

MEILENE RIBEIRO FIDÉLIS

**MÉTODO VOLTAMÉTRICO PARA A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE
PROCIMIDONA E TEBUTIURON EM ÁGUA**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2015

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

T

F451m
2015 Fidélis, Meilene Ribeiro, 1989-
 Método voltamétrico para a determinação simultânea de
 procimidona e tebutiuron em água / Meilene Ribeiro Fidélis. –
 Viçosa, MG, 2015.
 xxiv, 128f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Leonardo Luiz Okumura.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 103-115.

1. Produtos químicos agrícolas. 2. Eliminação de resíduos.
3. Fungicida. 4. Herbicida. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-graduação em
Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 632.95

MEILENE RIBEIRO FIDÉLIS

**MÉTODO VOLTAMÉTRICO PARA A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE
PROCIMIDONA E TEBUTIURON EM ÁGUA**

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

APROVADA: 19 de março de 2015

Prof^a. Dr^a. Astréa F. de S. Silva

Prof^a. Dr^a. Edimar Aparecida F. Fontes

Prof. Dr. Antônio Alberto da Silva

Prof. Dr. Leonardo Luiz Okumura
(Orientador)

À minha família

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante dos meus olhos” (Isaac Newton)

AGRADECIMENTOS

À Deus, minha fonte de fé e porto seguro, pela saúde, força e perseverança.

À minha família, principalmente meus pais José Márcio e Neusa e minhas irmãs Marcela e Michele, por todo amor, pelo apoio incondicional, e por acreditarem sempre em mim.

Ao Juninho, pelo carinho, incentivo, e companheirismo que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Leonardo Luiz Okumura, pela confiança, dedicação, amizade, e por todas as contribuições à minha formação como pessoa e como profissional.

Aos amigos do grupo de Eletroquímica Aplicada (GEAP), pelo ótimo convívio, amizade e ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

À todos os amigos, que contribuíram com carinho e motivação.

À Prof^a. Dr^a. Astréa F. de S. Silva, à Prof^a Dr^a. Edimar Aparecida Filomeno Fontes e ao Prof. Dr. Antônio Alberto da Silva pelas sugestões e por gentilmente aceitarem o convite para compor a banca examinadora.

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

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

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito Obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xvii
RESUMO.....	xx
ABSTRACT	xxiii
1 Introdução.....	1
1.1 Agrotóxicos: aspectos gerais.....	2
1.2 Contaminações dos recursos hídricos por agrotóxicos	6
1.3 Agrotóxicos estudados nesse trabalho	12
1.3.1 Procimidona (PRO)	12
1.3.2 Tebutiurom (THB).....	14
1.3.3 Métodos de determinação de PRO e THB	17
1.4 Metodologia eletroquímica para a determinação de agrotóxicos ...	20
1.4.1 Eletrodo de trabalho	23
2 Objetivos.....	26
2.1 Objetivo Geral.....	27
2.2 Objetivos Específicos	27
3 Material e Método	28
3.1 Reagente e soluções.....	29
3.1.1 Soluções padrões de procimidona (PRO) e tebutiurom (THB).....	29
3.1.2 Eletrólito de suporte.....	29
3.1.3 Amostras	31
3.2 Instrumentação.....	32
3.2.1 Eletrodo de trabalho	32
3.2.2 Equipamentos auxiliares	34
3.3 Procedimentos Experimentais	34
3.3.1 Caracterização eletroquímica simultânea de PRO e THB por voltametria cíclica (CV).....	35
3.3.2 Número de elétrons transferidos	35
3.3.3 Teste de estabilidade da solução de trabalho	36
3.3.4 Estudo dos parâmetros das técnicas voltamétricas.....	36
3.3.4.1 Estudo dos parâmetros da voltametria de varredura linear (LSV).....	37
3.3.4.2 Estudo dos parâmetros da voltametria de onda quadrada (SWV).....	37
3.3.4.3 Estudo dos parâmetros da voltametria de pulso diferencial (DPV).....	38
3.3.5 Correção de linha de base	38

3.3.6	Estudo de pré-concentração	38
3.3.7	Estudo do efeito da modificação do eletrodo de pasta de carbono com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCPE)	39
3.3.8	Curva analítica.....	41
3.3.9	Efeito de matriz.....	42
3.3.10	Validação.....	42
3.3.10.1	Seletividade.....	43
3.3.10.2	Linearidade	44
3.3.10.3	Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).....	44
3.3.10.4	Exatidão	45
3.3.10.5	Precisão	46
4	Resultados e Discussão	48
4.1	Estudo da composição da pasta de carbono.....	49
4.2	Estudo do eletrodo de trabalho.....	51
4.3	Teste de estabilidade da solução de trabalho	52
4.4	Caracterização eletroquímica dos agrotóxicos PRO e THB por voltametria cíclica (CV)	53
4.4.1	Comportamento eletroquímico de PRO e THB em eletrodo de pasta de carbono (CPE)	53
4.4.2	Estudo de ciclos sucessivos.....	54
4.4.3	Estudo da influência da velocidade de varredura de potencial.....	56
4.4.3.1	Mecanismo de transporte de massa	57
4.4.3.2	Reversibilidade do sistema redox	59
4.4.4	Número de elétrons transferidos	61
4.4.5	Mecanismo de oxidação de PRO e THB	62
4.5	Estudo dos parâmetros das técnicas voltamétricas.....	63
4.6	Comparação entre os métodos voltamétricos estudados.....	68
4.7	Estudo de pré-concentração	71
4.8	Estudo do efeito da modificação do eletrodo de pasta de carbono com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCPE).....	75
4.9	Reprodutibilidade e estabilidade do eletrodo de pasta de carbono	78
4.10	Curva analítica na ausência da matriz.....	79
4.11	Curva analítica na presença da matriz	81
4.12	Efeito de matriz.....	83
4.13	Validação.....	84
4.13.1	Seletividade.....	85
4.13.2	Linearidade.....	85
4.13.3	Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).....	87

4.13.4	Exatidão	89
4.13.5	Precisão	96
5	Conclusão.....	98
6	Propostas futuras.....	101
7	Referências bibliográficas.....	103
ANEXO I.....		116
ANEXO II.....		122
ANEXO III.....		125

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Consumo de agrotóxicos no Brasil.....	4
Figura 2. Dinâmica dos agrotóxicos em ecossistemas aquáticos.....	9
Figura 3. Fórmula estrutural do composto procimidona.....	12
Figura 4. Fórmula estrutural do composto tebutiuram.....	15
Figura 5. Instrumentação utilizada: a) potenciostato/galvanostato PGSTAT 128N e b) célula eletroquímica com arranjo de três eletrodos.....	32
Figura 6. Eletrodos de trabalho: (a) eletrodo de carbono vítreo e (b) eletrodo de pasta de carbono.....	33
Figura 7. Voltamogramas cíclicos obtidos pela análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L ⁻¹) e TBH (1,00 mmol L ⁻¹) em KOH 0,10 mol L ⁻¹ utilizando CPE em diferentes proporções (%m/m) de pó de grafite:óleo mineral (a) 80:20; (b) 75:25; (c) 70:30; (d) 65:35 e (e) 60;40. Condição experimental: $v=100 \text{ mV s}^{-1}$	50
Figura 8. (a) Voltamogramas cíclicos obtidos pela análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L ⁻¹) e TBH (1,00 mmol L ⁻¹) em KOH 0,10 mol L ⁻¹ utilizando CPE em diferentes proporções (%m/m) e (b) Gráficos das variáveis dependentes $I_p(\text{PRO})$ e $I_p(\text{THB})$ versus a variável independente %m/m (pó de grafite/óleo mineral). Condição experimental: $v=100 \text{ mV s}^{-1}$	51
Figura 9. Voltamogramas cíclicos utilizando eletrodo de trabalho de (a) carbono vítreo e (b) pasta de carbono, e KOH 0,10 mol L ⁻¹ como eletrólito de suporte na ausência (---) e na presença (—) de PRO e TBH (1,00 mmol L ⁻¹). Condições experimentais: $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$	52
Figura 10. Comparação dos voltamogramas cíclicos da solução de PRO (1,00 mmol L ⁻¹) e THB (1,00 mmol L ⁻¹) em eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L ⁻¹ utilizando GCE (—) e CPE (—) Condições experimentais: $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$	52
Figura 11. (a) Voltamogramas de pulso diferencial de uma solução de PRO (1,00 mmol L ⁻¹) e TBH (1,00 mmol L ⁻¹) em KOH 0,10 mol L ⁻¹ no dia em que foi preparada (—), um (—), dois (—), três (—), quatro (—), e sete (—) dias depois; (b) Gráfico das variáveis dependentes $I_p \text{ PRO}$ e $I_p \text{ THB}$ versus a variável independente t em dias. Condições experimentais: $v = 8 \text{ mV s}^{-1}$; $A_p = 175 \text{ mV}$ e $t_p = 2 \text{ ms}$	53
Figura 12. Voltamogramas cíclicos na ausência (---) e na presença (—) de PRO (1,00 mmol L ⁻¹) e THB (1,00 mmol L ⁻¹) em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral). Condições experimentais: velocidade de varredura 100 mV s^{-1} e solução de eletrólito de suporte KOH 0,1 mol L ⁻¹	54
Figura 13. Voltamogramas cíclicos na ausência (---) e na presença (—) de PRO (1,00 mmol L ⁻¹) (a) e THB (1,00 mmol L ⁻¹) (b) em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral). Condições experimentais: velocidade de varredura 100 mV s^{-1} e solução de eletrólito de suporte KOH 0,1 mol L ⁻¹	54
Figura 14. Voltamogramas cíclicos sucessivos de PRO (1,00 mmol L ⁻¹) e THB (1,00 mmol L ⁻¹) em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral) sem limpeza do eletrodo de trabalho entre as medidas, sendo: 1° ciclo (a); 2° ciclo (b) e 10° ciclo (c). Condições experimentais: velocidade de varredura 100 mV s^{-1} e solução de eletrólito de suporte KOH 0,1 mol L ⁻¹	55

- Figura 15.** Voltamogramas cíclicos de solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e TBH (1,00 mmol L⁻¹) em KOH 0,10 mol L⁻¹ em diferentes velocidades de varredura, utilizando CPE (75:25 / grafite:óleo mineral). 56
- Figura 16.** Variação da corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial para (a) PRO 1,00 mmol L⁻¹ (b) e TBH 1,00 mmol L⁻¹; Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹ e eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral). 57
- Figura 22.** Mecanismo proposto para reação que ocorre entre a procimidona e o eletrólito de suporte..... 62
- Figura 23.** Mecanismo proposto para reação que ocorre na superfície do eletrodo CPE..... 62
- Figura 24.** Voltamogramas referentes ao estudo da influência da velocidade de varredura, v , da técnica DPV, na análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e TBH (1,00 mmol L⁻¹) em KOH 0,10 mol L⁻¹ em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral). Condições experimentais: valores arbitrários de $A_p = 100$ mV e $t_p = 2$ ms. 63
- Figura 25.** Gráficos das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente v da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valores arbitrários de $A_p = 100$ mV e $t_p = 2$ ms. . 64
- Figura 26.** Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente v da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valores arbitrários de $A_p = 100$ mV e $t_p = 2$ ms. . 64
- Figura 27.** Voltamogramas referentes ao estudo da influência da amplitude de pulso, A_p , da técnica DPV, na análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e TBH (1,00 mmol L⁻¹) em KOH 0,10 mol L⁻¹ em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral). Condições experimentais: valor otimizado de $v = 8$ mV s⁻¹ e valor arbitrário de $t_p = 2$ ms. 65
- Figura 28.** Gráficos das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente A_p da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valor otimizado de $v = 8$ mV s⁻¹ e valor arbitrário de $t_p = 2$ ms. 65
- Figura 29.** Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente A_p da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valor otimizado de $v = 8$ mV s⁻¹ e valor arbitrário de $t_p = 2$ ms. 66
- Figura 30.** Voltamogramas referentes ao estudo da influência do tempo de pulso, t_p , da técnica DPV, na análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e TBH (1,00 mmol L⁻¹) em KOH 0,10 mol L⁻¹ em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral). Condições experimentais: valores otimizados de $v = 8$ mV s⁻¹ e $A_p = 175$ mV..... 66
- Figura 31.** Gráficos das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente t_p da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições

experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valores otimizados de $v = 8 \text{ mV s}^{-1}$ e $A_p = 175 \text{ mV}$.
..... 67

Figura 32. Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente t_p da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valores otimizados de $v = 8 \text{ mV s}^{-1}$ e $A_p = 175 \text{ mV}$.
..... 67

Figura 33. Voltamogramas da análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) (—), de TBH (1,00 mmol L⁻¹) (—) e de PRO e THB (—) em KOH 0,10 mol L⁻¹ em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral) por LSV. Condições experimentais: $I_v = 1,0 \text{ mA}$ e $v = 120 \text{ mV s}^{-1}$.
..... 69

Figura 34. Voltamogramas da análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) (—), de TBH (1,00 mmol L⁻¹) (—) e de PRO e THB (—) em KOH 0,10 mol L⁻¹ em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral) por SWV. Condições experimentais: $A_p = 80 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ Hz}$ e $I_v = 7,5 \text{ mA}$.
..... 69

Figura 35. Voltamogramas da análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) (—), de TBH (1,00 mmol L⁻¹) (—) e de PRO e THB (—) em KOH 0,10 mol L⁻¹ em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral) por DPV. Condições experimentais: $v = 8 \text{ mV s}^{-1}$, $A_p = 175 \text{ mV}$ e $t_p = 2 \text{ ms}$.
..... 69

Figura 36. Voltamogramas da análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e TBH (1,00 mmol L⁻¹) em KOH 0,10 mol L⁻¹ em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral) por LSV (a), SWV (b) e DPV (c).
..... 70

Figura 37. Voltamogramas referentes ao estudo da influência da aplicação de potenciais de depósito, E_d , para a análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e THB (1,00 mmol L⁻¹) em KOH mol L⁻¹, por DPV, em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral), valor arbitrário de $t_d = 40 \text{ s}$.
..... 72

Figura 38. Gráficos do estudo da influência da aplicação do potencial de depósito, E_d , na resposta eletroquímica da análise por DPV, para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valor arbitrário de $t_d = 40 \text{ s}$ (■) sem depósito.
..... 72

Figura 39. Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente E_d da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valor arbitrário de $t_d = 40 \text{ s}$. $E_d = 0,0 \text{ V}$ = sem depósito.
..... 72

Figura 40. Voltamogramas referentes ao estudo da influência da aplicação de tempos de depósito, E_d , para a análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e THB (1,00 mmol L⁻¹) em KOH mol L⁻¹, por DPV, em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral), valor otimizado de $E_d = 0,1 \text{ V}$.
..... 73

