, mostrando que prótons estão envolvidos na reação redox. Analisando-se o gráfico de E_p vs. pH da Figura 27 (b), percebeu-se que esta relação entre o E_p e o pH obedeceu a uma relação linear entre pH 2,0 a 7,0, de acordo com a seguinte equação de regressão linear:

$$E_{pa} = 0,45 - 0,057(\text{V pH}^{-1}) \text{ pH}, r = 0,9826 \quad \text{Eq. 11}$$

O valor do coeficiente angular obtido para a curva E_p vs. pH foi de $(-0,057 \text{ V pH}^{-1})$ foi próximo ao coeficiente angular Nernstiano teórico $(-0,0596 \text{ V pH}^{-1})$, típico para um processo redox envolvendo o mesmo número de prótons e elétrons. Em relação à corrente de pico, esta foi mais intensa no pH 2,0, sugerindo que o meio ácido favorece a obtenção de sinais analíticos mais intensos no caso do ACF.

Figura 27. (a) Voltamogramas de onda quadrada obtidos empregando-se o BDD-PTC em diferentes pHs: 2,0 (—); 4,0 (—); 6,0 (—); 7,0 (—); 8,0 (—); 10 (—) e 12 (—) em solução de ACF $1,26 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. (b) Gráfico de E_{pa} vs. pH e (c) de I_{pa} vs. pH. Eletrólito suporte: tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Parâmetros SWV: $f = 10 \text{ Hz}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$.



Fonte: Silva (2022).

O mesmo estudo de pH foi conduzido por voltametria cíclica, para avaliar o efeito deste parâmetro sobre os demais processos redox do ACF. Os voltamogramas cíclicos obtidos nos diferentes pHs podem ser observados nas Figuras 28 (a)-(h). Fazendo-se uma análise agora para os três picos voltamétricos (P_1 , P_2 e P_3), percebeu-se que à medida que o pH foi aumentado, os valores dos potenciais de pico foram deslocados negativamente para todos os picos. No caso dos picos anódico e catódico P_2 e P_3 do par redox, estes foram desaparecendo à medida que o eletrólito se tornou mais básico. Analisando-se os picos separadamente conforme indicado na Figura 29, pode-se observar que para o P_1 , o potencial de pico catódico (E_c) apresentou uma

dependência com o pH, sendo verificada uma relação linear entre pH 4,0 e 8,0 (Figura 29 (a)), conforme a equação de regressão linear 12:

$$E_{pc}(V) = -0,3704 - 0,0524 (V \text{ pH}^{-1}) \text{ pH}, r = 0,9658 \quad \text{Eq. 12}$$

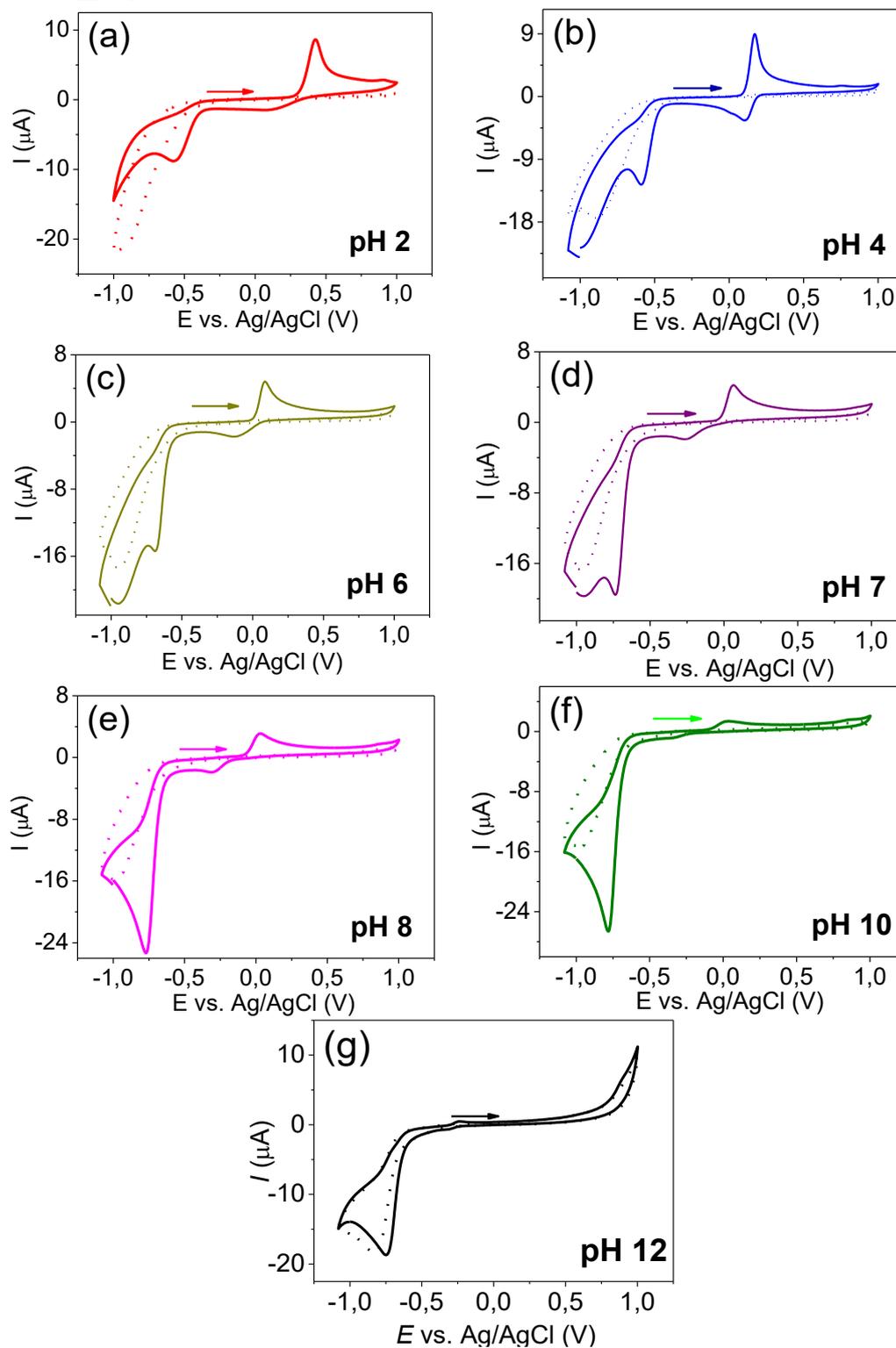
O valor do coeficiente angular foi próximo ao coeficiente angular Nernstiano teórico ($-0,0596 \text{ V pH}^{-1}$), indicando que o processo redox envolveu o mesmo número de prótons e elétrons [94].

No caso dos picos 2 (P_2) e 3 (P_3), o potencial de pico anódico variou linearmente entre pHs 2,0 e 8,0 (Figuras 29 (c) e (e)), de acordo com as equações 13 e 14, sendo os valores do coeficiente angular obtidos para as curvas E_p vs. pH iguais a $-0,056 \text{ V pH}^{-1}$ para P_2 e $-0,067 \text{ V pH}^{-1}$ para P_3 , respectivamente, sendo ambos, novamente, próximos ao coeficiente angular Nernstiano teórico ($-0,0596 \text{ V pH}^{-1}$) [94], para um processo redox envolvendo o mesmo número de prótons e elétrons, indicando concordância com resultado anterior obtido por SWV.

$$E_{pa}(V) = +0,48 - 0,056 (V \text{ pH}^{-1}) \text{ pH}, r = 0,9997 \quad \text{Eq. 13}$$