Figura 41. Gráficos do estudo da influência da aplicação do tempo de depósito, t_d , na resposta eletroquímica da análise por DPV, para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valor otimizado de $E_d = 0,1 \text{ V}$. (■) sem depósito.
..... 74

- Figura 42.** Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente t_d da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valor otimizado de $E_d = 0,1$ V. $t_d = 0$ s = sem depósito..... 74
- Figura 43.** Comparação dos voltamogramas obtidos de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e THB (1,00 mmol L⁻¹) em KOH 0,10 mol L⁻¹ em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral) por (A) DPV (a) com depósito e (b) sem depósito e por (B) SWV (a) com depósito e (b) sem depósito..... 75
- Figura 44.** Comparação dos voltamogramas obtidos de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e THB (1,00 mmol L⁻¹) em KOH 0,10 mol L⁻¹, por DPV, utilizando o eletrodo de trabalho (—) CPE (75:25 / grafite:óleo mineral) e (—) MWCPE (72,5:2,5:25 / pó de grafite: MWCNT: óleo mineral). Condições experimentais: $n = 8$ mV s⁻¹; $A_p = 175$ mV e $t_p = 2$ ms..... 76
- Figura 45.** Comparação dos voltamogramas obtidos de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e THB (1,00 mmol L⁻¹) em KOH 0,10 mol L⁻¹, por DPV, utilizando o eletrodo de trabalho (—) CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); (—) MWCPE (72,5:2,5:25 / pó de grafite: MWCNT: óleo mineral); e (—) MWCPE (72,5:2,5:25 / pó de grafite: MWCNT: óleo mineral) após a escolha dos valores ótimos dos parâmetros da DPV..... 78
- Figura 46.** Voltamogramas de pulso diferencial obtidos pela análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e TBH (1,00 mmol L⁻¹) em KOH 0,10 mol L⁻¹ em CPE (75:25 / pó de grafite:óleo mineral) utilizando 5 pastas preparadas independentemente. Condições voltamétricas DPV: $v = 8$ mV.s⁻¹; $A_p = 175$ mV; $t_p = 2$ ms..... 79
- Figura 47.** Voltamogramas do pico de oxidação de PRO e TBH em CPE 75:25 / grafite : óleo mineral por DPV em diferentes concentrações: branco (a); 2,283 mg L⁻¹ (b); 3,425 mg L⁻¹ (c); 4,566 mg L⁻¹ (d); 5,708 mg L⁻¹ (e); 6,849 mg L⁻¹ (f); 7,991 mg L⁻¹ (g). Eletrólito suporte KOH 0,10 mol L⁻¹. Condições voltamétricas DPV: $v = 8$ mV.s⁻¹; $A_p = 175$ mV; $t_p = 2$ ms..... 80
- Figura 48.** Curva analítica por DPV na ausência de matriz para (a) PRO e (b) THB. Eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite : óleo mineral) e eletrólito suporte KOH 0,10 mol L⁻¹..... 81
- Figura 49.** Voltamogramas do pico de oxidação de PRO (2,283 mg L⁻¹) e THB em diferentes concentrações: branco (a); 2,283 mg L⁻¹ (b); 4,566 mg L⁻¹ (c); 5,708 mg L⁻¹ (d); 6,849 mg L⁻¹ (e); 7,991 mg L⁻¹ (f); em CPE 75:25 / grafite : óleo mineral por DPV. Eletrólito suporte KOH 0,10 mol L⁻¹. Condições voltamétricas DPV: $v = 8$ mV.s⁻¹; $A_p = 175$ mV; $t_p = 2$ ms..... 81
- Figura 50.** Voltamogramas do pico de oxidação de PRO e TBH em CPE 75:25 / grafite : óleo mineral por DPV em diferentes concentrações: branco (a); 2,283 mg L⁻¹ (b); 3,425 mg L⁻¹(c); 4,566 mg L⁻¹ (d); 5,708 mg L⁻¹ (e); 6,849 mg L⁻¹ (f); 7,991 mg L⁻¹ (g). Eletrólito suporte KOH 0,10 mol L⁻¹. Condições voltamétricas DPV: $v = 8$ mV.s⁻¹; $A_p = 175$ mV; $t_p = 2$ ms..... 82
- Figura 51.** Curva analítica por DPV na presença de matriz de água potável para (a) PRO e (b) THB. Eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite : óleo mineral) e eletrólito suporte KOH 0,10 mol L⁻¹. 82

- Figura 52.** Voltamogramas do pico de oxidação de PRO e THB em CPE 75:25 / grafite : óleo mineral por DPV em diferentes concentrações: branco (a); 2,283 mg L⁻¹ (b); 3,425 mg L⁻¹(c); 4,566 mg L⁻¹ (d); 5,708 mg L⁻¹ (e); 6,849 mg L⁻¹ (f); 7,991 mg L⁻¹ (g). Eletrólito suporte KOH 0,10 mol L⁻¹. Condições voltamétricas DPV: $v = 8 \text{ mV s}^{-1}$; $A_p = 175 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$ 83
- Figura 53.** Curva analítica por DPV na presença de matriz de água potável para (a) PRO e (b) THB. Eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite : óleo mineral) e eletrólito suporte KOH 0,10 mol L⁻¹. 83
- Figura 54.** Curvas analíticas obtidas por DPV na ausência de matriz (■), presença de matriz de água potável (●) e presença de matriz de água da lagoa UFV (▲) para (a) PRO e (b) THB. 84
- Figura 55.** Gráfico de dispersão dos resíduos do ajuste das respostas instrumentais I_p , em função da concentração para a curva analítica construída na ausência de matriz para (a) PRO e (b) THB..... 86
- Figura 56.** Gráfico de dispersão dos resíduos do ajuste das respostas instrumentais I_p , em função da concentração para a curva analítica construída na presença de matriz de água potável para (a) PRO e (b) THB..... 86
- Figura 57.** Gráfico de dispersão dos resíduos do ajuste das respostas instrumentais I_p , em função da concentração para a curva analítica construída na presença de matriz de água da lagoa UFV para (a) PRO e (b) THB. 87
- Figura 58.** Voltamogramas referentes à oxidação de PRO e THB obtidos por DPV para o teste de recuperação aparente na concentração de 2,854 mg L⁻¹. Branco (a); e adições sucessivas nas concentrações de: (b); 2,854mgL⁻¹ (c); 3,425 mg L⁻¹ (d); 3,995 mg L⁻¹ (e); 4,566 mg L⁻¹ (f); 5,137 mg L⁻¹. 89
- Figura 59.** Curva analítica por DPV obtida no teste de recuperação aparente para (a) PRO e (b) THB. Condições voltamétricas: $v = 8 \text{ mV s}^{-1}$; $A_p = 175 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$ 90
- Figura 60.** Voltamogramas referentes à oxidação de PRO e THB obtidos por DPV para o teste de recuperação aparente na concentração de 4,566 mg L⁻¹. Branco (a); e adições sucessivas nas concentrações de: (b); 4,566 mg L⁻¹ (c); 5,137 mg L⁻¹ (d); 5,708 mg L⁻¹ (e); 6,279 mg L⁻¹ (f); 6,849 mg L⁻¹ 90
- Figura 61.** Curva analítica por DPV obtida no teste de recuperação aparente para (a) PRO e (b) THB. Condições voltamétricas: $v = 8 \text{ mVs}^{-1}$; $A_p = 175 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$ 90
- Figura 62.** Voltamogramas referentes à oxidação de PRO e THB obtidos por DPV para o teste de recuperação aparente na concentração de 6,279 mg L⁻¹. Branco (a); e adições sucessivas nas concentrações de: (b); 6,279 mg L⁻¹ (c); 6,849 mg L⁻¹ (d); 7,420 mg L⁻¹ (e); 7,991 mg L⁻¹ (f); 8,560 mg L⁻¹ 91
- Figura 63.** Curva analítica por DPV obtida no teste de recuperação aparente para (a) PRO e (b) THB. Condições voltamétricas: $v = 8 \text{ mV s}^{-1}$; $A_p = 175 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$ 91
- Figura 64.** Voltamogramas referentes à oxidação de PRO e THB obtidos por DPV para o teste de recuperação aparente na concentração de 2,854 mg L⁻¹. Branco (a); e adições sucessivas nas concentrações de (b); 2,854 mg L⁻¹ (c); 3,425 mg L⁻¹ (d); 3,995 mg L⁻¹ (e); 4,566 mg L⁻¹ (f); 5,137 mg L⁻¹. 92

- Figura 65.** Curva analítica por DPV obtida no teste de recuperação aparente para (a) PRO e (b) THB. Condições voltamétricas: $v = 8\text{mVs}^{-1}$; $A_p = 175\text{mV}$; $t_p = 2\text{ms}$ 92
- Figura 66.** Voltamogramas referentes à oxidação de PRO e THB obtidos por DPV para o teste de recuperação aparente na concentração de $4,566\text{ mg L}^{-1}$. Branco (a); e adições sucessivas nas concentrações de: (b); $4,566\text{mgL}^{-1}$ (c); $5,137\text{ mg L}^{-1}$ (d); $5,708\text{ mg L}^{-1}$ (e); $6,279\text{ mg L}^{-1}$ (f); $6,849\text{ mg L}^{-1}$ 92
- Figura 67.** Curva analítica por DPV obtida no teste de recuperação aparente para (a) PRO e (b) THB. Condições voltamétricas: $v = 8\text{ mV s}^{-1}$; $A_p = 175\text{ mV}$; $t_p = 2\text{ ms}$ 93
- Figura 68.** Voltamogramas referentes à oxidação de PRO e THB obtidos por DPV para o teste de recuperação aparente na concentração de $6,279\text{ mg L}^{-1}$. Branco (a); e adições sucessivas nas concentrações de: (b); $6,279\text{ mg L}^{-1}$ (c); $6,849\text{ mg L}^{-1}$ (d); $7,420\text{ mg L}^{-1}$ (e); $7,991\text{ mg L}^{-1}$ (f); $8,560\text{ mg L}^{-1}$ 93
- Figura 69.** Curva analítica por DPV obtida no teste de recuperação aparente para (a) PRO e (b) THB. Condições voltamétricas: $v = 8\text{ mV s}^{-1}$; $A_p = 175\text{ mV}$; $t_p = 2\text{ ms}$ 93
- Figura 70.** Função de recuperação: relação entre o valor teórico (referência) e o valor calculado. Ideal (■); água potável (■) e água da lagoa UFV (■); para (a)PRO e (b) THB..... 96
- Figura 71.** Voltamogramas referentes ao estudo da influência do incremento de varredura, I_v , da técnica LSV, na análise de uma solução de PRO ($1,00\text{ mmol L}^{-1}$) e TBH ($1,00\text{ mmol L}^{-1}$) em KOH $0,10\text{ mol L}^{-1}$ em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral). Condição experimental: valor arbitrário de $v = 100\text{ mV s}^{-1}$ 116
- Figura 72.** Gráficos das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente I_v da técnica LSV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH $0,10\text{ mol L}^{-1}$; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); e valor arbitrário de $v = 100\text{ mV s}^{-1}$ 116
- Figura 73.** Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente I_v da técnica LSV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH $0,10\text{ mol L}^{-1}$; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); e valor arbitrário de $v = 100\text{ mV s}^{-1}$ 117
- Figura 74.** Voltamogramas referentes ao estudo da influência da velocidade de varredura, v , da técnica LSV, na análise de uma solução de PRO ($1,00\text{mmol L}^{-1}$) e TBH ($1,00\text{ mmol L}^{-1}$) em KOH $0,10\text{ mol L}^{-1}$ em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral). Condição experimental: valor otimizado de $I_v = 1,0\text{mV}$ 117
- Figura 75.** Gráficos das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente v da técnica LSV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH $0,10\text{ mol L}^{-1}$; eletrodo de trabalho CPE(75:25 / grafite:óleo mineral); e valor otimizado de $I_v = 1,0\text{mV}$ 117
- Figura 76.** Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente v da técnica LSV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH $0,10\text{ mol L}^{-1}$; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); e valor otimizado de $I_v = 1,0\text{mV}$ 118

Figura 77. Voltamogramas referentes ao estudo da influência da amplitude de pulso, A_p , da técnica SWV, na análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e TBH (1,00 mmol L⁻¹) em KOH 0,10 mol L⁻¹ em CPE(75:25 / grafite:óleo mineral). Condição experimental: valores arbitrários de $f = 100$ Hz e $I_v = 7,5$ V. 118

Figura 78. Gráficos das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente A_p da técnica SWV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); e valores arbitrários de $f = 100$ Hz e $I_v = 7,5$ V. 118

Figura 79. Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente A_p da técnica SWV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); e valores arbitrários de $f = 100$ Hz e $I_v = 7,5$ V. 119

Figura 80. Voltamogramas referentes ao estudo da influência do incremento de varredura, I_v , da técnica SWV, na análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e TBH (1,00 mmol L⁻¹) em KOH 0,10 mol L⁻¹ em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral). Condição experimental: valor otimizado de $A_p = 80$ mV e valor arbitrário de $f = 100$ Hz. 119

Figura 81. Gráficos das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente I_v da técnica SWV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valor otimizado de $A_p = 80$ mV e valor arbitrário de $f = 100$ Hz. 119

Figura 82. Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente I_v da técnica SWV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valor otimizado de $A_p = 80$ mV e valor arbitrário de $f = 100$ Hz. 120

Figura 83. Voltamogramas referentes ao estudo da influência da frequência, f , da técnica SWV, na análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e TBH (1,00 mmol L⁻¹) em KOH 0,10 mol L⁻¹ em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral). Condição experimental: valores otimizados de $A_p = 80$ mV e $I_v = 7,5$ mV 120

Figura 84. Gráficos das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente f da técnica SWV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valores otimizados de $A_p = 80$ mV e $I_v = 7,5$ mV. 120

Figura 85. Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente f da técnica SWV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valores otimizados de $A_p = 80$ mV e $I_v = 7,5$ mV. 121

Figura 86. Voltamogramas referentes ao estudo da influência da aplicação de potenciais de depósito, E_d , para a análise de uma solução de PRO (1,00 mmol

L⁻¹) e THB (1,00 mmol L⁻¹) em KOH mol L⁻¹, por SWV, em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral), valor arbitrário de $t_d = 40s$ 122

Figura 87. Gráficos do estudo da influência da aplicação do potencial de depósito, E_d , na resposta eletroquímica da análise por SWV, para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valor arbitrário de $t_d = 40s$. (■) sem depósito.....122

Figura 88. Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente E_d da técnica SWV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valor arbitrário de $t_d = 40s$. $E_d = 0,0 V =$ sem depósito..... 123

Figura 89. Voltamogramas referentes ao estudo da influência da aplicação de tempos de depósito, E_d , para a análise de uma solução de PRO (1,00 mmolL⁻¹) e THB (1,00 mmol L⁻¹) em KOH mol L⁻¹, por SWV, em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral), valor otimizado de $E_d = 0,6 V$ 123