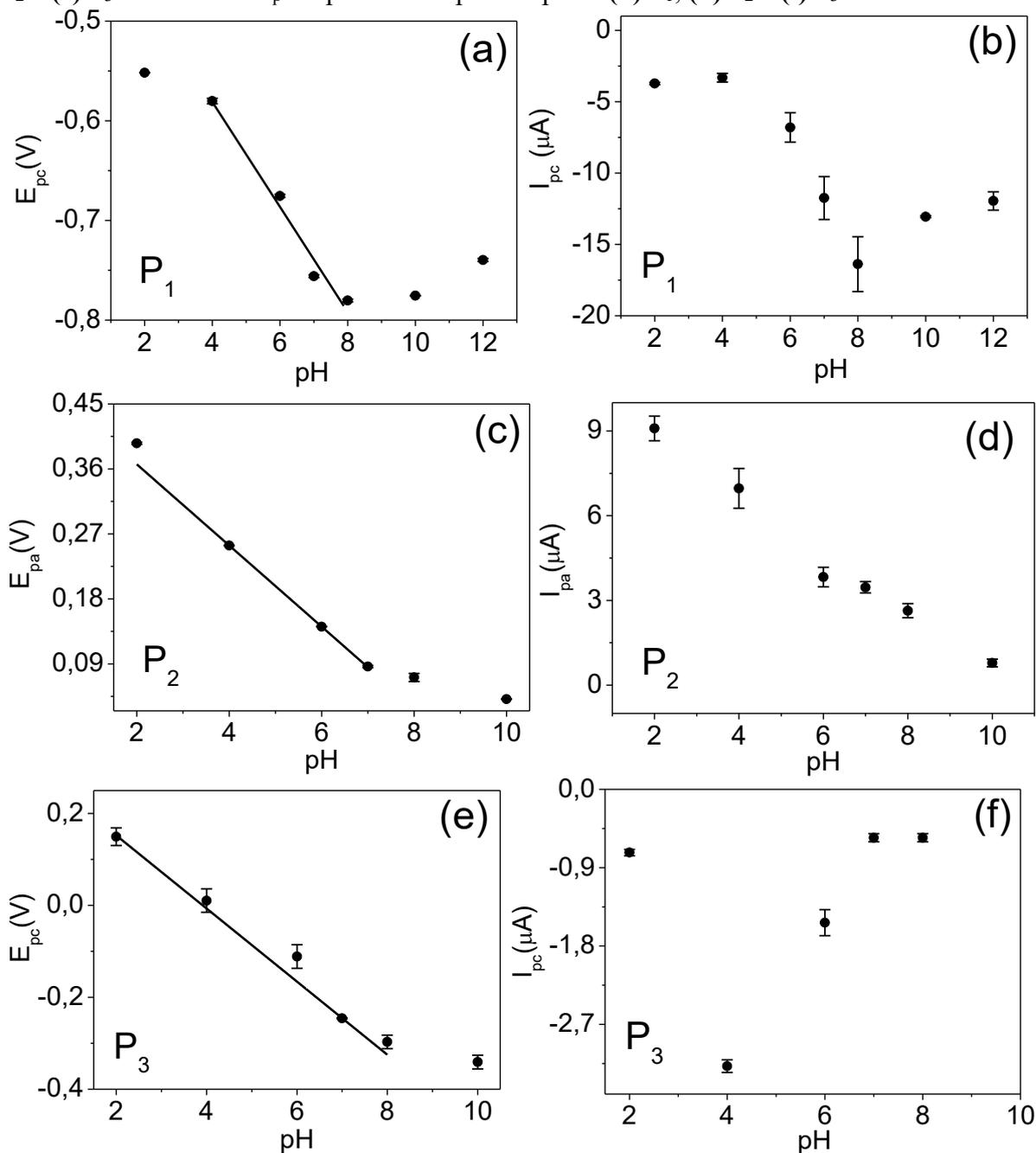
$$E_{pc}(V) = -0,311 - 0,067 (V \text{ pH}^{-1}) \text{ pH}, r = 0,9793 \quad \text{Eq. 14}$$

Figura 28. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes pHs na ausência (...) branco e presença de (—) ACF $1,26 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$: (a) pH = 2,0; (b) pH = 4,0; (c) pH = 6,0 (d) pH = 7,0; (e) pH = 8,0; (f) pH = 10 e (g) pH = 12 contendo ACF. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Silva (2022).

Figura 29. Gráficos representando as relações entre E_p vs. pH obtidos para os picos (a) P_1 , (c) P_2 e (e) P_3 . Gráficos de I_p vs. pH obtidos para os picos (b) P_1 , (d) P_2 e (f) P_3 .



Fonte: Silva (2022).

5.3.5. Proposta de mecanismo redox para o ACF

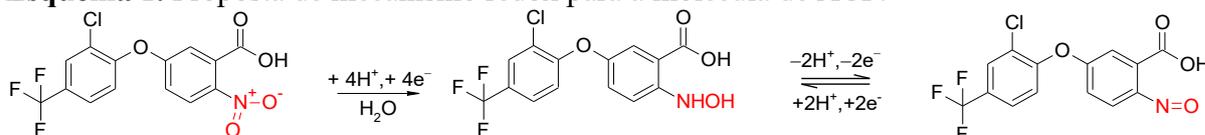
Em termos de mecanismo redox para o ACF, que faz parte do grupo de herbicidas difenóis, não há quase nenhum mecanismo eletroquímico de redução/oxidação reportado na literatura [95]. Entretanto, considerando-se os resultados obtidos anteriormente, e outras

moléculas similares ao ACF em termos da presença de certos grupos funcionais [96,97], foi possível apresentar um mecanismo redox para o analito, com o propósito de explicar o perfil voltamétrico discutido na seção 5.3.2. Neste sentido, o pico catódico P₁ (−0,735 V vs. Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L^{−1})) decorreu da redução direta e irreversível das moléculas do analito correspondendo ao grupo nitro do ACF (R-ArNO₂). Ao inverter a direção da varredura nenhum processo oxidativo é observado correspondente a este pico catódico, o que é um indicativo da irreversibilidade da redução deste grupo. O pico anódico P₂ observado em +0,241V vs. Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L^{−1}), e o subsequente pico catódico P₃ formam um par de picos de um processo quase-reversível com separação pico-a-pico de 132,0 mV. Este par de picos foi associado ao produto da primeira redução, formando o par redox R-ArNHOH/R-ARNO. Nas Equações 16 e 17 são apresentadas as prováveis reações redox envolvidas no mecanismo de oxirredução do ACF.



Levando isso em consideração pode-se supor que as respostas voltamétricas que foram observadas para o ACF sobre o eletrodo de BDD-PTC é devido à redução do grupo nitro, conforme mais bem esquematizado pelas equações químicas baseadas em estruturas moleculares do Esquema 1 consistente com os resultados acima apresentados.

Esquema 1. Proposta de mecanismo redox para a molécula de ACF.



Fonte: Silva (2022).

5.4. Otimização das técnicas DPAdASV e SWAdASV

A determinação voltamétrica do ACF foi realizada utilizando SWAdASV e DPAdASV. Desta forma, a otimização para obtenção dos parâmetros técnicos que geram a melhor resposta das respectivas técnicas voltamétricas foi realizada, fixando-se na etapa de pré-concentração um potencial de −0,7 V e tempo de 40s para que garantisse a redução da molécula do analito conforme discutido anteriormente. Geralmente, a otimização dos parâmetros técnicos nas análises voltamétricas é conduzida avaliando um fator por vez, entretanto, estas estratégias de

otimização podem demandar maior consumo de reagentes, tempos de análise mais elevados e, especialmente, não refletem as possíveis interações entre os fatores [98,99]. Levando isso em conta, os ensaios de otimização para a determinação de ACF foram realizados utilizando o desenho experimental em parcela subdividida para as duas técnicas. Os estudos foram conduzidos para uma concentração de ACF de $1,26 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Para este trabalho foram escolhidos 4 fatores que afetam potencialmente a resposta do sensor, tanto para a SWAdASV quanto para a DPAdASV, cada fator sendo avaliado em dois níveis, baixo (-) e alto (+), em duplicata no ponto central para obtenção do erro experimental. No Apêndice, Tabelas A1 e A2, são apresentadas as matrizes de planejamento e resultados obtidos em cada condição experimental para SWAdASV e DPAdASV. A análise de variância foi aplicada aos resultados obtidos para avaliar quais fatores não apresentam diferença significativa podendo assim optar pelos níveis dos fatores que resultem em um melhor desempenho do sensor eletroquímico. Todas as medidas foram realizadas em triplicata e os resultados computados foram as correntes de pico média.

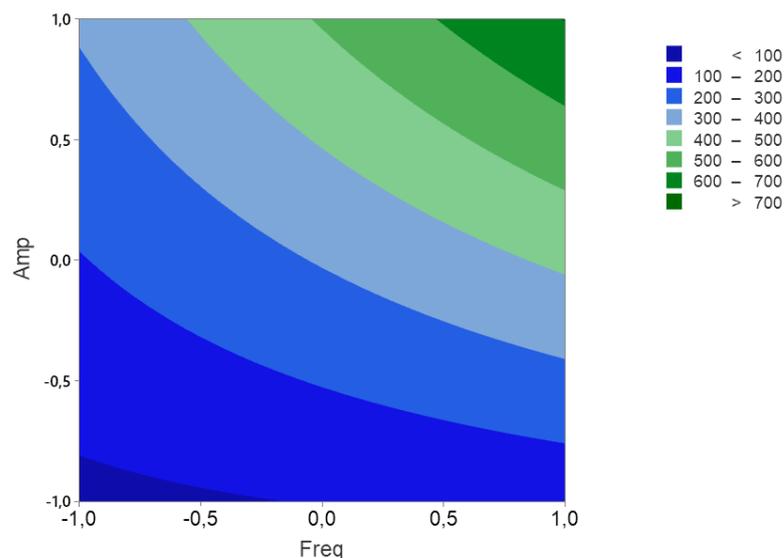
O principal objetivo desta análise foi maximizar as respostas de corrente de pico para a oxidação do ACF. A fim de verificar se os níveis utilizados para os efeitos principais foram ou não significativos, selecionou-se o nível de 5% de significância.