Figura 90. Gráficos do estudo da influência da aplicação do tempo de depósito, t_d , na resposta eletroquímica da análise por SWV, para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valor otimizado de $E_d = 0,6 V$. (■) sem depósito..... 123

Figura 91. Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente t_d da técnica SWV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valor otimizado de $E_d = 0,6 V$. $t_d = 0s =$ sem depósito..... 124

Figura 92. Voltamogramas referentes ao estudo da influência do tempo de pulso, t_p , da técnica DPV, na análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e TBH (1,00 mmol L⁻¹) em KOH 0,10 mol L⁻¹ em MWCPE (72,5:2,5:25 / grafite:MWCNT:óleo mineral). Condições experimentais: valores arbitrários de $v = 10mV s^{-1}$ e $A_p = 100mV$ 125

Figura 93. Gráficos das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente t_p da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho em MWCPE (72,5:2,5:25 / grafite:MWCNT:óleo mineral); valores arbitrários de $v = 10mV s^{-1}$ e $A_p = 100mV$ 125

Figura 94. Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente t_p da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho em MWCPE (72,5:2,5:25 / grafite:MWCNT:óleo mineral); valores arbitrários de $v = 10mV s^{-1}$ e $A_p = 100mV$ 126

Figura 95. Voltamogramas referentes ao estudo da influência da velocidade de varredura, v , da técnica DPV, na análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e TBH (1,00 mmol L⁻¹) em KOH 0,10 mol L⁻¹ em MWCPE (72,5:2,5:25 / grafite:MWCNT:óleo mineral). Condições experimentais: valor otimizado de $t_p = 2 ms$ e valor arbitrário de $A_p = 100mV$ 126

- Figura 96.** Gráficos das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente velocidade de varredura, v , da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho em MWCPE (72,5:2,5:25 / grafite:MWCNT:óleo mineral); valor otimizado de $t_p = 2$ ms e valor arbitrário de $A_p = 100$ mV. 126
- Figura 97.** Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente velocidade de varredura, v , da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho em MWCPE (72,5:2,5:25 / grafite:MWCNT:óleo mineral); valor otimizado de $t_p = 2$ ms e valor arbitrário de $A_p = 100$ mV. 127
- Figura 98.** Voltamogramas referentes ao estudo da influência da amplitude de pulso, A_p , da técnica DPV, na análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e TBH (1,00 mmol L⁻¹) em KOH 0,10 mol L⁻¹ em MWCPE (72,5:2,5:25 / grafite:MWCNT:óleo mineral). Condições experimentais: valores otimizados de $t_p = 2$ ms e $v = 25$ mV s⁻¹. 127
- Figura 99.** Gráficos das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente amplitude de pulso, A_p , da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho em MWCPE (72,5:2,5:25 / grafite:MWCNT:óleo mineral); valores otimizados de $t_p = 2$ ms e $v = 25$ mV s⁻¹. 129
- Figura 100.** Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente amplitude de pulso, A_p , da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho em MWCPE (72,5:2,5:25 / grafite:MWCNT:óleo mineral); valores otimizados de $t_p = 2$ ms e $v = 25$ mV s⁻¹. 128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físicas e químicas do procimidona	12
Tabela 2. Modalidade de emprego do procimidona de acordo com a ANVISA.	13
Tabela 3. Modalidade de emprego do tebutiurrom de acordo com a ANVISA. .	15
Tabela 4. Propriedades físicas e químicas do tebutiurrom	15
Tabela 5. Metodologias de determinação de PRO.	17
Tabela 6. Metodologias de determinação de THB	18
Tabela 7. Métodos eletroquímicos para determinação de agrotóxicos em matriz de água.	22
Tabela 8. Características físicas e químicas da água potável utilizada no experimento.....	31
Tabela 9. Características físicas e químicas da água da lagoa utilizada no experimento.....	31
Tabela 10. Número de elétrons transferidos na oxidação de PRO e TBH.....	61
Tabela 11. Resumo do estudo dos parâmetros das técnicas LSV, SWV e DPV, para análise de PRO e THB simultaneamente.....	68
Tabela 12. Resumo do estudo dos parâmetros da etapa de pré-concentração das técnicas SWV e DPV, para análise de PRO e THB simultaneamente.	75
Tabela 13. Resumo do estudo dos parâmetros da técnica DPV, utilizando eletrodo MWCPE, para análise de PRO e THB simultaneamente.	77
Tabela 14. Equações de regressão linear das curvas analíticas construídas para determinação voltamétrica simultânea de PRO e THB e seus respectivos coeficientes de determinação linear (r^2).	85
Tabela 15. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método	87
Tabela 16. Equação da curva analítica e coeficiente determinação linear (r^2) para as curvas analíticas de PRO e THB obtidas por DPV para os testes de recuperação aparente para a amostra de água potável.....	94
Tabela 17. Equação da curva analítica e coeficiente determinação linear (r^2) para as curvas analíticas de PRO e THB obtidas por DPV para os testes de recuperação aparente para a amostra de água da lagoa UFV.....	94
Tabela 18. Resultados dos ensaios de recuperação aparente de PRO e TBH para as amostras de água potável e água da lagoa UFV.	95
Tabela 19. Repetitividade, expressa pelo coeficiente de variação (CV) para as várias concentrações analisadas no teste de recuperação aparente para água potável e lagoa.	97
Tabela 20. Precisão intermediária, expressa pelo coeficiente de variação (CV) para as várias concentrações analisadas no teste de recuperação aparente para água potável e lagoa.....	97

LISTA DE ABREVIATURAS

ANVISA –	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
A_p –	Amplitude de pulso
b –	Coeficiente angular
CONAMA –	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CPE –	Eletrodo de pasta de carbono (do inglês <i>carbon paste electrode</i>)
CNT –	Nanotubos de carbono (do inglês <i>carbon nanotubes</i>)
C.V –	Coeficiente de variação
DAG –	Divisão de Água e Esgoto
DPV –	Voltametria de pulso diferencial (do inglês <i>differential pulse voltammetry</i>)
EQM –	Eletrodo quimicamente modificado
E_d –	Potencial de depósito
E_p –	Potencial de pico
f –	Frequência
GEAP –	Grupo de Eletroanalítica Aplicada
GC –	Cromatografia gasosa (do inglês <i>gas chromatography</i>)
GC-MS –	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (do inglês <i>gas chromatography-mass spectrometry</i>)
GC-ECD –	Cromatografia gasosa acoplada ao detector de captura de elétrons (do inglês <i>gas chromatography- electron capture detector</i>)
GCE –	Eletrodo de carbono vítreo (do inglês <i>glassy carbon electrode</i>)
HPLC –	Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês <i>high-performance liquid chromatography</i>)
HPLC–DAD –	Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (do inglês <i>high-performance liquid chromatography with diode array detector</i>)
HPLC-UV –	Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao detector ultravioleta visível (do inglês <i>High-performance</i>

	liquid chromatography-visible detector)
IDA –	Ingestão diária aceitável
i.a –	Ingrediente ativo
ICH –	<i>International Conference on Harmonization</i>
I _v –	Incremento de varredura
INMETRO –	Instituto Nacional de Metrologia
I _p –	Corrente de pico
IUPAC –	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
	Cromatografia gasosa a baixa pressão acoplada à espectrometria de massas no modo tandem (do inglês <i>low pressure Gas chromatography coupled to mass spectrometry in tandem mode</i>)
LP-GC-MS/MS –	
LD –	Limite de detecção
LMR –	Limite máximo de resíduos
LQ –	Limite de quantificação
	Voltametria de varredura linear (do inglês <i>linear sweep voltammetry</i>)
LSV –	
MAPA –	Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
MMA –	Ministério do Meio Ambiente
	Eletrodo de pasta de carbono com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (do inglês <i>carbon paste electrode with carbon nanotubes multi-walled</i>)
MWCPE –	
MWCNT –	Nanotubos de carbono de paredes simples (do inglês <i>carbon nanotubes single wall</i>)
OMS –	Organização Mundial da Saúde
PRO –	Procimadona
	Programa de Análises de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos
PARA –	
R.A.(%) –	Porcentagem de recuperação aparente
	Desvio padrão relativo (do inglês <i>relative standard deviation</i>)
RSD –	
r ² –	Coefficiente de determinação

SWCNT –	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (do inglês <i>carbon nanotubes multi-walled</i>)
S_b –	Desvio padrão do branco
SINDAG –	Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola
SWV –	Voltametria de onda quadrada (do inglês <i>square wave voltammetry</i>)
THB –	Tebutiurum
t_p –	Tempo de pulso
t_d –	Tempo de depósito
UFV –	Universidade Federal de Viçosa
CV –	Voltametria cíclica
v –	Velocidade de varredura de potencial
$W_{1/2}$ –	Largura de pico a meia altura

RESUMO

FIDÉLIS, Meilene Ribeiro, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2015. **Método voltamétrico para a determinação simultânea de procimidona e tebutiuron em água.** Orientador: Leonardo Luiz Okumura.

Com a expansão da produção agrícola, a utilização dos agrotóxicos tornou-se uma ferramenta indispensável para o controle de doenças, pragas e plantas daninhas, visando à redução nas perdas ocasionadas por estas, bem como o aumento da produtividade. A intensificação do uso de agrotóxicos, somadas ao uso e manejo inadequado do solo acarretam sérios impactos ao meio ambiente, comprometendo a qualidade do solo e das águas superficiais e subterrâneas. Nesse sentido, considerando a importância do monitoramento de resíduos de agrotóxicos no ambiente, esse trabalho tem por objetivo o desenvolvimento e validação de um método voltamétrico para análise simultânea dos agrotóxicos procimidona e tebutiuron em matriz de água (potável e lagoa da UFV). O procimidona é um fungicida sistêmico, empregado no controle de várias doenças fúngicas, em diversas culturas frutíferas e hortaliças, pertencente ao grupo das dicarboximidas, e o tebutiuron, é um herbicida pertencente ao grupo químico da uréia, registrado no Brasil para o controle de plantas daninhas mono e dicotiledôneas na cultura de cana-de-açúcar. Inicialmente, fez-se a caracterização qualitativa do sistema eletroquímico por voltametria cíclica (CV) utilizando eletrodo de pasta de carbono (CPE). Os estudos sugerem que o transporte de massa dos analitos da solução até a superfície do eletrodo é controlado por difusão e que a oxidação tanto de procimidona quanto de tebutiuron ocorre por meio de uma transferência eletrônica irreversível de um elétron entre cada um dos analitos e a superfície do eletrodo de trabalho. A oxidação do procimidona ocorre próximo ao potencial de +0,820 V (vs. Ag|AgCl, KCl 3 M) enquanto que a oxidação de tebutiuron ocorre próximo ao potencial de +1,075 V (vs. Ag|AgCl, KCl 3 M) em solução de eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹. As análises quantitativas foram realizadas por voltametria de pulso diferencial (DPV), visto que esta técnica se mostrou mais sensível e seletiva, com limites de detecção para procimidona de 0,525 mg L⁻¹, 0,486 mg L⁻¹ e 0,398 mg L⁻¹, e quantificação de 1,75 mg L⁻¹, 1,62 mg L⁻¹, 1,33 mg L⁻¹, na ausência de matriz, presença de matriz de água potável e água da lagoa da UFV, respectivamente. Já para THB

os limites de detecção foram de 0,574 mg L⁻¹, 0,589 mg L⁻¹ e 0,534 mg L⁻¹, e quantificação de 1,91 mg L⁻¹, 1,96 mg L⁻¹, 1,78 mg L⁻¹, na ausência de matriz, presença de matriz de água potável e água da lagoa da UFV, respectivamente. O método apresentou repetibilidade entre 1,01 e 4,20%, precisão intermediária entre 4,08 e 9,56%, e recuperação entre 90,6 e 115,1 % para procimidona. Para tebutiurum a repetibilidade ficou entre 1,59 e 3,92, a precisão intermediária entre 4,84 e 7,46 % e a recuperação entre 91,3 a 239,0%. Estes resultados indicam que a metodologia desenvolvida apresenta seletividade, simplicidade e baixo custo para quantificação simultânea de procimidona e tebutiurum em amostras de água.

ABSTRACT

FIDÉLIS, Meilene Ribeiro, M. Sc, Universidade Federal de Viçosa, March 2015, **Voltammetric method for simultaneous determination of promycidone and tebuthiuron in water**. Adviser: Leonardo Luiz Okumura.

As agricultural production expands, the use of agrochemicals has become an indispensable tool to control diseases, plagues and weeds, aiming both for the reduction of losses caused by them and the increase in productivity. Serious impact on the environment is caused by the intense use of agrochemicals, together with inadequate manipulation of soil, which negatively affect the quality of the soil and surface and underground waters. One should therefore consider the importance of monitoring residues of agrochemicals in the environment, and, in view of this, the objective of this work is to develop and validate a voltammetric method for the simultaneous analysis of the agrochemicals promycidone and tebuthiuron in aqueous matrices (both potable and nonpotable water). Promycidone is a systemic fungicide, used in the control of several fungal diseases, in various fruit and vegetable crops, which belongs to the group of dicarboximides. Tebuthiuron is a herbicide belonging to the chemical group of urea, registered in Brazil for the control of mono and dicotyledonous weeds that grow in sugar cane crops. The first step of the work was the qualitative characterization of the electrochemical system by cyclic voltametry (CV) using a carbon paste electrode (CPE). The studies suggest that the mass transfer of analytes from the solution to the surface of the electrode is controlled by diffusion, and that oxidation of both promycidone and tebuthiuron occurs by means of an irreversible electronic transfer of one electron between each analyte and the surface of the work electrode. Oxidation of promycidone occurs close to the +0.820 V potential (vs. Ag|AgCl, KCl 3,0 mol L⁻¹), whilst oxidation of tebuthiuron occurs close to the +1.075 V potential (vs. Ag|AgCl, KCl 3,0 mol L⁻¹), in a 0.1 M KOH solution as supporting electrolyte. Quantitative analyses were carried out by differential pulse voltammetry (DPV), since this technique has proved to be more sensitive and selective, with detection limits for promycidone of 0.525 mg L⁻¹, 0.486 mg L⁻¹, and 0.398 mg L⁻¹, and quantification limits of 1.750 mg L⁻¹, 1.620 mg L⁻¹, and 1.330 mg L⁻¹, in the absence of matrix, in the potable water matrix, and in the nonpotable water matrix, respectively. As for tebuthiuron, the detection and quantification limits

were (0.574 mg L⁻¹, 0.589 mg L⁻¹, and 0.534 mg L⁻¹), and (1.750 mg L⁻¹, 1.620 mg L⁻¹, and 1.330 mg L⁻¹), in the absence of matrix, in the potable water matrix, and in the nonpotable water matrix, respectively. The reproducibility of the technique ranged between 1.01 and 4.20 %, with intermediate precision between 4.08 and 9.56 %, and recovery rate between 90.6 and 115.1 % for promycidone. The same data for tebuthiuron were: reproducibility between 1.59 and 3.92 %, intermediate precision between 4.84 and 7.46 %, and recovery between 91.3 and 239.0 %. The results indicate that the new method is selective, simple and cheap, to simultaneously quantify promycidone and tebuthiuron in water samples.

***1** Introdução*

1.1 Agrotóxicos: aspectos gerais

A infestação de pragas nas lavouras tem causado danos ao homem, desde os primórdios da humanidade, seja pela diminuição da quantidade de alimentos a serem colhidos ou pela transmissão de doença às pessoas ou animais que as cercam.

Dessa forma, vários métodos de controle de pragas foram testados e alguns relatos indicam que na Antiguidade, o homem fazia uso de substâncias naturais na proteção das lavouras contra seres vivos nocivos, sem causar danos ao meio ambiente (RODRIGUEZ, 2012).

Com o passar do tempo, devido o aumento da população mundial, surgiu a necessidade de elevar a produção de alimentos e a agricultura passou a ser orientada para a atividade comercial, cujo foco é a produtividade. Conseqüentemente tornou-se necessário o uso de novas tecnologias e produtos para o controle de pragas. (MAGALHÃES, 2010).

Uma das mais importantes mudanças que ocorreram na forma e nos meios de produção agrícola foi a utilização de fertilizantes, máquinas agrícolas e o desenvolvimento e utilização dos agrotóxicos, também chamados de pesticidas, agroquímicos, biocidas, praguicidas e defensivos agrícolas (RODRIGUEZ, 2012). Essas substâncias químicas são destinadas à proteção de culturas agrícolas e áreas urbanas contra a ação danosa de formas de vida animal e/ou vegetal (MOURA, 2008).

No Brasil, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) estabelece que a denominação mais adequada para essas substâncias é o termo agrotóxico. A lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, regulamentada pelo Decreto nº 4.074/2002, tem como definição (BRASIL, 2002):

“Agrotóxicos – são os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento dos 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 as substâncias e produtos

empregados como desfolhantes, desseccantes, estimuladores e inibidores de crescimento;” (BRASIL, 2002)

Os agrotóxicos podem ser classificados de diferentes maneiras, sendo elas, de acordo com a espécie alvo a qual o agrotóxico é destinado, a natureza química, o modo de ação e a toxicidade dessas substâncias (RODRIGUEZ, 2012).

De acordo com a função, ou alvos de ação, os agrotóxicos são classificados como inseticidas (usados no controle de insetos), fungicidas (função de destruir ou inibir fungos), herbicidas (usados no combate às plantas invasoras), raticidas (usados no combate a ratos e outros roedores), moluscocidas (função de combater moluscos), nematicidas (função de combater nematóides), acaricidas (utilizados no combate a ácaros), desfolhantes (função de eliminar folhas indesejadas) e fumigantes (utilizados no combate às bactérias do solo) (RODRIGUEZ, 2012).

Segundo ao modo de ação, os agrotóxicos são divididos em não sistêmicos (ingestão, contato, microbiano e fumegante) e os sistêmicos (são transportados pela seiva do vegetal em quantidade letal para o inseto) (ARAÚJO, 2010)

Quanto à toxicidade os agrotóxicos são divididos de acordo com as classes, variando de I (altamente tóxico) à IV (pouco tóxico), com base no grau de toxicidade para o homem, segundo a LD₅₀ que é a dose capaz de provocar a morte de, pelo menos, 50% das espécies estudadas (geralmente ratos ou camundongos) (RIBAS, 2009). Já a classificação, levando-se em consideração a estrutura química, os agrotóxicos podem ser divididos em orgânicos (sintéticos ou naturais) e inorgânicos (RODRIGUEZ, 2012). Algumas classes químicas são compostas por organoclorados, carbamatos, organofosforados, piretróides, derivados de uréia, bipiridílios e nitrocompostos, sendo que alguns deles podem causar riscos à saúde e ao meio ambiente (UNNEVEHR *et al.*, 1997).

O Brasil, por ser um país de ampla área rural e clima favorável, é um dos maiores produtores e exportadores de produtos agrícolas do mundo, como consequência, devido também a outros fatores, como por exemplo, o uso indiscriminado dessas substâncias, a fiscalização e monitoramento do uso

desses insumos agrícolas não tão rigorosa como deveria, e também a resistência que as pragas adquiriram devido ao longo período de utilização desses defensivos faz com que o país seja um grande consumidor de agrotóxicos (BASTOS *et al.*, 2011). Isso pode ser observado com base nos dados da ANVISA e do Observatório da Indústria dos Agrotóxicos da Universidade Federal do Paraná (UFPR), divulgados durante o 2º Seminário sobre Mercado de Agrotóxicos e Regulação, realizado em abril de 2012 na cidade de Brasília (DF), onde mostra que, nos últimos dez anos, enquanto, o mercado mundial de agrotóxicos cresceu 93 %, o mercado brasileiro cresceu 190 % (ANVISA & UFPR, 2012.)

Entre os países consumidores de agrotóxicos, o Brasil ocupa posição de destaque. Segundo o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG), o Brasil é o maior consumidor de agrotóxicos do mundo, assumindo esse posto em 2008 (FIOCRUZ, 2010; SINDAG, 2014)

A Figura 1 ilustra esse crescimento do consumo de agrotóxicos no Brasil. Segundo dados do SINDAG, o mercado nacional registrou a venda de 599 milhões de litros no ano de 2002, subindo para 852 milhões de litros em 2011 (SINDAG, 2014, MAPA, 2010 e 2012).

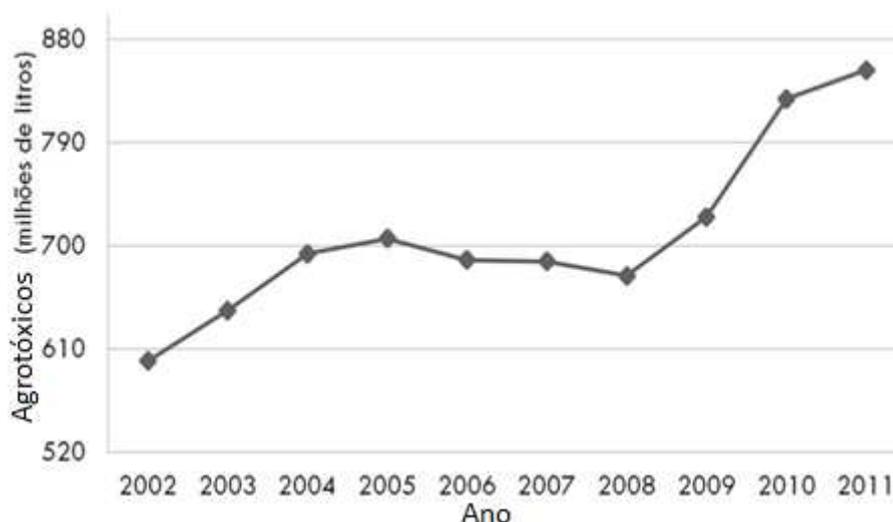


Figura 1. Consumo de agrotóxicos no Brasil. Fontes: SINDAG 2014; MAPA, 2010 e 2012.

Em 2011, a venda de agrotóxicos alcançou US\$ 8,5 bilhões, sendo este valor, 16,3% a mais que as vendas de 2010. Tais números mostram que o Brasil possui uma das maiores evoluções no consumo de agrotóxicos o que se

deve, entre outros fatores, ao fato de o Brasil ser um país tropical, onde os produtores utilizam mais agrotóxicos, por fazer duas safras por ano (SINDAG, 2014, MAPA, 2010 e 2012).

Com relação às classes, os agrotóxicos de maior comercialização no Brasil são os herbicidas, representando 45% e as demais categorias somam 29% (ANVISA & UFPR, 2012).

Diversas formulações de agrotóxicos são comercializadas no Brasil, sendo as culturas que registram maiores consumo a soja, o algodão, a cana-de-açúcar, o milho, o café, as frutas cítricas e o arroz (MAPA, 2010)

Segundo dados da ANVISA, levantados pelo Programa de Análises de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), destinado a avaliar os níveis de resíduos de agrotóxicos nos alimentos consumidos pela população brasileira, apontam que, em 2010, pelo menos um terço das amostras de frutas, verduras e legumes coletadas foram consideradas insatisfatórias, com diversas irregularidades, como quantidades de agrotóxicos muito acima do permitido, presença de ingredientes ativos inapropriados para a cultura em que foram detectados, além de produtos proibidos pela legislação (ANVISA, 2014).

Geralmente, é a ANVISA quem determina os valores de limites máximos de resíduos (LMR) permitidos para um determinado produto, em uma determinada cultura, dentro da faixa de segurança toxicológica e também o fator de ingestão diária aceitável (IDA), um parâmetro global definido pela Organização Mundial da Saúde (OMS), que se aplica a toda substância química que possa ser ingerida indicando quantidade máxima dessa substância que pode ser ingerida por um indivíduo durante toda a vida, sem oferecer risco à saúde, baseando-se nos conhecimentos atuais (CARNEIRO *et al.*, 2012).

Apesar dos benefícios do uso dos agrotóxicos à produção agrícola, o uso intensivo tem afetado negativamente o ambiente como um todo, ocasionando danos à saúde humana e animal. Segundo RODRIGUEZ (2012) a exposição humana a agrotóxicos constitui um problema de saúde pública em todo o mundo. Esse fato leva a preocupação para as autoridades sanitárias nacionais, sendo os agrotóxicos a segunda maior causa de intoxicações no país, ficando atrás somente dos remédios, que aparecem como a maior causa de intoxicações no Brasil (ANVISA, 2013; BASTOS *et al.* 2011).

Diante desse fato e da toxicidade que os agrotóxicos apresentam à saúde humana e à manutenção da biodiversidade, deve-se intensificar os estudos que possibilitem um monitoramento eficiente desses compostos, visando à redução dos riscos de contaminação (DORES & DE-LAMONICA-FREIRE, 2001). Nesse trabalho, o foco de estudo foi a água, sendo que o uso indiscriminado desses insumos agrícolas aliado a falta de consciência da população na proteção do solo e da água aumentam a probabilidade de poluição ambiental.

Dessa forma, esse trabalho se propõe a desenvolver um método analítico para avaliar simultaneamente os riscos de contaminação dos recursos hídricos pelos agrotóxicos procimidona (PRO) e tebutiuram (THB).

1.2 Contaminações dos recursos hídricos por agrotóxicos

Os agrotóxicos têm sido utilizados por décadas, devido à sua eficácia em controlar uma grande variedade de pragas, doenças e plantas daninhas que invadem as lavouras. E, com o aumento da produção agrícola, a quantidade e variedade de agrotóxicos aplicados têm aumentado a cada ano. Certamente, sem o uso desses compostos químicos a qualidade e a quantidade de alimentos seriam afetadas, além da necessidade de uma maior quantidade de mão de obra, ocasionando uma possível queda na produção de alimentos e promovendo uma alta nos preços dos produtos agrícolas. De acordo com a ANVISA os agrotóxicos são usados na agricultura como uma proposta vantajosa para o aumento da produtividade e qualidade dos produtos ou até mesmo com o intuito de reduzir o trabalho e a energia gastos no processo produtivo. (ANVISA, 2013).

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

Ainda que seja admitida a necessidade do controle químico das pragas, uma vez que são inúmeros os exemplos de safras integralmente perdidas devido a ação predatória de pragas, os problemas ambientais poderiam ser reduzidos. Em muitos casos, o que se observa, são aplicações frequentes, sem

controle de dosagens, e manuseios indevidos dos recipientes, sendo o descarte de produtos e lavagens de galões utilizados muitas vezes nas águas naturais. E atingindo as águas naturais, pouco se pode fazer no sentido de reverter os prejuízos de qualidade que, neste caso são muito sérios, portanto, esses problemas de contaminação das águas devem ser resolvidos na fonte geradora (FILHO, 2009).

O uso intensivo dos agrotóxicos tem elevado a quantidade de resíduos desses compostos em diferentes compartimentos ambientais incluindo a água, o solo e o ar, além dos produtos alimentícios, flora e fauna (SILVA, 2012). E a distribuição desses agrotóxicos nos diferentes compartimentos do meio ambiente, é dependente das propriedades físico-químicas desses compostos. No ar, são originários da pulverização e também por volatilização. No solo, são encontrados devido a derramamentos ou descartes inadequados, podendo estes poluentes seguir por diferentes caminhos incluindo a degradação por luz solar, calor, interação com partículas do solo, bactérias, etc., gerando produtos inofensivos ou não; podem ser absorvidos pelo solo, podem ser levados pelas enxurradas para rios e reservatórios de águas naturais ou artificiais; e, também, por lixiviação podem atingir lençóis de água, contaminando-os e comprometendo seu uso (PACHECO, 2010). Em águas superficiais são originários da lavagem por água da chuva, derramamentos ou uso em campanhas de saúde pública (KOMATSU & VAZ, 2004). Adicionalmente, alguns fatores climáticos favorecem a transferência desses poluentes do sistema terrestre para o aquático, sendo eles, alta pluviosidade, e a presença de solos rasos e arenosos com declividade acentuada (SPONGBERG & MARTIN-HAYDEN, 1997).

A contaminação por resíduos de agrotóxicos não fica restrita a apenas água, ar e ao solo. Em consequência da ingestão de alimentos ou água contaminada, vários casos são relatados sobre a presença de resíduos desses poluentes em amostras de sangue, urina e, até mesmo no leite materno. (CHIARADIA, *et. al*, 2008; PALMA, 2011). Além disso, a contaminação do homem também ocorre frequentemente durante o processo de pulverização nas inúmeras culturas, e ainda, por acidentes ambientais ocasionados pela utilização ou armazenamento incorretos dos agrotóxicos (MS, 2013)

É importante salientar que até as áreas que não são alvos de resíduos de agrotóxicos, por estarem distantes das regiões onde esses compostos foram originalmente aplicados, podem ser contaminadas. Essa contaminação indireta pode ocorrer através da volatilização dos compostos aplicados ou pela pulverização dos agrotóxicos, que podem ser transportados por correntes aéreas e se depositarem em solos e águas distantes (FERREIRA, 2013). É ainda mais preocupante saber que estudos mostram que muitos destes produtos químicos também resistem ao tratamento de água potável (CARBO *et al.*, 2008; HILDEBRANT *et al.*, 2008).