Para saber se houve ou não diferença significativa fez-se a Análise de Variância confeccionando assim as tabelas ANOVA [100]. Considerando-se que existe diferença significativa para valores de *p value* menores que 0,05.

Para as análises SWAdASV apenas os parâmetros amplitude (Amp), frequência (Freq) e a interação amplitude com frequência foram significativos. Na Figura 30 é apresentado o gráfico de contorno explicitando as duas variáveis independentes amplitude e frequência. Analisando o referido gráfico é possível perceber que houve um aumento de sinal de corrente de pico (variável resposta), quanto maior as variáveis independentes, tendo seu maior valor nos níveis de amplitude = 80 mV e frequência = 80 Hz. No caso dos outros parâmetros citados na Tabela 6, composição de eletrólito suporte e incremento, as mudanças de níveis não apresentaram efeitos significativos. Um modelo ajustado foi proposto excluindo parâmetros não significativos conforme mostrado na equação 18:

$$I_{pa} = 306,4 + 110,6 \text{ Freq} + 201,9 \text{ Amp} + 83,7 \text{ Freq} \times \text{Amp} \quad \text{Eq. 18}$$

Figura 30. Gráfico de contorno entre os parâmetros amplitude e frequência para SWAdASV.

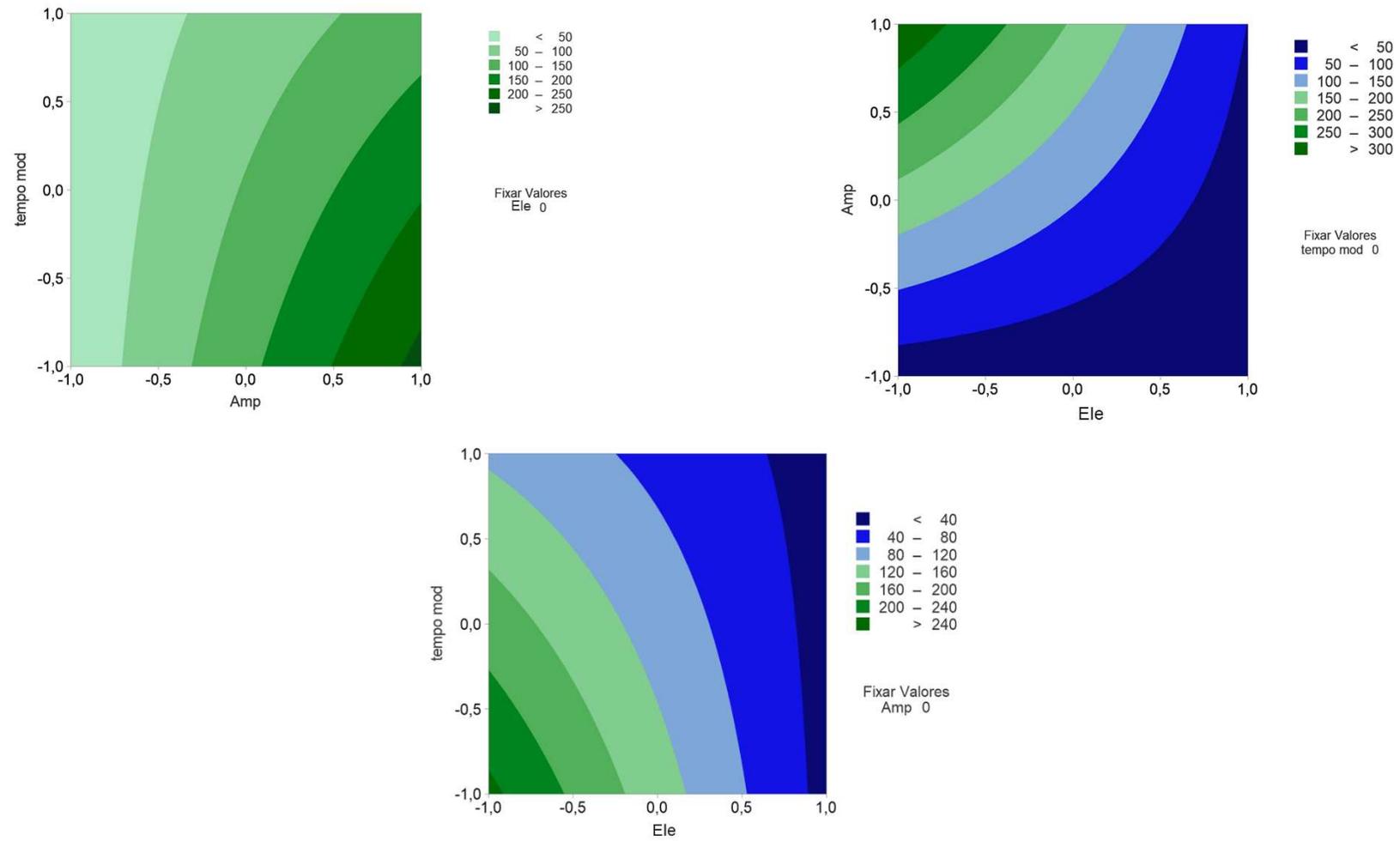


Fonte: Silva (2022).

Já para a DPAdASV, os parâmetros eletrólito suporte (Eletr), amplitude (Amp) e o tempo de modulação (tempo mod) foram significativos, inclusive as interações até terceiro grau. Ao observar a influência no sinal percebeu-se que houve uma melhor intensidade do sinal analítico e uma boa definição quando foram aplicados os níveis: máximo de amplitude, mínimo em tempo de modulação e eletrólito suporte (amplitude = 80 Hz, tempo de modulação = 10 ms e eletrólito suporte = tampão acetato), conforme mostrado pelos gráficos de contorno da Figura 31. Após aplicada a ANOVA, um modelo de regressão foi proposto para tentar explicar a resposta com o conjunto de dados disponível, ressaltando sempre que os termos não significativos foram excluídos da equação, sendo a equação 19 a que melhor descreveu o resultado em função dos dados e com o menor número de termos possíveis:

$$I_{pa} = 103,87 - 77,79 \text{ Eletr} + 91,27 \text{ Amp} - 34,96 \text{ tempo mod} - 68,23 \text{ Eletr} \times \text{Amp} + 33,12 \text{ Elet} \times \text{tempo mod} - 34,41 \text{ Amp} \times \text{tempo mod} + 33,05 \text{ Eletr} \times \text{Amp} \times \text{tempo mod} \text{ Eq. 19}$$

Figura 31. Gráfico de contorno entre os parâmetros, **(a)** tempo de modulação e amplitude, **(b)** amplitude e eletrólito e **(c)** tempo de modulação e eletrólito para DPAdASV.



Fonte: Silva (2022).

5.5. Curvas de calibração

Após a otimização das técnicas DPAdASV e SWAdASV e escolhendo os melhores parâmetros para cada técnica, construiu-se curvas de calibração analítica para ACF para cada técnica. Na Figura 32 (a) são mostrados os voltamogramas obtidos para a técnica SWAdASV, em diferentes concentrações de ACF em solução de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,0). As diferentes concentrações de ACF foram obtidas na célula eletroquímica contendo um volume inicial de 30 mL do eletrólito suporte sendo, em seguida, adicionadas alíquotas de uma solução estoque de ACF. A curva de calibração obtida para ACF (Figura 32 (b)) foi linear de $9,45 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,29 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, obedecendo à seguinte equação de regressão linear:

$$I_p (\mu\text{A}) = 0,3034 \mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1} c(\text{ACF}) (\mu\text{mol L}^{-1}) + 0,00914 \mu\text{A} \quad (r = 0,998) \quad \text{Eq. 20}$$