Dessa forma, os possíveis efeitos dos agrotóxicos à saúde humana e ao meio ambiente tornaram-se uma grande preocupação à comunidade científica, principalmente quando o recurso hídrico, potencialmente contaminado for destinado ao consumo humano. Tal preocupação decorre ao fato de que a água não é um recurso inesgotável e representa o constituinte principal de todos os organismos vivos. Da água existente no planeta, cerca de 97% são salgadas (mares e oceanos), 2% constituem-se de geleiras inacessíveis, restando apenas 1% de água doce, acumuladas em lençóis subterrâneos, rios e lagos, distribuídos de forma desigual pela Terra. Dessa distribuição, o Brasil retém 12%, sendo um país privilegiado nesse aspecto. Dessa reserva brasileira de água doce, 80% encontram-se na região Amazônica, ficando os restantes 20% limitados ao abastecimento das áreas do território brasileiro onde se concentram 95% da população (DORES *et al.* 2008; EMBRAPA, 2013).

A água, por ser um solvente versátil, é utilizado em todo o mundo para diferentes finalidades. Como consequência frequentemente transporta para longe do local de produção de descarga, resíduos tóxicos e, sua presença pode degradar severamente o ambiente do rio, lago ou riacho receptor (DORES *et al.*, 2008; SILVA *et al.*, 2008). Em relação à água, embora a agricultura seja apenas uma das inúmeras fontes não-pontuais de poluição, geralmente é indicada como a maior contribuinte de todas as categorias de poluentes (GOMES *et al.* 2008; TAVANTI *et al.* 2009; LOURENÇATO, 2010; SCORZA JÚNIOR e REGITANO, 2012).

Na agricultura, os agrotóxicos são aplicados intencionalmente nas plantas ou no solo, mas estudos têm mostrado que até mesmo aqueles aplicados diretamente nas plantas têm como destino final o solo, sendo que

aproximadamente 50% da dose podem ter como destino final esse compartimento ambiental, sendo lavados das folhas através da ação das chuvas ou da água de irrigação. Ao chegarem no solo as três principais formas que os agrotóxicos podem atingir os ambientes aquáticos são escoamento superficial, volatilização e lixiviação a partir das áreas onde acontecem as aplicações. Estas substâncias podem ser acumuladas nas águas (superficiais e subterrâneas), nos organismos aquáticos e alcançar o sedimento, conforme ilustrado na Figura 2 (MARTINI, 2010; NETO, 2010).

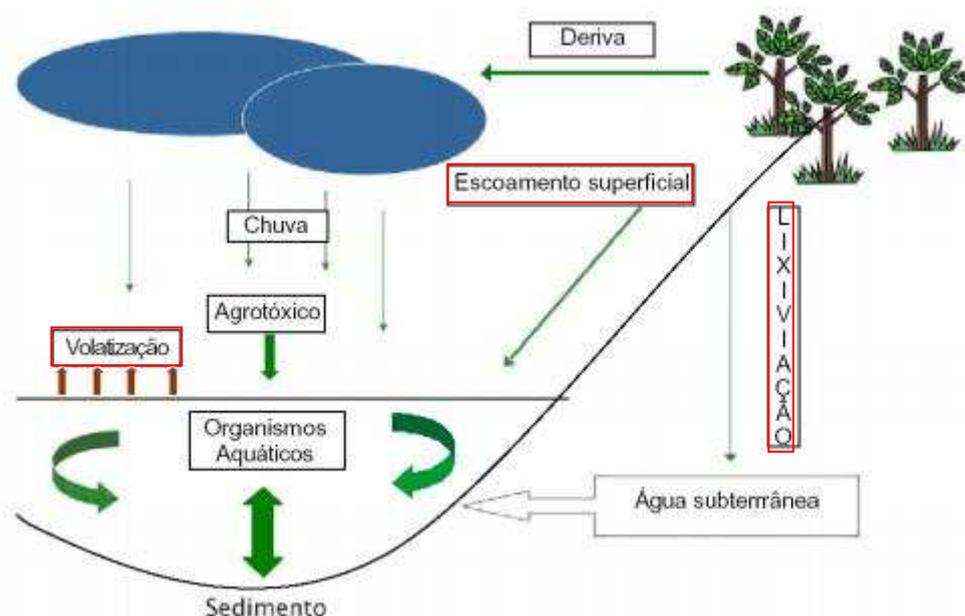


Figura 2. Dinâmica dos agrotóxicos em ecossistemas aquáticos. Fonte: BEDOR, 2008.

Apesar de haver o predomínio de uma dessas três formas de contaminação da água, dependendo do relevo, do tipo de agrotóxico utilizado, das condições climáticas da região, do tipo e manejo do solo, em geral, esses três tipos de transporte estão relacionados, não ocorrendo de forma independente. (MARTINS, 2010; SCORZA JÚNIOR e REGITANO, 2012).

A contaminação dos lençóis freáticos ocorre por lixiviação dos agrotóxicos através do solo, sendo que, certas práticas agrícolas, como o uso excessivo e inadequado dos agrotóxicos, a destruição da cobertura vegetal dos solos para plantio, a não preservação das matas ciliares e das vegetações protetoras de nascentes, dentre outros fatores são responsáveis por grande parte dos problemas dos recursos hídricos. (GOMES *et al.* 2008; TAVANTI *et al.* 2009; LOURENÇATO, 2010; SCORZA JÚNIOR e REGINATO, 2012). De

forma geral, os principais fatores determinantes da lixiviação do agrotóxico no solo são a estrutura química e a propriedade dos compostos, as condições climáticas e as características químicas, físicas e biológicas do solo. A disponibilidade e conseqüentemente o transporte dos agrotóxicos no solo são dependentes dos processos de sorção das moléculas aliados às condições ambientais (pluviosidade, temperatura, etc.). Moléculas altamente adsorvidas aos colóides do solo e também moléculas que são mineralizadas rapidamente, tendem a apresentar um baixo potencial de lixiviação resultando em alto potencial de transporte via escoamento superficial (LOURENÇATO, 2010). Esse outro importante processo de transporte chamado escoamento superficial é favorecido por chuvas mais intensas, ocorrendo na superfície do solo através da água das enxurradas, podendo ter como destino final os lagos e rios, ocasionando suas contaminações (MARTINI, 2010; SCORZA JÚNIOR e REGITANO, 2012).

Os resíduos dos agrotóxicos presentes na água podem tanto se ligar ao material particulado em suspensão, como se depositar no sedimento ou ser absorvido por organismos, podendo então ser acumulados. Eles podem ser transportados pelo sistema aquático por difusão nas correntes de água ou nos corpos dos organismos aquáticos. Alguns agrotóxicos podem também retornar à atmosfera por volatilização, deixando claro que há uma interação contínua dos resíduos dessas substâncias entre o sedimento e a água, influenciada pelo movimento da água, turbulência e temperatura. Esta interação pode resultar em maior tempo de exposição dos organismos aquáticos aos compostos tóxicos (MARTINI 2010).

Uma vez no ambiente, os agrotóxicos podem causar sérios danos à saúde humana e animal, dependendo da toxicidade do grupo químico, do tempo de exposição, da quantidade aplicada, da persistência no ambiente (tempo de meia vida, ou seja, o tempo necessário para que a concentração do composto diminua 50%) e especialmente de suas características físicas e químicas. (GOMES *et al.*, 2002). Alergias, disfunções no fígado, alterações neurológicas e até câncer são algumas das doenças associadas ao consumo excessivo de agrotóxicos, aplicados no cultivo da maioria das frutas, verduras e legumes vendidos no país (PACHECO, 2010). A Organização Mundial da Saúde calcula em 20 mil o número anual de óbitos em consequência da manipulação,

inalação e consumo indireto de agrotóxicos, a maioria em países de terceiro mundo (MARTINS, 2004; CRQ-V, 2006).

Os padrões de qualidade da água são baseados em um conjunto de parâmetros e respectivos limites estabelecidos com base em critérios científicos que avaliam o risco para o ambiente e a saúde humana e animal. No Brasil, o Ministério do Meio Ambiente (MMA), através do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), dispõe da Resolução nº 357 de 17 de março de 2005 que regulamenta as disposições dos corpos d'água e estabelece condições para o lançamento de efluentes (BRASIL, 2005). Adicionalmente a essa resolução tem-se a Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357 do CONAMA (BRASIL, 2011). Especificamente sobre a qualidade da água para o consumo humano, o Ministério da Saúde, através da Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011, estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, incluindo limites para resíduos de agrotóxicos. De acordo com essa Portaria, torna se obrigatória o cumprimento do seu conteúdo em todo o território nacional (BRASIL, 2011). No entanto, como nem todos os grupos de poluentes estão descritos em normativas brasileiras, busca-se respaldo em legislações internacionais, como por exemplo, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U. S. EPA, 1995) e da União Européia (CEE, 1980).

De acordo com ESPÍNDOLA (2011), devido o Brasil ser um país de território extenso com muitas propriedades pequenas (82%), os agricultores de modo geral, recebem pouca ou nenhuma informação sobre a utilização dos agrotóxicos e conseqüentemente sobre os riscos de contaminação por esses compostos. Dessa forma, muitas vezes não escolhem o agrotóxico correto, não possuem conhecimento no preparo, aplicação, transporte, armazenamento e descarte das embalagens e sobras desses agrotóxicos. Por esse motivo, é indispensável um programa de monitoramento para a população, sendo assim, metodologias mais rápidas e precisas de análises de agrotóxicos vêm sendo desenvolvidas com foco de tornar o custo mais baixo, com maior acesso da comunidade de maneira geral e mais rapidamente.

1.3 Agrotóxicos estudados nesse trabalho

1.3.1 Procimidona (PRO)

O N-(3,5-diclorofenil)-1,2-dimetil-ciclopropano-1,2-dicarboximida (Figura 3), ingrediente ativo de nome comum procimidona (PRO), é um fungicida sistêmico, de classificação toxicológica IV de acordo com a ANVISA. É empregado no controle de várias doenças fúngicas, em diversas culturas frutíferas e hortaliças, pertencente ao grupo das dicarboximidas. Esse grupo de fungicida age na proteção e cura inibindo crescimento das micelas, combatendo os fungos *Monilia*, *Botrytis*, *Sclerotium*, *Sclerotinia*, *Gloesporium* e *Colletotrichum*. (ANVISA, 2013)

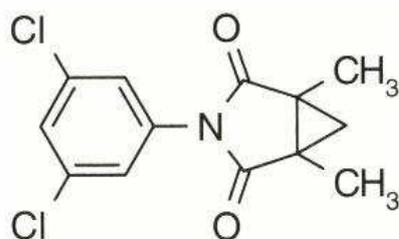


Figura 3. Fórmula estrutural do composto procimidona.

A Tabela 1 resume algumas características físicas e químicas do composto.

Tabela 1. Propriedades físicas e químicas do procimidona

Parâmetros físicos e químicos	Parâmetros
Fórmula química	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂
Massa molecular	284,13 g mol ⁻¹
Densidade	1,515 mg L ⁻¹ (20 °C)
Coefficiente de partição octanol/água (log k _{ow})	3,30 (25°C)
Temperatura de fusão	163-164,5°C
Temperatura de decomposição	360°C
Pressão de vapor	2,30 x 10 ⁻⁵ Pa (25°C)
Solubilidade em água	4,5 mg L ⁻¹ (25 °C)
Solubilidade em acetona	180 g L ⁻¹ (25 °C)
Solubilidade em xileno	43 g L ⁻¹ (25 °C)
Solubilidade em clorofórmio	210 g L ⁻¹ (25 °C)
Solubilidade em metanol	16 g L ⁻¹ (25 °C)

Fonte: CERRI, 2008 *apud* TOMOLIN (1994) e FAO (2006)

O procimidona é usado em frutas como morangos e uvas e flores ornamentais dentre outras culturas mostrados na Tabela 2, de acordo com a ANVISA.

Tabela 2. Modalidade de emprego do procimidona de acordo com a ANVISA.

Culturas	Modalidade de emprego (aplicação)	LMR (mg/kg)	Intervalo de segurança
Alface	Foliar	5,0	3 dias
Algodão	Semente	0,2	164 dias
Alho	Em bulbilhos	0,1	(1)
Batata	Solo	0,2	7 dias
Cebola	Foliar	0,5	1 dia
Cenoura	Foliar	1,0	7 dias
Feijão	Foliar	0,5	14 dias
Gladíolo	Foliar		U.N.A
Maçã	Foliar	2,0	7 dias
Melancia	Foliar	0,05	7 dias
Melão	Foliar	0,05	14 dias
Morango	Foliar	3,0	1 dia
Pêssego	Foliar	1,0	7 dias
Rosa	Foliar		U.N.A
Tomate	Foliar	2,0	3 dias
Uva	Foliar	3,0	7 dias

LMR=Limite máximo de resíduo

U.N.A= Uso não alimentar

(1) Intervalo de segurança não determinado devido a modalidade de emprego

* Ingestão Diária Aceitável (IDA) = 0,1 mg/kg de peso corporal.

No Brasil, o produto com ingrediente ativo procimidona é comercializado com os nomes de Sialex 500 e Sumilex 500 WP. O produto Sumilex 500 é uma formulação de procimidona como pó molhável, com a concentração do ingrediente ativo de 50% m/m, sendo 500g do ingrediente ativo (i.a) procimidona por quilograma de produto comercial.

Fungicidas sistêmicos (ou de penetração), como é o caso do procimidona, podem ser aplicados nos solos, por meio da água de irrigação ou diretamente sobre a cultura. Em qualquer desses casos, eles serão absorvidos pelas raízes e pelas folhas e translocados para todas as partes das plantas, podendo chegar pela cadeia alimentar ao homem. Em relação ao modo de ação, o fungicida não precisa obrigatoriamente matar o fungo, alguns como é o caso do procimidona controlam doenças inibindo o crescimento micelial (GARCIA, 1999).

Quanto à toxicidade, os fungicidas dicarboximidas apresentam baixo risco de intoxicações para diferentes tipos de exposição humana (RADICE *et al.*, 2006; QI, 2010).

A avaliação toxicológica realizada de acordo com a FAO/OMS, estabeleceu a ingestão diária aceitável $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ de peso corpóreo, baseado nos efeitos sub-crônicos em ratos, camundongos e cães e efeitos crônicos em ratos (FAO, 2006).

A norma geral adotada internacionalmente não contempla a realização de estudos sobre os mecanismos de ação, absorção e excreção do produto em seres humanos. Entretanto, estudos efetuados com animais de laboratório demonstraram que a ação do produto foi bastante reduzida, a sua absorção pelo trato gastrointestinal e a excreção é rápida, principalmente pela urina (89,8%), fezes (10,3%) e CO_2 (0,2%) em 7 dias (CERRI, 2008).

Em estudos do efeito agudo em animais de laboratório foi observada prostração, alteração do tônus muscular por 72 horas, com retorno à normalidade em 96 horas, sem irritação da pele e olhos. Em estudos crônicos, também com animais de laboratório, não foram encontradas evidências que representam risco significativo, quando relacionados ao homem (CERRI, 2008).