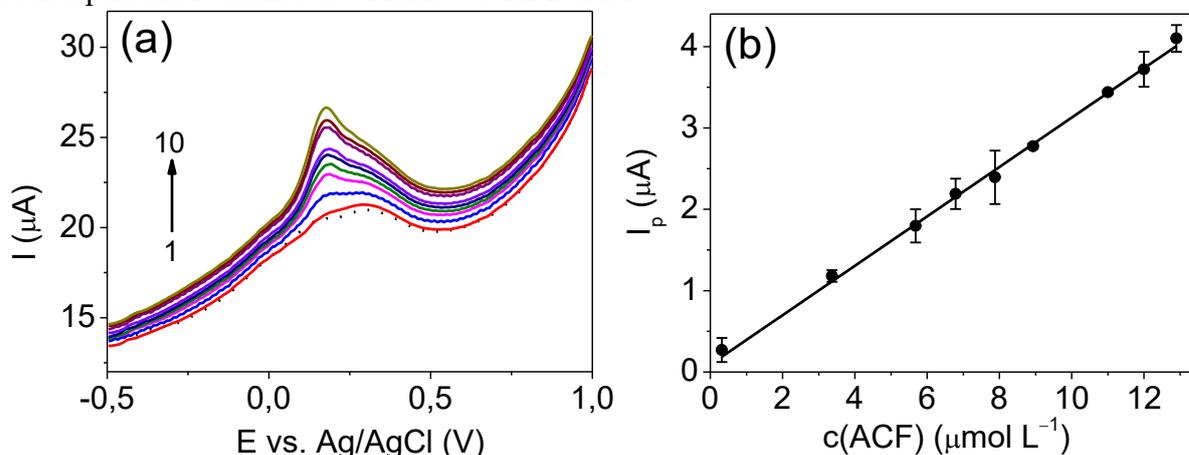
Portanto, uma sensibilidade analítica de $0,3034 \mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$ foi obtida. Utilizando-se esta sensibilidade analítica os valores de LOD e LOQ foram estimados em $0,019 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $0,06 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente.

A técnica DPAdASV apresentou curva de calibração com dependência dada pela Equação 21, na mesma faixa linear de concentrações da SWAdASV.

$$I_p (\mu\text{A}) = 0,0485 \mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1} c(\text{ACF}) (\mu\text{mol L}^{-1}) - 0,0267 \mu\text{A} \quad (r = 0,918) \quad \text{Eq. 21}$$

Os valores de LOD e LOQ obtidos pela técnica de DPAdASV foram de $0,091 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $0,03 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente.

Figura 32. (a) Voltamogramas de onda quadrada obtidos em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,0) na presença de ACF em diferentes concentrações: (1) $0,0$; (2) $9,45 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; (3) $3,37 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (4) $5,68 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (5) $6,79 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (6) $7,88 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (7) $8,93 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (8) $1,10 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; (9) $1,20 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e (10) $1,29 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ usando. Parâmetros da SWAdSAV: $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $a = 80 \text{ mV}$ e $f = 80 \text{ Hz}$. (b) Curva de calibração obtida para ACF usando SWAdSAV e BDD-PTC.



Fonte: Silva (2023).

Fazendo uma comparação dos parâmetros analíticos obtidos pelas duas técnicas voltamétricas, percebeu-se que a SWAdSAV apresentou uma melhor sensibilidade, coeficiente de correlação (r) e menor tempo de análise (leitura mais rápida devido à maior velocidade de varredura de potenciais). Sendo assim, nos estudos analíticos posteriores para avaliação da exatidão e precisão foi escolhida a técnica de SWAdSAV.

Até o presente momento não se tem um valor máximo de resíduo de ACF tanto para efluentes quanto água potável na legislação brasileira. No entanto, o ACF apresenta um certo grau de toxicidade para organismos aquáticos com valores de concentração entre 17 mg L^{-1} a 61 mg L^{-1} [31–33]. Portanto, o procedimento desenvolvido apresenta parâmetros analíticos satisfatórios para detectar e quantificar ACF em amostras de água, visto que fazendo-se as devidas conversões, os valores de LOD e LOQ obtidos foram de $0,687 \text{ µg L}^{-1}$ e $21,7 \text{ µg L}^{-1}$.

Para fins comparativos com trabalhos prévios da literatura, na Tabela 7 foram listados alguns trabalhos mostrando o desempenho analítico de variadas técnicas analíticas para a determinação de ACF em diferentes matrizes de amostra. Pode-se perceber que os valores obtidos pelo procedimento eletroanalítico proposto foram satisfatórios, com os valores de LOD e LOQ sendo, inclusive, menores que aqueles reportados por alguns dos estudos mostrados na tabela, cabendo-se destacar a relativa simplicidade operacional do procedimento eletroanalítico e reduzido consumo de reagentes.

Tabela 7. Comparação entre vários métodos analíticos propostos para a detecção do ACF.

Técnica	Faixa linear (mg L⁻¹)	Limite de detecção (mg L⁻¹)	Limite de quantificação (mg L⁻¹)	Amostra analisada	Ref.
HPLC– MS/MS ^a	---	0,000072 mg kg ⁻¹	0,01 mg kg ⁻¹	Amendoim e palhas	[101]
SWV ^b	0,018 – 407,4	0,0090	9,57	Amostras de urina	[102]
CE–MS ^c	----	0,01 mg kg ⁻¹	0,05 mg kg ⁻¹	Frutas	[103]
(SPME)/ CE–MS ^d	0,01 – 1,00	0,003	0,01	Frutas	[104]
SWAdASV	0,34 – 4,7	0,0069	0,022	Água	Este trabalho.

^aHPLC-MS/MS: cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massa com ionização por eletro spray;

^bSWV: voltametria de onda quadrada;

^cCE-MS: eletroforese capilar-espectrometria de massa;

^dSPME/CE-MS^d: eletroforese capilar-espectrometria de massa com uso de microextração em fase sólida.

Fonte: Silva (2023).

5.6. Estudos de repetibilidade

Foram estudadas as repetibilidades intra-dia e inter-dias para a técnica de SWAdASV. Sendo assim, a repetibilidade intra-dia foi determinada por meio de medições sucessivas ($n = 15$) realizadas para soluções de ACF em dois níveis de concentração: $2,18 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $5,68 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Os valores de desvio-padrão relativo (do inglês “Relative Standard Deviation”, RSD) determinados foram iguais a 3,18% e 2,2%, respectivamente. No caso da repetibilidade inter-dias, os sinais de corrente de pico anódica foram coletados em três dias diferentes de trabalho ($n = 3$), sendo verificados RSDs de 3,12% para o primeiro nível e 2,36% para o segundo nível de concentração. Na Tabela 8 encontram-se os valores de RSD tanto para a repetibilidade intra-dia quanto inter-dias, podendo-se concluir que a precisão do método voltamétrico proposto foi satisfatória, com RSDs menores que 5%.

Tabela 8. Valores de desvio padrão relativo (RSD) obtidos para os estudos de repetibilidade.

Repetibilidade	c(ACF) (mol L ⁻¹)		RSD (%)
	Adicionado	Encontrado	
Intra-dia (n = 15)	2,18 × 10 ⁻⁶	3,18	
	5,68 × 10 ⁻⁶	2,22	
Inter-dias (n = 3)	2,18 × 10 ⁻⁶	3,12	
	5,68 × 10 ⁻⁶	2,36	

Fonte: Silva (2023).

5.7. Aplicação em amostras de água

Para avaliar a possível aplicabilidade do procedimento proposto, duas amostras de água foram analisadas: água de torneira coletada no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa, e outra amostra de água de rio, coletada no Rio do Carmo no município de Mariana à 10 Km a jusante da cidade de Mariana (MG). As amostras foram enriquecidas com o eletrólito suporte (tampão acetato 0,1 mol L⁻¹, pH 4,0). No caso da amostra de rio, esta foi filtrada em membrana de acetato de celulose com porosidade de 0,45 µm e armazenada no refrigerador. Ambas as amostras foram fortificadas com dois níveis de concentração de ACF: 3,37 × 10⁻⁶ mol L⁻¹ e 7,88 × 10⁻⁶ mol L⁻¹. As porcentagens de recuperação obtidas pela comparação das concentrações de ACF obtidas experimentalmente com os valores teóricos encontram-se na Tabela 9. Uma recuperação ideal seria a porcentagem de 100%. Assim os resultados da Tabela 9 indicam que o procedimento foi capaz de prover boas porcentagens de recuperação, pois todos os valores ficaram na faixa de 92,6 a 112,8%. Estes valores podem ser considerados aceitáveis, pois estão dentro da faixa permitida de 70 a 125% [105–107].

Tabela 9. Resultados de recuperação obtidos na análise amostras de torneira (1) e água de rio (2) fortificadas com ACF

Amostra	c(ACF) (µmol L ⁻¹)		Recuperação* (%)
	Adicionado	Encontrado	
1	3,37	3,8 ± 0,1	112,8
	7,88	7,3 ± 0,2	92,6
2	3,37	3,6 ± 0,5	106,8
	7,88	7,9 ± 0,4	100,3

*Porcentagem de recuperação = $(c(\text{ACF})_{\text{Encontrado}} / c(\text{ACF})_{\text{Adicionado}}) \times 100\%$.

Fonte: Silva (2023).

6. CONCLUSÕES

Analisando-se os resultados obtidos neste trabalho, foi possível selecionar algumas considerações do eletrodo BDD, e sua aplicação no desenvolvimento de um procedimento eletroanalítico para determinação do herbicida acifluorfen (ACF) em amostras de água. O PTC realizado na superfície do BDD, proporcionou uma melhor atividade eletroquímica do analito, possibilitando adquirir uma melhor condição analítica do procedimento desenvolvido como por exemplo, LOD, diminuição do potencial de trabalho e sensibilidade.

O ACF apresentou picos de redução e oxidação, e pelo estudo de pH do eletrólito suporte conseguiu-se obter um sinal analítico de mais alta intensidade e foi possível obter informações relevantes sobre o processo redox do analito e, conseqüentemente, propor um mecanismo redox para o ACF.

A determinação voltamétrica do ACF foi testada utilizando DPAdASV e SWAdASV. A otimização das condições experimentais de ambas as técnicas foi realizada para amplificar a resposta voltamétrica do analito. Esta otimização foi conduzida utilizando otimização multivariada com objetivo de observar possíveis interações entre os fatores que influenciam o sinal analítico. Após a otimização das técnicas DPAdASV e SWAdASV, e escolhendo os melhores parâmetros para cada técnica, construiu-se curvas de calibração para ACF para cada técnica, sendo a curva obtida para a técnica de SWAdASV linear na faixa de $0,945 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $12,9 \mu\text{mol L}^{-1}$, com sensibilidade de $0,3034 \mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$. Já para DPAdASV na mesma faixa linear, obteve-se uma menor sensibilidade ($0,048 \mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$), menor frequência analítica e menores sinal analítico, portanto, para os estudos de repetibilidade e análise das amostras de água escolheu-se a SWAdASV.

O procedimento eletroanalítico apresentou adequada precisão como mostrado pelos estudos de repetibilidade intra-dia e inter-dias. A exatidão foi satisfatória pela análise de amostras de água fortificadas. Os resultados obtidos foram considerados aceitáveis, mesmo que na legislação brasileira não apresente até o momento um valor máximo de resíduo (LMR) para o agroquímico determinado tanto em água potável quanto para efluentes. Todavia, o ACF apresenta certo grau de toxicidade para organismos aquáticos dentro da faixa de concentração do procedimento desenvolvido.

Portanto, o procedimento analítico desenvolvido neste trabalho de mestrado apresentou condições analíticas bastantes satisfatórias para a detecção e quantificação do herbicida ACF em amostras de água. Além do que, apresentou vantagem de não haver necessidade de preparação muito elaborada da amostra, apenas filtração da água do Rio Mariana, por exemplo.

Por fim, deve-se destacar a maior simplicidade e rapidez do procedimento voltamétrico estabelecido, decorrente, em grande medida, da aplicação do eletrodo de diamante dopado com boro.

7. REFERÊNCIAS

- [1] ONU - **Organização das Nações Unidas**. Declaração Universal dos Direitos Humanos da ONU. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/populacao-mundial-deve-chegar-a-97-bilhoes-de-pessoas-em-2050-diz-relatorio-da-onu/> Acesso em 16 março de 2021.
- [2] G.M.W. Lengai, J.W. Muthomi, E.R. Mbega, Phytochemical activity and role of botanical pesticides in pest management for sustainable agricultural crop production, **Sci Afr.** **7** (2020) e00239. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2019.e00239>.
- [3] K. Clovis, D.O. Saath, L. Fachinello, Crescimento da Demanda Mundial de Alimentos e Restrições do Fator Terra no Brasil 1, (2015).
- [4] IBAMA – Roteiro Metodológico de Planejamento: Parque Nacional, Reserva Biológica e Estação Ecológica. Brasília, 2002.
- [5] IBAMA, **Manual para requerimento de avaliação ambiental**: 2009. Disponível em: <http://ibama.gov.br/sophia/cnia/livros/ManualparaRequerimentodeAvaliacaoAmbiental.pdf>.> Acesso em 14 de março de 2021.
- [6] IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Relatório de comercialização de agrotóxicos**, disponível em: <https://www.ibama.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=594&Itemid=54> Acesso em 18 de abril de 2021.
- [7] H.R.W “Você não quer mais respirar veneno”: **A. falhas Do, B. na proteção de comunidades rurais expostas à dispersão de Agrotóxicos**. Disponível em: <https://www.epsjv.fiocruz.br/sites/default/files/dicionario_agroecologia_nov.pdf>. Acesso em 08 de maio de 2021.
- [8] A.F. Garcia, M.D.C. Rollemberg, Determinação voltamétrica do herbicida glifosato em águas naturais utilizando eletrodo de cobre, **Quim Nova.** **30** (2007) 1592–1596 disponível em: <<https://doi.org/10.1590/s0100-40422007000700018>>.
- [9] P.B. de O. Claro, D.P. Claro, R. Amâncio, Conceito sustentabilidade nas organizações, *Revista de Administração - RAUSP.* **43** (2008) 289–300.
- [10] P.F.P. Barbosa, E.G. Vieira, L.R. Cumba, L.L. Paim, A.P.R. Nakamura, R.D.A. Andrade, D.R. do Carmo, Voltammetric techniques for pesticides and herbicides detection- an overview, *Int J Electrochem Sci.* **14** (2019) 3418–3433. Disponível em: <<https://doi.org/10.20964/2019.04.60>>.
- [11] W.F. Pacheco, F.S. Semaan, V.G.K. de Almeida, A.G.S.L. Ritta, R.Q. Aucélio, Voltammetry: A brief review about concepts, **Revista Virtual de Química.** **5** (2013) 516–537. Disponível em: <<https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130040>>.
- [12] E.O. Jorge, M.M.M. Neto, M.M. Rocha, A mercury-free electrochemical sensor for the determination of thallium(I) based on the rotating-disc bismuth film electrode, **Talanta.** **72** (2007) 1392–1399. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.01.047>>.

- [13] J.V.F. Cordellini, I.L. Belmonte, T.P. Costa, D.E.D. Siqueira, J.C. Cequinel, L.C.P. Rodrigo, S. Paz, Intoxicações Agudas Por Agrotóxicos - Atendimento Inicial Do Paciente Intoxicado, **Pavespea**. (2018) 66–83.
- [14] D.A. BELLUCK, S.L. BEJAMIN, T. DAWSON, Pesticide transformation products: fate and significance in the **enviroment.**, 1991.
- [15] P. Kalkura, P.R. B, S.K. N, Surya, Ms. Ramyashree, Pest control management system using organic pesticides, **Global Transitions Proceedings**. 2 (2021) 175–180. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.gltp.2021.08.058>>.
- [16] Organização Mundial da Saúde, Programa Internacional de Segurança Química: **Substâncias químicas perigosas à saúde e ao ambiente**, 2000.
- [17] C. Lackmann, M. Velki, D. Bjedov, S. Ečimović, T.B. Seiler, H. Hollert, Commercial preparations of pesticides exert higher toxicity and cause changes at subcellular level in earthworm *Eisenia andrei*, **Environ Sci Eur**. 33 (2021). Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/s12302-021-00455-5>>.
- [18] S. Sarker, M.A. Akbor, A. Nahar, M. Hasan, A.R.M.T. Islam, M.A.B. Siddique, Level of pesticides contamination in the major river systems: A review on South Asian countries perspective, *Heliyon*. 7 (2021) e07270. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07270>>.
- [19] F. Peres, B. Rozemberg, **É VENENO OU É REMÉDIO? Os desafios da comunicação rural sobre agrotóxicos**, 2003.
- [20] BRASIL. Coordenação de Estudos Legislativos – **CEDI. LEI Nº 7.802, DE 11 DE JULHO DE 1989**. Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/17802.htm> Acessado em: 18 de agosto de 2021.
- [21] C.R.A. MENDES, C.E.P. MENDES, F.S.E. SANTOS, K.S.S. LUIZ, L.P. SANTANA, Agrotóxicos: principais classificações utilizadas na agricultura brasileira - uma revisão de literatura, **Revista Maestria**. 17 (2019) 95–107.
- [22] J. Medeiros, R. Acayaba, C. Montagner, a Química Na Avaliação Do Impacto À Saúde Humana Diante Da Exposição Aos Pesticidas, *Quim Nova*. 44 (2021) 584–598. Disponível em: <<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170699>>.
- [23] M.F. BRAIBANTE, J.A. ZAPPE, A Química dos Agrotóxicos, *Quim Nova*. 34 (2012) 10–15.
- [24] ANVISA, Guia Para Elaboração De Rótulo E Bula De Agrotóxicos, Afins E Preservativos De Madeira, **GUIA Nº 12** (2019) 47.
- [25] O.P. de Amarante Junior, T.C.R. dos Santos, N.M. Brito, M.L. Ribeiro, Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação, *Quim Nova*. 25 (2002) 589–593. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/s0100-40422002000400014>>.