1.3.2 Tebutiurom (THB)

O tebutiurom (THB), nome comum dado ao herbicida derivado da uréia, de classificação toxicológica II (altamente tóxico) segundo a ANVISA é utilizado no controle das plantas infestantes na cultura de cana-de-açúcar e pastagens (Tabela 3) (ANVISA, 2013). Esse herbicida é eficiente no controle de diversas plantas daninhas de grande importância para a cultura de cana-de-açúcar, apresentando boa seletividade à cultura, controle de espécies de grande relevância, alta solubilidade o que facilita a sua movimentação no solo e elevada persistência com tempo de meia vida de 12 a 15 meses (U.S. EPA, 1994; RODRIGUES & ALMEIDA, 2005; CAUX *et al.*, 1997). As doses de aplicação variam de $0,8$ a $1,2 \text{ kg ha}^{-1}$ em função das características físicas do solo e uma única aplicação pode manter a cultura limpa até a época de colheita (RODRIGUES & ALMEIDA, 2005).

Tabela 3. Modalidade de emprego do tebutiurom de acordo com a ANVISA.

Culturas	Modalidade de emprego (aplicação)	LMR (mg/kg)	Intervalo de segurança
Cana-de-açúcar	Pré-emergência	1,0	(1)
Pastagens	Pré/pós-emergência	20,0	(1)

LMR= Limite máximo de resíduo

(1) Intervalo de segurança não determinado devido à modalidade de emprego.

Uso não agrícola. Modalidade de emprego: aplicação em margens de rodovias e ferrovias, áreas sob rede de transmissão elétrica, pátios industriais, oleodutos e aceiros.

O tebutiurom é conhecido quimicamente por 1-(5-*tert*-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3-dimetilurea, cuja fórmula estrutural é apresentada na Figura 4 e a Tabela 4 resume algumas das características físicas e químicas desse composto.

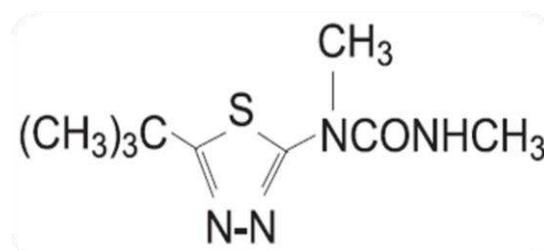


Figura 4. Fórmula estrutural do composto tebutiurom.

Tabela 4. Propriedades físicas e químicas do tebutiurom

Parâmetros físicos e químicos	Parâmetros
Fórmula química	C ₉ H ₁₆ N ₄ OS
Massa molecular	228,31 g mol ⁻¹
Estado físico a 25 °C	Sólido branco cristalino
Coefficiente de partição octanol/água (log K _{ow})	1,79 (25°C)
Temperatura de fusão	159-161°C
Pressão de vapor	2,70 x 10 ⁻⁴ Pa (25°C)
Solubilidade em água	2,5 g L ⁻¹ (25 °C)
Solubilidade em acetona	70 g L ⁻¹ (25 °C)
Solubilidade em acetonitrila	60 g L ⁻¹ (25 °C)
Solubilidade em benzeno	3,7 g L ⁻¹ (25 °C)
Solubilidade em clorofórmio	250 g L ⁻¹ (25 °C)
Solubilidade em hexano	6,1 g L ⁻¹ (25 °C)
Solubilidade em metanol	170 g L ⁻¹ (25 °C)

Fonte: U.S. EPA (1994); U.S. EPA (1994) *apud* CAUX *et al.*, (1997); WSSA (1983) *apud* CAUX *et al.*, (1997); WEBER (1980)

De acordo com CAUX *et al.* (1997), a empresa Eli Lilly and Co. (agora Dow Agrosiences) introduziu o TBH no Brasil em 1974 sob o número de

código EL-103 para uso na cultura de cana-de-açúcar. Atualmente são registradas no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) 14 formulações com este ingrediente ativo, disponíveis nas formas de suspensão, granulado e pó molhável, podendo citar Aval, Aval (100 e 800), Bimate AS, Butiron, Combine 500 SC, Fortalezabr, Graslan 100 Peletizado, Lava, Lava (100 e 800), Perflan, Perflan 800 BR e Spike (MAPA, 2013).

O THB é um herbicida pertencente ao grupo químico dos derivados da uréia e, portanto, age pela inibição do fotossistema II. A absorção do composto é radicular, e uma vez dentro do tecido vegetal é transportado até as membranas dos cloroplastos. A inibição da fotossíntese acontece pela ligação dos herbicidas desse grupo ao sítio de ligação da quinona (Q_B), na proteína D1 do fotossistema II, o qual se localiza nas membranas dos tilacóides dos cloroplastos, causando por consequência, o bloqueio do transporte de elétrons de quinona A (Q_A) para Q_B , o que provoca a paralisação de CO_2 e a produção de ATP e $NADPH_2$, os quais são compostos essenciais para o crescimento das plantas (TOFOLI, 2004).

A degradação do THB é realizada principalmente de forma microbiana. De acordo com a FERRACINI *et al.* (2005), o THB possui alto potencial de lixiviação, e conseqüentemente, podem atingir as águas subterrâneas.

As perdas por foto-decomposição e volatilização são insignificantes. Como o THB apresenta baixa pressão de vapor, prevê-se que quantidades insignificantes do herbicida são suscetíveis de serem liberados para a atmosfera (U. S. EPA, 1994; RODRIGUES & ALMEIDA, 2005).

De acordo com LOURENCETTI (2006), um estudo de resíduos de alguns herbicidas em água, incluindo o THB utilizando a cromatografia, foi realizado, monitorando as concentrações desses compostos de 1995 a 1999, demonstrando a presença de THB em todas as amostras analisadas. Embora as concentrações encontradas estarem abaixo do nível crítico para padrão de potabilidade estabelecidos pela Comunidade Econômica Européia ($0,1 \mu g L^{-1}$ por pesticida em uso individual e $0,5 \mu g L^{-1}$ por pesticidas totais), os autores alertam para o perigo de contaminação da água subterrânea pelo THB, visto que, uma vez presente na água a sua concentração pode aumentar, devido à existência de condições ambientais favoráveis à preservação da molécula em

profundidade, tais como baixa temperatura, baixa atividade biológica e ausência de luz.

Em relação aos danos causados à saúde, alguns estudos realizados por diversos pesquisadores, citados no trabalho de CAUX *et al.* (1997), mostram que ainda não tem indicativos de que o THB apresente qualquer potencial carcinogênico ou mutagênico. Indicaram também que o herbicida THB e seus metabólicos não são bioacumulados a um grau significativo em mamíferos, pois, quando ingerido o THB é metabolizado e rapidamente excretado. Porém, em relação à toxicidade crônica, os estudos sugerem que a exposição prolongada a este composto pode resultar em alguns prejuízos à saúde. Os animais submetidos à ingestão de THB por longos períodos de tempo apresentaram sinais de perda de peso, levando à anorexia, aumento do coração e rim, danos a células pancreáticas, aumento da glândula tireóide e elevação nos valores de glicose no sangue (CAUX *et al.*, 1997; U.S. EPA, 1994).

1.3.3 Métodos de determinação de PRO e THB

De acordo com uma pesquisa recente, realizada na base de dados *SciFinder* e *Web of Science*, a análise e posterior determinação tanto de procimidona quanto de tebutirom é, majoritariamente realizada por métodos cromatográficos acopladas a diversos detectores, tais como detector por captura de elétrons, fluorescência, ultravioleta-visível, ionização de chama, espectrometria de massas entre outros.

As Tabelas 5 e 6 listam algumas metodologias de determinação de PRO e THB, respectivamente, reportadas na literatura.

Tabela 5. Metodologias de determinação de PRO.

Método de determinação de procimidona	Matriz	LD/LQ	Recuperação	Referência
Eletroforese capilar acoplada à espectrometria de massa	Maçãs, uvas, laranjas, peras, morangos e tomates	NR / 0,05 mg kg ⁻¹ (todos)	71-80%	RODRIGUEZ <i>et al.</i> , 2002

QuEChERS - GC-MS	Alho poró e solo	1,80 e 1,65 mg kg ⁻¹ / 5,99 e 5,51 mg kg ⁻¹	74,9-100,8% e 82,5-92,5%	LI CHEN <i>et al.</i> , 2010
GC-ECD	Legumes <i>Brassica</i>	0,010 / 0,005 mg kg ⁻¹	99,56-108,43%	LOZOWICKA <i>et al.</i> , 2012
LC-ECI-MS/MS	Tomate	0,001mg kg ⁻¹ / 0,003 mg kg ⁻¹	94-108%	ANDRADE <i>et al.</i> , 2015
QuEChERS - GC-MS/MS	Leite bovino	3,3 µg L ⁻¹ / 10,0 µg L ⁻¹	81,6-127,6%	BANDEIRA <i>et al.</i> , 2014
LP-GC-MS-MS	Abacate	0,37 µg kg ⁻¹ / 1,22 µg kg ⁻¹	72-99%	MORENO <i>et al.</i> , 2006
HPLC-DAD	Uva	0,05 mg kg ⁻¹ / 0,13 mg kg ⁻¹	75-95%	OTERO <i>et al.</i> , 2003
GC-MS/MS	Cereais	0,04 mg kg ⁻¹ / 0,10 mg kg ⁻¹	72-124%	WALORCZYK, 2007
GC - MS	Uva, mosto e vinho	NR/ 0,0483 - 0,0509 mg kg ⁻¹	94,0-107,3%	NAVARRO <i>et al.</i> , 2000.
GC-MS-SIM	Sucos comerciais	0,1 µg L ⁻¹ / 0,3 µg L ⁻¹	90,5-106,1%	ALBERO <i>et al.</i> , 2005.

*NR=Não reportado

Tabela 6. Metodologias de determinação de THB

Método de determinação de tebutiuram	Matriz	LD/LQ	Recuperação	Referência
HPLC-UV	Solo	0,040 mg kg ⁻¹ / NR	85-119%	LOURENCETTI <i>et al.</i> , 2008.
HPLC-UV	Água	8 µg L ⁻¹ / 22 µg L ⁻¹	90,3-101,3%	FERRACINI <i>et al.</i> , 2005.
GC - detector fotométrico de chama	cana-de-açúcar	0,01 mg L ⁻¹ / NR	48-81%	LOH <i>et al.</i> , 1978.
HPLC-UV	tomate	18 mg kg ⁻¹ / 55 mg kg ⁻¹	80-117%	MELO <i>et al.</i> , 2005.
HPLC-UV	Solo	0,01 / 0,02 mg kg ⁻¹	90-103%	BICALHO <i>et al.</i> , 2010
GC-MS	leite bovino	0,03-0,09 µg mL ⁻¹	75-98%	RUTHERFORD <i>et al.</i> , 1995.
HPLC-UV	arroz e milho	0,030 e 0,032 mg kg ⁻¹ / 0,090 e 0,096 mg kg ⁻¹	76,9-94,5%	MOU <i>et al.</i> , 2008.
HPLC-UV	Água	10 µg L ⁻¹ / 35 µg L ⁻¹	94,9-110,0%	BRONDI <i>et al.</i> , 2005.

*NR=Não reportado

Apesar de existirem diversas publicações sobre a determinação tanto de PRO quanto de THB em várias matrizes, não há até o momento metodologias desenvolvidas para a determinação simultânea desses agrotóxicos.

Além disso, foi encontrado apenas um trabalho publicado sobre a quantificação de THB por método voltamétrico. Esse trabalho foi desenvolvido no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, pelo nosso grupo de pesquisa GEAP (Grupo de Eletroanalítica Aplicada).

O tebutirom foi analisado em matriz de açúcar (mascavo e cristal), usando a voltametria de onda quadrada (SWV) e a voltametria de pulso diferencial (DPV) em eletrodo de carbono vítreo (GCE). A oxidação de THB ocorre a um potencial de +1,16 V vs. Ag|AgCl, KCl 3M em 0,10 mol L⁻¹ KOH como solução de eletrólito de suporte. Tanto DPV quanto SWV se mostraram satisfatórias para a análise quantitativa do analito, no entanto, a DPV se mostrou mais sensível e seletiva, com limites de detecção de 0,902, 0,815 e 0,578 mg kg⁻¹, e limites de quantificação de 0,009, 0,010 e 0,008 mg kg⁻¹, na ausência da matriz, e na presença de matriz de açúcar cristal e mascavo, respectivamente. Reprodutibilidade situou-se entre 0,53 e 13,8%, a precisão variou entre 4,14 e 15,0%, e a recuperação manteve-se entre 84,2 e 113% para DPV (ASSIS, 2014).

Em relação à PRO, há também um trabalho desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa, utilizando as técnicas DPV e SWV e eletrodo de trabalho de carbono vítreo para a quantificação desse composto em matriz de maçã. Nesse estudo, a oxidação de procimidona em eletrólito de suporte NaOH (0,5 mol L⁻¹) ocorre com transferência eletrônica irreversível de um elétron a um potencial de +1,42 V (vs. Ag|AgCl, KCl 3 M). O método desenvolvido apresentou boa linearidade para DPV e SWV na faixa de 8,00 – 20,0 mg L⁻¹, com limites de detecção (LD) de 0,678 e 0,228 mg L⁻¹, respectivamente, na presença de matriz de maçã em solução de eletrólito de suporte. Foram utilizadas três amostras de maçã comercializadas no Brasil, e as porcentagens de recuperação obtidas ficaram 94,6 a 110 % para a determinação de procimidona. Avaliou-se também a reprodutibilidade, repetibilidade e possíveis interferentes e os resultados foram satisfatórios para o método voltamétrico proposto (FULGÊNCIO, 2013).

Outro estudo realizado de quantificação de PRO envolvendo métodos eletroanalíticos, foi realizado através de técnicas polarográficas, para a

determinação desse agrotóxico em amostras de vinho (SREEDHAR *et al.*, 2002). As técnicas polarográficas, utilizam uma gota pendente de mercúrio como eletrodo de trabalho e apesar das inúmeras vantagens que esse tipo de eletrodo oferece, sua utilização tem se tornado obsoleta devido à elevada toxicidade do metal, Hg, além da limitação para intervalos de potenciais positivos, que exclui sua utilização no monitoramento de compostos oxidáveis (BRETT; BRETT, 1993).

Dessa forma, com o intuito de desenvolver um método suficientemente seletivo, sensível, preciso e exato, que possa ser realizado em curto espaço de tempo e com baixo custo, dentre tantas técnicas que têm sido exploradas para a determinação e monitoramento de agrotóxicos em diversas matrizes, utilizou-se nesse trabalho as técnicas eletroquímicas que fornecem resultados confiáveis com pequeno consumo de reagentes e, geralmente, sem etapas complicadas de preparo de amostra.

1.4 Metodologia eletroquímica para a determinação de agrotóxicos

O monitoramento constante dos resíduos de agrotóxicos em diversas matrizes como água, solo e alimentos é indispensável para prevenir o desequilíbrio ambiental além de problemas à saúde humana e animal. Portanto, o desenvolvimento de metodologias rápidas, baratas e eficientes para a quantificação desses resíduos não só em amostras de água, mas em uma diversidade de matrizes são alvos de inúmeros projetos de pesquisa.