- [26] J. Wang, Y. Teng, Y. Zhai, C. Zhang, Z. Pan, W. Yue, Influence of surface-water irrigation on the distribution of organophosphorus pesticides in soil-water systems, Jiangnan Plain, central China, **J Environ Manage.** 281 (2021) 111874. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111874>>.
- [27] M.A.P. SOUZA, C. Ribeiro, L. Mendes, G.M. MESQUITA, M. GONÇALVES. H, Remoção de agrotóxicos por escoamento superficial – Princípios e práticas Pesticides off site by runoff – Principles and practices, *Caderno de Ciências Agrárias.* 9 (2017) 119–125.
- [28] B. Huang, D. Yan, W. Fang, X. Wang, J. Liu, D. Zhang, Q. Wang, C. Ouyang, Q. Han, X. Jin, A. Cao, Comparison of headspace solid-phase microextraction and solvent extraction method for the simultaneous analysis of various soil fumigants in soil or water by gas chromatography–mass spectrometry, **J Sep Sci.** 43 (2020) 1499–1513. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jssc.201900767>.
- [29] L.R.M. Toni, H. de Santana, D.A.M. Zaia, Adsorção de glifosato sobre solos e minerais, **Quim Nova.** 29 (2006) 829–833. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000400034>.
- [30] A.C. Gonçalves Junior, E.B. Luchese, E. Lenzi, Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e crômio, em soja cultivada em latossolo vermelho escuro tratado com fertilizantes comerciais, **Quim Nova.** 23 (2000) 173–177. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/s0100-40422000000200006>>.
- [31] G. Tang, J. Niu, W. Zhang, J. Yang, J. Tang, R. Tang, Z. Zhou, J. Li, Y. Cao, Preparation of Acifluorfen-Based Ionic Liquids with Fluorescent Properties for Enhancing Biological Activities and Reducing the Risk to the Aquatic Environment, **J. Agric. Food Chem.** 2020, 68, 6048–6057. Acessado em : <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c00842>>.
- [32] E. Fate, Acifluorfen Acifluorfen, Sodium Salt. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/a/acifluorfem>. Acessado em 20 de março 2021.
- [33] E. Vulliet, C. Emmelin, L. Scrano, S.A. Bufo, J.M. Chovelon, P. Meallier, V. Cedex, D.P. Vegetale, Photochemical Degradation of Acifluorfen in Aqueous Solution, (2001) 0–5.
- [34] National Center for Biotechnology Information. **PubChem Database.** Chrysin, CID=5281607. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acifluorfen#section=EU-Pesticides-Data>>. Acessado em 21 de março de 2021.
- [35] ASSIS, A. P. ; SACZK, Adelir Aparecida ; OLIVEIRA, M. F. ; OKUMURA, L. L. . New Voltammetry-Based Technique for the Determination of Tebuthiuron in Crystal and Brown Sugar Samples. **Journal of the Brazilian Chemical Society** p. 27-35, 2013.
- [36] HANCE, R. Polarography of herbicides - a preliminary survey, *Pestic. Sci* 1(112), 1970. In: GALLI, A.; de SOUZA, D.; GARBELLINI, G. S.; COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A. **Química Nova**, 29 (1), p. 105-112, 2006.

- [37] D.A. SKOOG, D.M. WEST, F.J. HOLLER, S.R. CROUCH, **Fundamentos de Química Analítica**, 2006.
- [38] J.; ZIMA, J. BAREK, Eighty Years of Polarography – **History and Future, Electroanalysis**. Czech Republic. 15 (2003) 467–472.
- [39] A.J. BARD, L.R. FAULKNER, **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**, 2 ed. New, John Wiley & Sons, 2001, n.d.
- [40] L.M. Aleixo, Voltametria: Conceitos e Técnicas | Chemkeys português, Chemkeys-Liberdade Para Aprender. (2003) 21. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/wp-content/themes/chemkeysbr/articleI.php?u=dm9sdGFtZXRYaWEtY29uY2VpdG9zLWUtdGVjbmljYXM=>>> acessado 29 abril 2021.
- [41] J. WANG, **Analytical Electrochemistry**, 2. ed. New, VCH Publishers, 2001.
- [42] W. Cai, X. Zhao, C. Liu, W. Xing, J. Zhang, Electrode Kinetics of Electron-Transfer Reaction and Reactant Transport in Electrolyte Solution, **Elsevier B.V.**, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00002-1>>.
- [43] BRETT, C.M.A. BRETT, **Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**, O.U.P. Inc, 1993.
- [44] J. Reijenga, A. Van Hoof, A. Van Loon, B. Teunissen, **Development of Methods for the Determination of pK a Values**, 53–71. Disponível em: < <https://doi.org/10.4137/ACI.S12304>>.
- [45] D. de Souza, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos, **Quim Nova**. 26 (2003) 81–89. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/s0100-40422003000100015>>.
- [46] J. Barek, J. Zima, Eighty years of polarography - History and future, **Electroanalysis**. 15 (2003) 467–472. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/elan.200390055>>.
- [47] V.B. Nascimento, L. Angnes, Eletrodos fabricados por “silk-screen,” **Quim Nova**. 21 (1998) 614–629. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/s0100-40421998000500014>>.
- [48] J. FEI, L. LUO, S. HU, Z. GAO, Amperometric determination of ascorbic acid at electrodeposited redox polymer film modified gold electrode. **Electroanalysis**. 16 (2004) 319.
- [49] Y.V. PLESKOV, Synthetic diamond, a new . . electrode material for electroanalysis. , 55 (11): 1045, 2000, **J. Anal. Chem.** 55 (2000) 11.
- [50] R. de C.M. de Barros, M.C. Ribeiro, P.T. An-Sumodjo, M.S. da S. Julião, S.H.P. Serrano, N.G. Ferreira, Filmes de diamante CVD dopado com boro. Parte I . Histórico, produção e caracterização, **Quim Nova**. 28 (2005) 317–325. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/s0100-40422005000200024>>.

- [51] V. BARANAUSKAS, **O futuro brilhante dos diamantes sintéticos**, *Ciência*. 27 (2000) 40.
- [52] S. FERRO, Synthesis of diamond, *J. Mater. Chem.* 10 (2002) 20.
- [53] R.J. ZHANG, S.T. LEE, Y.W. LAM, RELATED Characterization of heavily boron-doped diamond films, 5 (1996) 1288–1294.
- [54] C.P. Sousa, F.W.P. Ribeiro, T.M.B.F. Oliveira, G.R. Salazar-Banda, P. de Lima-Neto, S. Morais, A.N. Correia, Electroanalysis of Pharmaceuticals on Boron-Doped Diamond Electrodes: A Review, *ChemElectroChem*. 6 (2019) 2350–2378. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/celec.201801742>.
- [55] P.B. Deroco, R.A. Medeiros, R.C. Rocha-Filho, O. Fatibello-Filho, Selective and simultaneous determination of indigo carmine and allura red in candy samples at the nano-concentration range by flow injection analysis with multiple pulse amperometric detection, *Food Chem.* 247 (2018) 66–72. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.12.006>>.
- [56] K. Pecková, J. Musilová, J. Barek, Boron-doped diamond film electrodes-new tool for voltammetric determination of organic substances, *Crit Rev Anal Chem.* 39 (2009) 148–172. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10408340903011812>>.
- [57] Y. Einaga, Development of electrochemical applications of boron-doped diamond electrodes, *Bull Chem Soc Jpn.* 91 (2018) 1752–1762. Disponível em: <<https://doi.org/10.1246/bcsj.20180268>>.
- [58] J. Tsukamoto, N. Durán, L. Tasic, Nanocellulose and bioethanol production from orange waste using isolated microorganisms, *J Braz Chem Soc.* 24 (2013) 1537–1543 Disponível em: <<https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130195>>.
- [59] B.C. Lourencao, R.A. Medeiros, O. Fatibello-Filho, Simultaneous determination of antihypertensive drugs by flow injection analysis using multiple pulse amperometric detection with a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 754 (2015) 154–159. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.06.022>>.
- [60] D.T. Gimenes, P.F. Pereira, R.R. Cunha, R.A. Bezerrada Silva, R.A.A. Munoz, E.M. Richter, A Simple Strategy to Improve the Accuracy of the Injection Step in Batch Injection Analysis Systems with Amperometric Detection, *Electroanalysis.* 24 (2012) 1805–1810. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/elan.201200254>>.
- [61] L.R. Zeng, L.H. Shi, X.G. Meng, J. Xu, G.F. Jia, T. Gui, Y.P. Zhang, D.Y. Hu, Evaluation of photolysis and hydrolysis of pyraclostrobin in aqueous solutions and its degradation products in paddy water, *J Environ Sci Health B.* 54 (2019) 317–325. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/03601234.2019.1571360>>.
- [62] R.A. Medeiros, B.C. Lourenção, R.C. Rocha-Filho, O. Fatibello-Filho, Simple flow injection analysis system for simultaneous determination of phenolic antioxidants with

- multiple pulse amperometric detection at a boron-doped diamond electrode, **Anal Chem.** 82 (2010) 8658–8663. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ac101921f>>.
- [63] B.C. Lourenção, R.A. Medeiros, R.C. Rocha-Filho, O. Fatibello-Filho, Simultaneous differential pulse voltammetric determination of ascorbic acid and caffeine in pharmaceutical formulations using a boron-doped diamond electrode, **Electroanalysis**. 22 (2010) 1717–1723. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/elan.200900612>>.
- [64] J.H.T. Luong, K.B. Male, J.D. Glennon, Boron-doped diamond electrode: Synthesis, characterization, functionalization and analytical applications, **Analyst**. 134 (2009) 1965–1979. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/b910206j>>.
- [65] M. Hupert, A. Muck, J. Wang, J. Stotter, Z. Cvackova, S. Haymond, Y. Show, G.M. Swain, Conductive diamond thin-films in electrochemistry, **Diam Relat Mater**. 12 (2003) 1940–1949. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(03\)00260-7](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(03)00260-7)>.
- [66] M. Panizza, G. Cerisola, Application of diamond electrodes to electrochemical processes, **Electrochim Acta**. 51 (2005) 191–199. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.023>>.
- [67] T.A. Silva, G.F. Pereira, O. Fatibello-Filho, K.I.B. Eguiluz, G.R. Salazar-Banda, Electroanalytical sensing of indigo carmine dye in water samples using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode, **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 769 (2016) 28–34. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.03.015>>.
- [68] B.C. Lourencao, R.A. Medeiros, S.S. Thomasi, A.G. Ferreira, R.C. Rocha-Filho, O. Fatibello-Filho, Amperometric flow-injection determination of the anthelmintic drugs ivermectin and levamisole using electrochemically pretreated boron-doped diamond electrodes, **Sens Actuators B Chem**. 222 (2016) 181–189. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.08.036>>.
- [69] G.G. Oliveira, D.C. Azzi, T.A. Silva, P.R. de Oliveira, O. Fatibello-Filho, B.C. Janegitz, Sensitive Voltammetric Detection of Chloroquine Drug by Applying a Boron-Doped Diamond Electrode, **C (Basel)**. 6 (2020) 75. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/c6040075>>.
- [70] S. Pysarevska, L. Dubenska, S. Plotycya, Ľ. Švorc, A state-of-the-art approach for facile and reliable determination of benzocaine in pharmaceuticals and biological samples based on the use of miniaturized boron-doped diamond electrochemical sensor, **Sens Actuators B Chem**. 270 (2018) 9–17. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.012>>.
- [71] P.B. Deroco, R.A. Medeiros, R.C. Rocha-Filho, O. Fatibello-Filho, Selective and simultaneous determination of indigo carmine and allura red in candy samples at the nano-concentration range by flow injection analysis with multiple pulse amperometric detection, **Food Chem**. 247 (2018) 66–72. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.12.006>>.
- [72] V. Rehacek, I. Hotovy, M. Marton, M. Mikolasek, P. Michniak, A. Vincze, A. Kromka, M. Vojs, Voltammetric characterization of boron-doped diamond electrodes for

- electroanalytical applications, **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 862 (2020) 114020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114020>>.
- [73] S. Allahverdiyeva, O. Yunusoğlu, Y. Yardım, Z. Şentürk, First electrochemical evaluation of favipiravir used as an antiviral option in the treatment of COVID-19: A study of its enhanced voltammetric determination in cationic surfactant media using a boron-doped diamond electrode, **Anal Chim Acta**. 1159 (2021). Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338418>>.
- [74] R. GREEF, R. PEAT, L.M. PETER, D. PLETCHER, J. ROBINSON, E.H.L.C. eds. Instrumental methods in electrochemistry. 1985, **The Electrochemical Behaviour of Manganese(II)-Hydroxide/Magnesium Hydroxide and Manganese(II)-Hydroxide/Calcium Hydroxide**, Instrumental Methods in Electrochemistry. (1986) 3400.
- [75] B.C. Lourencao, R.F. Brocenschi, R.A. Medeiros, O. Fatibello-Filho, R.C. Rocha-Filho, Analytical Applications of Electrochemically Pretreated Boron-Doped Diamond Electrodes, **ChemElectroChem**. 7 (2020) 1291–1311. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/celec.202000050>>.
- [76] I. Yagi, H. Notsu, T. Kondo, D.A. Tryk, A. Fujishima, Electrochemical selectivity for redox systems at oxygen-terminated diamond electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 473 (1999) 173–178. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00027-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00027-3)>.
- [77] M.C. Granger, G.M. Swain, The Influence of Surface Interactions on the Reversibility of Ferri/Ferrocyanide at Boron-Doped Diamond Thin-Film Electrodes, **J Electrochem Soc**. 146 (1999) 4551–4558. Disponível em: <<https://doi.org/10.1149/1.1392673>>.
- [78] H.B. Suffredini, V.A. Pedrosa, L. Codognoto, S.A.S. Machado, R.C. Rocha-Filho, L.A. Avaca, Enhanced electrochemical response of boron-doped diamond electrodes brought on by a cathodic surface pre-treatment, **Electrochim Acta**. 49 (2004) 4021–4026. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.082>>.
- [79] C. Terashima, T.N. Rao, B. V. Sarada, Y. Kubota, A. Fujishima, Direct electrochemical oxidation of disulfides at anodically pretreated boron-doped diamond electrodes, **Anal Chem**. 75 (2003) 1564–1572. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ac020583q>>.
- [80] G.R. Salazar-Banda, A.E. de Carvalho, L.S. Andrade, R.C. Rocha-Filho, L.A. Avaca, On the activation and physical degradation of boron-doped diamond surfaces brought on by cathodic pretreatments, *J Appl Electrochem*. 40 (2010) 1817–1827. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10800-010-0139-1>>.
- [81] K. Zhang, H. Wang, G. Shao, W. Liu, B. Fan, H. Lu, H. Xu, R. Zhang, N. Yan, Y. Zhao, Y. Zhou, Preparation and properties of boron-doped diamond composites fabricated by high-pressure and high-temperature sintering, *Ceram Int*. 45 (2019) 9271–9277. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.005>>.
- [82] G.F. Wood, C.E. Zvoriste-Walters, M.G. Munday, M.E. Newton, V. Shkirskiy, P.R. Unwin, J. v. Macpherson, High pressure high temperature synthesis of highly boron doped