A determinação de agrotóxicos, em geral, é tradicionalmente realizada pelas técnicas cromatográficas (líquida, gasosa e a eletroforese capilar) e as técnicas espectroscópicas (de massa, infravermelho e ultravioleta) (PACHECO, 2010). No entanto, apesar da versatilidade, sensibilidade e eficiência das análises cromatográficas, elas são consideradas onerosas. A instrumentação geralmente é cara, necessita de grande gasto de reagente, além de etapas longas e complexas de preparação da amostra, o que faz com que o tempo de análise aumente muito, assim como os custos (LANÇAS, 2009). Adicionalmente, as técnicas cromatográficas, necessitam de técnicas auxiliares para a segurança na identificação das espécies presentes nas amostras (COLLINS, 1997). O desenvolvimento de metodologias, acoplando as técnicas

cromatográficas às espectroscópicas é bastante sensível e preciso, mas para isso, é necessária uma dispendiosa infraestrutura (PACHECO, 2010).

Por este motivo, as técnicas eletroanalíticas vêm sendo bastante utilizadas como uma alternativa no desenvolvimento de novas metodologias, visto que elas se caracterizam pela simplicidade, rapidez, menor custo e consumo de reagentes quando comparado as tradicionalmente utilizadas, a possibilidade de análise sem as etapas de preparação da amostra, e também a possibilidade de análise de materiais coloridos ou amostras contendo partículas sólidas dispersas (GALLI *et al.*, 2006). Entre outras vantagens, tais como (i) seletividade e especificidade das determinações, uma vez que as reações de oxirredução das espécies analíticas de interesse ocorrem em um potencial específico e também, devido ao fato de esses processos ocorrerem em eletrodo de trabalho produzido com material específico (material do eletrodo); e (ii) grande sensibilidade e baixos limites de detecção, resultante tanto das metodologias de pré-concentração quanto dos modos de aquisição de sinal que proporcionam baixo sinal de fundo, entre outras (BRETT; BRETT, 1993). Devido a isso, tais métodos possuem ampla faixa de aplicação que variam desde o controle de qualidade industrial, monitoramento ambiental e análises biomédicas (PACHECO *et al.*, 2004).

Um dos primeiros trabalhos utilizando as técnicas eletroquímicas para a determinação de resíduos de agrotóxicos foi descrito por HANCE, em 1970. Em seu trabalho, HANCE utilizou a polarografia para avaliar o comportamento eletroquímico de 35 herbicidas em 5 eletrólitos de suporte diferentes. Como resultado, foi observado que dos 35 agrotóxicos estudados, 28 apresentaram eletroatividade em algum dos eletrólitos. A partir dessa análise, foi possível construir curvas analíticas e, posteriormente, aplicar a metodologia para análise de amostras reais de água (HANCE, 1970 *apud* GALLI *et al.*, 2006).

A eletroquímica compreende um conjunto de técnicas analíticas que fazem uso das propriedades elétricas mensuráveis, tais como a corrente, a carga e o potencial, de um analito, quando este é a uma diferença de potencial entre eletrodos em uma célula eletroquímica (BRETT; BRETT, 1993; SKOOG *et al.*, 2006).

Dentre as diversas técnicas eletroquímicas (coulometria, potenciometria, amperometria, entre outras), destaca-se a grande aplicabilidade das técnicas

voltamétricas. Estas técnicas se baseiam na medida de intensidade de corrente elétrica, em uma célula eletroquímica, em função da aplicação de uma determinada diferença de potencial entre eletrodos. Essa varredura de potencial induz a uma reação redox entre o analito e a superfície de um eletrodo de trabalho, na qual a velocidade de oxidação ou redução do analito é limitada pela velocidade de transferência de massa do analito, presente na solução amostra, até a superfície do eletrodo. A resposta obtida da corrente versus o potencial é denominado voltamograma e possibilita a obtenção de dados quantitativos e qualitativos das espécies envolvidas na reação (SKOOG *et al.*, 2006).

As técnicas voltamétricas mais utilizadas são a voltametria cíclica (CV), voltametria de varredura linear (LSV), voltametria de onda quadrada (SWV) e voltametria de pulso diferencial (DPV) (GARRIDO *et al.*, 2004). Em todas elas, a resposta de corrente é dada em função de uma varredura de potencial e o que diferencia estas técnicas é a forma como o potencial é aplicado em função do tempo e consequentemente a forma como o sinal analítico (corrente) é adquirido.

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

Há diversos trabalhos descritos na literatura a cerca da determinação de contaminantes presentes em diversas matrizes, uma busca realizada na base de dados da American Chemical Society (SciFinder) com os termos de pesquisa descritos como “*Voltammetry method for determination of pesticides in water*” retornou como resultado 4 artigos mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Métodos eletroquímicos para determinação de agrotóxicos em água.

Agrotóxico	Métodos	LD / LQ	Referência
Etiofencarbe	DPV	NR	DIEZ <i>et al.</i> , 2015
Metil paration	SWV	3,00 /10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$	OKUMURA <i>et al.</i> , 2011
Imidacloprido / Acetamiprido	DPV	0,73 e 0,88 $\mu\text{g mL}^{-1}$ / 2,43 e 2,93 $\mu\text{g mL}^{-1}$	GUZSVANY <i>et al.</i> , 2008.
Diclorvós	SWV	7,8 / 26,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	SOUZA <i>et al.</i> , 2005.

*NR = Não Reportado

Apesar de se encontrar algumas publicações envolvendo técnicas eletroquímicas para determinação de agrotóxicos em matriz de água, nenhum desses trabalhos envolve análises simultâneas desses compostos, e, devido ao grande número de princípios ativos utilizados na agricultura, vê-se a necessidade de métodos multi-resíduos que sejam eficientes.

No entanto, a busca no SciFinder com os termos de pesquisa descritos como “ método voltamétrico para a determinação simultânea de agrotóxicos em água”, retornou duas publicações envolvendo a quantificação simultânea de agrotóxicos em água por métodos voltamétricos.

Dentre os trabalhos publicados tem-se a determinação simultânea de isoproturon e carbendazim por voltametria de onda quadrada de redissolução, realizando a análise em gota única utilizando um sensor baseado em grafeno (NOYROD *et al.*, 2014). Outro trabalho encontrado foi o de avaliação do comportamento voltamétrico de quatro carbamatos (propoxur, isoprocarb, carbaril e carbofurano), desenvolvendo um método para a determinação simultânea desses compostos por voltametria de pulso diferencial com o auxílio de métodos quimiométricos (NI *et al.*, 2005).

Tais pesquisas corroboram a importância e validade da utilização das técnicas voltamétricas, como técnicas alternativas, para o monitoramento de resíduos no meio ambiente. No entanto, apesar dos trabalhos de análise simultânea de agrotóxicos em água, através de métodos voltamétricos, estes foram realizados através da construção de curvas analíticas para cada composto independentemente ou através de auxílios como a quimiometria. Além disso, há um número restrito de publicações em vista da necessidade e preocupação ambiental. Adicionalmente, a proposta do presente trabalho é a quantificação simultânea de PRO e THB através da construção simultânea da curva analítica, o que torna a metodologia ainda mais promissora.

1.4.1 Eletrodo de trabalho

Soma-se à versatilidade das técnicas voltamétricas, a escolha do material do eletrodo de trabalho. A importância da escolha do material do eletrodo de trabalho se deve ao fato de que as respostas eletroquímicas são relacionadas com as reações de oxidação/redução que ocorrem na superfície

eletrodica, uma vez que a espécie de interesse deve interagir com o eletrodo de trabalho, para que ocorra a transferência eletrônica. Dessa forma, a sensibilidade e a seletividade de um método voltamétrico são bastante influenciadas pela superfície eletrodica utilizada (BARD & FAULKNER, 2001).

O eletrodo de trabalho deve apresentar alta razão sinal-ruído e boa precisão intermediária. Além disso, fatores como o intervalo de potencial, propriedades mecânicas e o custo de fabricação devem ser considerados para a escolha adequada de um eletrodo de trabalho (WANG, 2001).

Os eletrodos mais comuns, utilizados frequentemente em aplicações eletroanalíticas são os eletrodos de ouro, prata, platina, grafite pirolítico, carbono vítreo, fibra de carbono, diamante dopado com boro e pasta de carbono (mistura composta, em geral por óleo mineral e pó de grafite e/ou uma fração de um modificante, no caso de modificação na pasta), os quais podem ser de vários tamanhos e formas, estacionários ou rotatórios (FEI *et al.*, 2004). Esses eletrodos têm sido utilizados para estudar a cinética, o mecanismo de transferência de elétrons e o processo de eletrodo, principalmente para evitar o uso do eletrodo de mercúrio, devido à toxicidade deste metal (BRETT e BRETT, 1996; BARD e FAULKNER, 2001; SKOOG, 2002)

Um fator importante na escolha do eletrodo de trabalho é a sua condutividade elétrica. Em geral, os eletrodos à base de carbono apresentam uma ampla janela de potencial, baixas correntes de fundo e inércia química, quando comparados aos eletrodos confeccionados por metais nobres, como o ouro e a platina. No entanto, estes últimos apresentam elevadas taxas de transferências de elétrons frente aos eletrodos de carbono (USLU e OZKAN, 2007).

A primeira proposta de um eletrodo de pasta de carbono foi atribuída a ADAMS, em 1958. Esse pesquisador tentava preparar um eletrodo gotejante de grafite com o intuito de utilizá-lo em potenciais mais positivos, nos quais o mercúrio metálico apresenta oxidação (ADAMS, 1958).

Este eletrodo é constituído de duas fases, uma delas é de carbono (eletroquimicamente ativa) e outra inerte (não condutora). E o preparo da pasta consiste na mistura física desses dois componentes (SILVA, 2006).

A fase eletroquimicamente ativa mais comum, utilizada no preparo da pasta de carbono é o pó de grafite. Este deve apresentar uma distribuição

granulométrica uniforme com partículas de tamanho em micrômetros, elevada pureza química e baixa capacidade de adsorção de oxigênio e de impurezas eletroativas. E o aglutinante (fase não condutora), cuja função é dar consistência à mistura e também preencher os interstícios entre as partículas de grafite, deve ser eletroinativo, quimicamente inerte, imiscível em água, apresentar baixa volatilidade e não conter impurezas, sendo o aglutinante mais comum o óleo mineral (SILVA, 2006; SVANCARA, 2009).

Devido ao fato de que o eletrodo fica em contato com a solução de eletrólito de suporte na célula eletroquímica, ele deve ter baixa volatilidade, baixa solubilidade no meio de trabalho e alta pureza para evitar qualquer espécie eletroativa indesejada (SILVA, 2006).

Em estudos voltamétricos, o fato de que a renovação da superfície do eletrodo ser um procedimento simples, facilmente realizado, é uma grande vantagem dos eletrodos de pasta de carbono sobre os outros eletrodos sólidos, tal procedimento faz com que a resposta voltamétrica não seja afetada pela superfície eletródica com espécies anteriormente adsorvidas. Além disso, estes eletrodos apresentam custo relativamente baixo e são fáceis de preparar. Exibem baixas corrente residuais quando comparados ao grafite pirolítico e ao carbono vítreo (SILVA, 2006; SVANCARA, 2009).

Neste trabalho, os eletrodos de carbono vítreo (GCE), de pasta de carbono (CPE) com e sem modificação foram testados para a determinação simultânea dos agrotóxicos procimidona e tebutiurom, sendo que a metodologia foi desenvolvida utilizando o eletrodo de pasta de carbono sem modificação.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um método voltamétrico para a determinação simultânea dos agrotóxicos procimidona e tebutiurum em água.

2.2 Objetivos Específicos

- Verificar os processos de oxidação e/ou redução dos agrotóxicos procimidona e tebutiurum frente às superfícies eletródicas não modificadas do GCE e CPE;
- Avaliar qual a melhor composição da pasta de carbono utilizada no eletrodo de trabalho CPE;
- Caracterizar qualitativamente o sistema redox, utilizando a voltametria cíclica, através do estudo do comportamento eletroquímico dos compostos na superfície do eletrodo de trabalho;
- Estimar o número de elétrons transferidos entre o analito e o eletrodo de trabalho;
- Otimizar as técnicas voltamétricas LSV, SWV e DPV, avaliando de forma univariada os parâmetros instrumentais, na análise simultânea dos agrotóxicos.
- Escolher a técnica voltamétrica mais sensível para o desenvolvimento da metodologia;
- Construir curvas analíticas na ausência e na presença de matriz de água, utilizando a técnica voltamétrica mais sensível na determinação simultânea dos compostos;
- Verificar o efeito de possíveis interferentes da matriz;
- Aplicar e validar a metodologia desenvolvida para quantificação dos agrotóxicos procimidona e tebutiurum em amostras de água.

3 Material e Método

3.1 Reagente e soluções

3.1.1 Soluções padrões de procimidona (PRO) e tebutiurom (THB)

A solução padrão, ou estoque, contendo o PRO foi preparada em metanol a uma concentração de $17,60 \text{ mmol L}^{-1}$ ou $5,00 \text{ g L}^{-1}$, enquanto que a solução padrão de THB foi preparada a uma concentração de $43,80 \text{ mmol L}^{-1}$ ou $10,00 \text{ g L}^{-1}$, também em metanol. Essas soluções foram armazenadas em frascos de vidro transparentes e acondicionadas em dessecador a temperatura ambiente. Todas as outras soluções de PRO e de THB foram preparadas no mesmo dia em que foram utilizadas, por meio de diluição adequada da solução estoque.

3.1.2 Eletrólito de suporte

Define-se um eletrólito, uma substância que, quando dissolvida em um determinado solvente, produz uma solução com uma condutividade elétrica maior que a condutividade do solvente. (LOBO, 1996 *apud* AGOSTINHO *et al*, 2004).

Sendo assim, em sistemas eletroquímicos, um eletrólito, chamado de eletrólito de suporte, é adicionado em altas concentrações, cerca de 100 vezes maior que as espécies eletroativas a serem monitoradas na célula eletroquímica. Eles devem apresentar algumas características, sendo elas, alta solubilidade, alto grau de ionização e ser estável química e eletroquimicamente no solvente a ser empregado. Esse eletrólito de suporte proporciona à solução de análise algumas propriedades, como por exemplo, a diminuição da resistividade da solução, a manutenção da força iônica do meio constante, e a diminuição da espessura da dupla camada elétrica, o que evita o transporte do analito do seio da solução até a superfície do eletrodo de trabalho por migração (AGOSTINHO *et al*, 2004).

Dessa forma, a escolha do eletrólito de suporte, é um parâmetro importante sobre a resposta eletroanalítica, visto que a sua presença pode modificar as propriedades termodinâmicas e a cinética do processo eletródico,

bem como o transporte de massa na célula, influenciando diretamente na intensidade de corrente de pico.