- diamond microparticles and porous electrodes for electrochemical applications, **Carbon N Y.** 171 (2021) 845–856.
Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.09.038>>.
- [83] A. Haque, S. Gupta, J. Narayan, Characteristics of Diamond Deposition on Al₂O₃, Diamond-like Carbon, and Q-Carbon, **ACS Appl Electron Mater.** 2 (2020) 1323–1334.
Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c00106>>.
- [84] J. de M.S. Almeida, Development of electro-analytical methods using electrochemical carbon-based sensors for determination of trifloxystrobin, gentamicin and lapachol
Joseany de Moraes Santos Almeida Development of electro-analytical methods using electrochemical carbon-bas, (2018) 1–135.
- [85] T.A. Silva, Eletrodos voltamétricos à base de nanotubos de carbono verticalmente alinhados aplicados na determinação de estatinas em formulações farmacêuticas e fluidos biológicos, (2015) 106.
- [86] K.B. Holt, A.J. Bard, Y. Show, G.M. Swain, Scanning electrochemical microscopy and conductive probe atomic force microscopy studies of hydrogen-terminated boron-doped diamond electrodes with different doping levels, **Journal of Physical Chemistry B.** 108 (2004) 15117–15127. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp048222x>>.
- [87] M. Chatti, J.L. Gardiner, M. Fournier, B. Johannessen, T. Williams, T.R. Gengenbach, N. Pai, C. Nguyen, D.R. MacFarlane, R.K. Hocking, A.N. Simonov, Intrinsically stable in situ generated electrocatalyst for long-term oxidation of acidic water at up to 80 °C, 2019.
Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41929-019-0277-8>>.
- [88] B.C. Lourencao, R.F. Brocenschi, R.A. Medeiros, O. Fatibello-Filho, R.C. Rocha-Filho, Analytical Applications of Electrochemically Pretreated Boron-Doped Diamond Electrodes, **ChemElectroChem.** 7 (2020) 1291–1311 Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/celec.202000050>>.
- [89] K.E. Kouadio, O. Kambiré, K.S. Koffi, L. Ouattara, Electrochemical oxidation of paracetamol on boron-doped diamond electrode: Analytical performance and paracetamol degradation, **Journal of Electrochemical Science and Engineering.** 11 (2021) 71–86
Disponível em: <<https://doi.org/10.5599/jese.932>>.
- [90] B.C. Lourenção, R.A. Medeiros, R.C. Rocha-Filho, O. Fatibello-Filho, Simultaneous differential pulse voltammetric determination of ascorbic acid and caffeine in pharmaceutical formulations using a boron-doped diamond electrode, **Electroanalysis.** 22 (2010) 1717–1723. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/elan.200900612>>.
- [91] M. Uçar, A. Levent, Novel voltammetric strategy for determination and electrochemical evaluation of progesterone by CPT-BDD electrode, **Diam Relat Mater.** 117 (2021) 108459. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108459>>.
- [92] C.M.A. Brett, A.M.Oliveira. Brett, **Electrochemistry: principles, methods, and applications**, Oxford University Press, 1993.

- [93] T.W. Chen, U. Rajaji, S.M. Chen, R. Jothi Ramalingam, Rapid sonochemical synthesis of silver nano-leaves encapsulated on iron pyrite nanocomposite: An excellent catalytic application in the electrochemical detection of herbicide (Acifluorfen), **Ultrason Sonochem.** 54 (2019) 90–98.
Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.02.011>>.
- [94] D. Guziejewski, S. Smarzewska, M. Skowron, W. Ciesielski, A. Nosal-Wiercińska, S. Skrzypek, Rapid and sensitive voltammetric determination of aclonifen in water samples, **Acta Chim Slov.** 63 (2016) 1–7.
Disponível em: <<https://doi.org/10.17344/acsi.2014.583>>.
- [95] A. Zaouak, F. Matoussi, M. Dachraoui, Electrochemical oxidation of herbicide bifenox acid in aqueous medium using diamond thin film electrode, **J Environ Sci Health B.** 48 (2013) 878–884.
Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/03601234.2013.796827>>.
- [96] J.L. da Silva, E. Buffon, M.A. Beluomini, L.A. Pradela-Filho, D.A. Gouveia Araújo, A.L. Santos, R.M. Takeuchi, N.R. Stradiotto, Non-enzymatic lactose molecularly imprinted sensor based on disposable graphite paper electrode, **Anal Chim Acta.** 1143 (2021) 53–64. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.11.030>>.
- [97] A. Nezhadali, M. Mojarrab, Fabrication of an electrochemical molecularly imprinted polymer triamterene sensor based on multivariate optimization using multi-walled carbon nanotubes, **Journal of Electroanalytical Chemistry.** 744 (2015) 85–94. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.03.010>>.
- [98] A. Nezhadali, M. Mojarrab, Fabrication of an electrochemical molecularly imprinted polymer triamterene sensor based on multivariate optimization using multi-walled carbon nanotubes, **Journal of Electroanalytical Chemistry.** 744 (2015) 85–94. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.03.010>>.
- [99] K. Pang, C. Cheng, H. Zhao, Y. Ma, B. Dong, J. Hu, Simultaneous analysis and risk assessment of Quizalofop, Acifluorfen, bentazone and its metabolites residues in peanut and straw under field conditions of China, **Microchemical Journal.** 164 (2021). Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.105994>>.
- [100] T.W. Chen, U. Rajaji, S.M. Chen, R. Jothi Ramalingam, Rapid sonochemical synthesis of silver nano-leaves encapsulated on iron pyrite nanocomposite: An excellent catalytic application in the electrochemical detection of herbicide (Acifluorfen), **Ultrason Sonochem.** 54 (2019) 90–98.
Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.02.011>>.
- [101] A. Juan-García, G. Font, C. Juan, Y. Picó, Pressurised liquid extraction and capillary electrophoresis-mass spectrometry for the analysis of pesticide residues in fruits from Valencian markets, **Spain, Food Chem.** 120 (2010) 1242–1249. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.11.071>>.
- [102] R. Rodriguez, J. Mañes, Y. Picó, Off-line solid-phase microextraction and capillary electrophoresis mass spectrometry to determine acidic pesticides in fruits, **Anal Chem.** 75 (2003) 452–459. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ac025884e>>.

- [103] MAPA. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Manual de Garantia da Qualidade Analítica**. Brasília, p. 40, 2011. MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Produtos veterinários. Disponível em: . Acesso em 07 de agosto de 2018
- [104] Ministerio da Agricultura, Brasil. Secretaria de Desenvolvimento Agropecuário e Cooperativismo. **Caderno do plano de manejo orgânico**, MAPA, 2019.
- [105] N. Mesquita Brito, O. DE Possidônio Amarante Junior, L. Polese, M. Lúcia Ribeiro, **VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS: ESTRATÉGIA E DISCUSSÃO**.

APÊNDICE A

Tabela A1. Matriz de planejamento experimental e as condições experimentais codificadas correspondentes para cada experimento de SWAdASV.

Ordem de execução	"Bloco"	Eletrólito	Freq	Amp	I_{pa} (μA)
1	3	-1	-1	-1	9,65
2	3	-1	-1	-1	6,93
3	3	-1	1	-1	16,89
4	3	-1	-1	1	32,01
5	3	-1	1	1	95,92
6	3	-1	1	1	109,41
7	3	-1	-1	1	61,97
8	3	-1	1	-1	15,08
9	4	1	1	1	39,6
10	4	1	-1	-1	6,47
11	4	1	-1	1	37,13
12	4	1	1	1	76,55
13	4	1	-1	1	27,93
14	4	1	1	-1	17,22
15	4	1	1	-1	11,9
16	4	1	-1	-1	6,04
17	2	1	1	-1	15,24
18	2	1	1	1	59,77
19	2	1	-1	-1	3,84
20	2	1	1	-1	10,47
21	2	1	-1	1	27,7
22	2	1	-1	-1	5,41
23	2	1	1	1	70,09
24	2	1	-1	1	19,6
25	1	-1	1	-1	7,61
26	1	-1	-1	1	19,43
27	1	-1	-1	-1	18,96
28	1	-1	1	-1	10,68
29	1	-1	1	1	48,75
30	1	-1	-1	-1	4,79
31	1	-1	-1	1	25,42
32	1	-1	1	1	62,06

Tabela A2. Matriz de planejamento experimental e as condições experimentais codificadas correspondentes para cada experimento de DPAdASV.

Ordem de execução	"Bloco"	Eletrólito	Vel. Varre	Amp	I_{pa} (μA)
1	3	-1	-1	-1	0,12
2	3	-1	-1	-1	0,12
3	3	-1	1	-1	3,96
4	3	-1	-1	1	61,45
5	3	-1	1	1	24,37
6	3	-1	1	1	49,86
7	3	-1	-1	1	11,84
8	3	-1	1	-1	2,18
9	4	1	1	1	9,14
10	4	1	-1	-1	0,35
11	4	1	-1	1	2,59
12	4	1	1	1	7,69
13	4	1	-1	1	2,72
14	4	1	1	-1	0,32
15	4	1	1	-1	0,46
16	4	1	-1	-1	0,14
17	2	1	1	-1	0,39
18	2	1	1	1	7,05
19	2	1	-1	-1	0,19
20	2	1	1	-1	0,41
21	2	1	-1	1	1,85
22	2	1	-1	-1	0,18
23	2	1	1	1	4,8
24	2	1	-1	1	3,46
25	1	-1	1	-1	4,89
26	1	-1	-1	1	33,96
27	1	-1	-1	-1	1,93
28	1	-1	1	-1	2,29
29	1	-1	1	1	45,41
30	1	-1	-1	-1	2,24
31	1	-1	-1	1	17,77
32	1	-1	1	1	28,26