Baseando-se nas características do sistema eletroquímico de cada um dos compostos analisados individualmente, de acordo com os trabalhos desenvolvidos por nosso grupo de pesquisa GEAP (Grupo de Eletroanálise Aplicada), para análise de PRO (FULGÊNCIO, 2013) e THB (ASSIS, 2014), considerando o potencial de oxidação de cada um dos compostos, de modo que a análise simultânea fosse possível, ou seja, que a oxidação dos compostos fosse a potenciais diferentes, escolheu-se como eletrólito de suporte o hidróxido de potássio (KOH) na concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

De acordo com ASSIS (2014) e FULGÊNCIO (2013), dez composições de soluções de eletrólitos de suporte foram testadas para análise individual de THB e PRO, sendo elas tampão amoniacal (pH 9,4), tampão carbonato (pH 10,0), tetrafluorborato de tetrabutilamônio (BF_4TBA) em dimetilformamida (DMF) a uma concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e soluções aquosas de cloreto de lítio, cloreto de cromo(III), ácido clorídrico, cloreto de potássio, nitrato de potássio, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, todas em concentrações de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Como critérios para a escolha do melhor eletrólito de suporte levou-se em consideração correntes faradáicas estáveis e reprodutíveis, voltamogramas com picos bem definidos, correntes de maior intensidade e menor valor de potencial de pico. Como resultado, para THB observou-se que as melhores respostas voltamétricas foram obtidas com a utilização de NaOH e KOH, sendo que com a utilização de KOH a oxidação de THB ocorreu em um potencial de pico ligeiramente menor, com menor desvio padrão nos resultados das replicatas. Já a análise individual de PRO, utilizou-se como eletrólito de suporte a solução de NaOH. Foi observada uma reação da PRO com eletrólito de suporte devido à formação de uma turvação instantânea da solução. De acordo com a literatura, a hipótese mais provável para explicar o fato é a degradação da PRO em 3,5-dicloroanilina (FULGÊNCIO, 2013 *apud* KADAR *et al.*, 2001).

Essa mesma turvação foi observada com a adição de PRO em eletrólito de suporte KOH ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$), mesmo com a presença do agrotóxico THB. Tal reação já era de se esperar visto que a hipótese de degradação da PRO em 3,5-dicloroanilina, ocorre pela reação com a hidroxila. Dessa forma,

independentemente se o eletrólito de suporte é NaOH ou KOH, pode-se esperar o mesmo comportamento.

3.1.3 Amostras

As amostras de água utilizadas para a determinação simultânea dos agrotóxicos PRO e THB, foram água potável, fornecida ao Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa (UFV) pela Divisão de Água e Esgoto (DAG) dessa instituição, coletadas em cinco dias consecutivos, e água da lagoa, obtida pela coleta de água superficial em quatro pontos distintos da lagoa da UFV, localizada ao lado do Supermercado Escola, onde a DAG realiza a captação de 50 litros por segundo para o tratamento e posterior abastecimento. As amostras foram coletadas em frascos de vidro transparente de capacidade de 1L e armazenadas sob refrigeração para conservação até a realização das análises.

As Tabelas 8 e 9 apresentam as características da água potável e água da lagoa da UFV, respectivamente, na semana em que foram coletadas.

Tabela 8. Características físicas e químicas da água potável utilizada no experimento.

PARÂMETROS	VALOR MÉDIO DA SEMANA DE COLETA
Cor (uC)	0
Turbidez (UNT)	0,19
Temperatura da água (°C)	25,01
pH	7,02

Análises realizadas no Laboratório de Controle de Qualidade da Água da Divisão de Água e Esgoto da UFV (mês de setembro de 2014)

Tabela 9. Características físicas e químicas da água da lagoa utilizada no experimento.

PARÂMETROS	VALOR MÉDIO DA SEMANA DE COLETA
Cor (uC)	23,22
Turbidez (UNT)	4,82
Alcalinidade (mg/L)	25,46
Temperatura da água (°C)	25,80
pH	7,22
Jar test (mg/L)	8,33

Análises realizadas no Laboratório de Controle de Qualidade da Água da Divisão de Água e Esgoto da UFV (mês de setembro de 2014)

3.2 Instrumentação

As medidas voltamétricas foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato modular, modelo PGSTAT 128N (Metrohm Pensalab), interfaciado a um computador e gerenciado pelo software General Purpose Electrochemical System (GPES), versão 4.9, utilizando uma célula eletroquímica de vidro, com capacidade de 50 mL, equipada com uma tampa de teflon[®], contendo orifícios para o posicionamento convencional com arranjo de três eletrodos (trabalho, referência e auxiliar) e capilar para desaeração da solução com nitrogênio (White Martins), conforme apresentado na Figura 5.

Como eletrodos de referência e auxiliar foram usados Ag|AgCl, KCl 3 mol L⁻¹ e um fio de platina, respectivamente.



Figura 5. Instrumentação utilizada: a) potenciostato/galvanostato PGSTAT 128N e b) célula eletroquímica com arranjo de três eletrodos.

3.2.1 Eletrodo de trabalho

Inicialmente foram realizados testes com um eletrodo de carbono vítreo de área geométrica 0,071 cm², e com um eletrodo de pasta de carbono de área geométrica de 0,283 cm², ambos fabricados pela Metrohm[®] (Figura 6).

A pasta de carbono utilizada no eletrodo de trabalho foi preparada pela mistura de pó de grafite (Merck) e do óleo mineral (Acros Organic). Algumas proporções em massa (%m/m) foram testadas com o intuito de obter uma pasta de composição química consistente e que proporcionasse uma resposta voltamétrica sensível e reproduzível na análise de PRO e THB. Para isso, preparou-se diferentes pastas nas seguintes proporções em massa:

- (a) 80% pó de grafite e 20% óleo mineral;
- (b) 75% pó de grafite e 25% óleo mineral;
- (c) 70% pó de grafite e 30% óleo mineral;
- (d) 65% pó de grafite e 35% óleo mineral;
- (e) 60% pó de grafite e 40% óleo mineral;

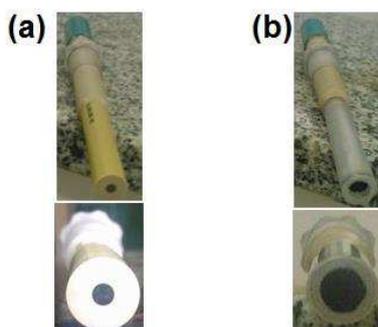


Figura 6. Eletrodos de trabalho: (a) eletrodo de carbono vítreo e (b) eletrodo de pasta de carbono.

O preparo das pastas consiste na pesagem do pó de grafite e do óleo mineral nas proporções citadas. A mistura resultante de cada proporção é dispersa em hexano (Sigma-Aldrich), sendo agitada por um agitador magnético (CORNING, PC-420D) até a evaporação completa do solvente. Posteriormente, as pastas preparadas são secas ao ar, e por fim, inseridas dentro do orifício do eletrodo de trabalho.

Medidas voltamétricas, da solução contendo os dois agrotóxicos, utilizando a voltametria cíclica, foram realizadas, com o intuito de avaliar qual a superfície eletródica, em que os analitos exibiriam uma melhor resposta voltamétrica. Como critério de avaliação considerou-se uma maior intensidade de corrente e um menor valor de potencial de pico, além da repetibilidade da medida eletroquímica.

Para a determinação simultânea de PRO e THB, houve a necessidade de realizar a limpeza da superfície do eletrodo de trabalho entre cada medida realizada. Para o eletrodo de carbono vítreo, a limpeza da superfície foi realizada com o polimento mecânico por aproximadamente um minuto, utilizando-se um feltro metalográfico (Buehler, microcloth PSA 2), contendo uma suspensão de α -alumina (Buehler, micropolish) com granulometria de 0,3 e 0,05 μm . Enquanto que a limpeza do eletrodo de pasta de carbono, foi

realizada pela troca da pasta da superfície do eletrodo. Todas as análises foram realizadas com no mínimo três replicatas.

3.2.2 Equipamentos auxiliares

Foram utilizadas micropipetas volumétricas Thermo Scientific de volumes variáveis de capacidade máxima de 1000 e 200 μL , sendo que todas continham ponteiros descartáveis de polietileno. Todo o material utilizado (balões volumétricos, béqueres, célula eletroquímica, etc.) foi devidamente lavado antes do uso com solução de HNO_3 e posterior lavagem com água destilada e Mili-Q, para garantir a ausência de quaisquer impurezas que pudessem interferir nas análises.

Todas as pesagens foram feitas utilizando-se uma balança de precisão analítica de quatro casas decimais modelo AX200 da Shimadzu. E as medidas de pH das soluções foram feitas utilizando-se um pHmetro acoplado a um eletrodo de vidro, ambos da Metrohm.

3.3 Procedimentos Experimentais

Para o desenvolvimento da metodologia de determinação simultânea de PRO e THB de forma sensível e seletiva, foram realizados estudos preliminares, utilizando as técnicas voltamétricas, para obter as melhores condições experimentais de análise dos agrotóxicos.

Todas as análises realizadas no desenvolvimento da metodologia foram feitas no mínimo em triplicata e analisadas contra o branco, sendo que antes de iniciar a varredura de potencial, fez-se borbulhamento de gás nitrogênio na solução contida na célula eletroquímica para remover o oxigênio dissolvido que pudesse interferir nas respostas voltamétricas.

As técnicas eletroquímicas (voltametrias) foram empregadas nos estudos realizados na identificação e quantificação de PRO e THB, simultaneamente, visando informar a presença de resíduos desses agrotóxicos presentes nas amostras de água.

3.3.1 Caracterização eletroquímica simultânea de PRO e THB por voltametria cíclica (CV)

A caracterização simultânea dos agrotóxicos PRO e THB, foi realizada utilizando a CV, para obter informações sobre o comportamento eletroquímico de cada um dos compostos na superfície do eletrodo de trabalho, verificando a presença de processos de oxidação e ou redução dos compostos na superfície do CPE. Para isso, foram definidas as condições experimentais iniciais: janela de varredura de potencial +0,60 V a 1,25 V vs. Ag|AgCl, KCl (3M) e velocidade de varredura de potencial de 100 mV s⁻¹. Para a realização das medidas foi adicionado ao eletrólito de suporte (KOH 0,1 mol L⁻¹), os agrotóxicos PRO e THB, ambos em uma concentração de 1,00 mmol L⁻¹, totalizando um volume de 10,00 mL na célula eletroquímica. Todas as análises foram realizadas, no mínimo em triplicata. E, após cada medida, o eletrodo de trabalho foi devidamente renovado, pela troca da pasta de carbono da superfície do eletrodo.

Outras informações qualitativas, como por exemplo, mecanismo de transporte de massa do(s) analito(s) do seio da solução até a superfície do eletrodo de trabalho e a reversibilidade ou irreversibilidade do sistema em estudo, podem ser inferidas através do estudo da influência da variação da velocidade de varredura de potencial (v). Dessa forma, variou-se a velocidade de varredura em um intervalo entre 10 e 500 mV s⁻¹, na mesma janela de potencial, pré-estabelecida anteriormente.

Objetivando uma melhor definição das características da reação redox entre o(s) analito(s) e a superfície eletródica, também foi realizado o estudo de ciclos sucessivos. Então, foram registradas dez varreduras sucessivas sem que houvesse qualquer procedimento de limpeza da superfície do eletrodo de trabalho entre as medidas eletroquímicas.

3.3.2 Número de elétrons transferidos

Através de dados obtidos experimentalmente por DPV, é possível estimar o número de elétrons transferidos na reação redox entre os analitos e a superfície do eletrodo de trabalho pela equação 1 (BRET& BRETT (1993):

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

onde n é o número de elétrons transferidos, F é a constante de Faraday ($96.485,3399 \text{ C mol}^{-1}$), T é a temperatura em Kelvin (298 K), R é a constante geral dos gases perfeitos ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), $W_{1/2}$ é a largura à meia altura do pico referente ao processo eletródico (obtido experimentalmente).

3.3.3 Teste de estabilidade da solução de trabalho

Para garantir a repetibilidade entre as medidas eletroquímicas, os analitos devem ser estáveis ao serem adicionados ao eletrólito de suporte. E, para avaliar a estabilidade da solução de trabalho, realizou-se diariamente, em triplicata, a análise da mesma solução de PRO na concentração de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ e THB também na concentração de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$, em eletrólito de suporte KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em um intervalo de tempo de uma semana.

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

3.3.4 Estudo dos parâmetros das técnicas voltamétricas

O estudo dos parâmetros voltamétricos, visando à aplicação em amostras reais, é de fundamental importância para a realização de medidas sensíveis, precisas e reprodutíveis. Para isso, foi realizado um estudo dos efeitos dos diversos parâmetros das técnicas LSV, SWV, e DPV. A análise dos parâmetros instrumentais dessas técnicas foi realizada de maneira univariada, e todas as análises foram feitas no mínimo em triplicata, utilizando a solução contendo os padrões PRO e THB, ambos na concentração de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em $10,00 \text{ mL}$ de eletrólito de suporte ($\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Em todos os casos foram avaliados como critério de escolha dos melhores parâmetros instrumentais, uma maior intensidade da corrente de pico (I_p) um menor

potencial de pico (E_p), menor largura de pico a meia altura ($w_{1/2}$) e um menor desvio padrão da análise. E também, por se tratar de dois processos eletroquímicos referente a cada um dos compostos analisados simultaneamente, a prioridade na escolha dos valores ótimos de cada parâmetro, levou-se em consideração os resultados do agrotóxico que apresentou menor intensidade de corrente de pico quando comparado à intensidade de corrente de pico do outro composto. Sendo que, na maioria das vezes, priorizou-se a análise da influência da variação dos parâmetros instrumentais sobre o pico referente ao THB, visto que tanto em SWV, quanto em DPV a intensidade de corrente de pico referente ao processo eletródico de THB foi menor quando comparado à PRO.

3.3.4.1 Estudo dos parâmetros da voltametria de varredura linear (LSV)

O estudo da técnica LSV foi realizado variando-se os parâmetros instrumentais incremento de varredura (I_v) e velocidade de varredura de potencial (v). Primeiramente variou-se o I_v de 0,5 a 20,0 mV, mantendo-se fixo o valor de v em um valor arbitrário. Posteriormente foi estudado a v , variando-a de 10 a 130 mV s⁻¹, mantendo-se fixo o valor de I_v escolhido.

3.3.4.2 Estudo dos parâmetros da voltametria de onda quadrada (SWV)

Na SWV, a determinação dos melhores parâmetros eletroquímicos foi realizada variando-se a amplitude de pulso (A_p), o incremento de varredura (I_v), e a frequência (f). Inicialmente avaliou-se a influência da A_p , variando-a de 10 a 100 mV, fixando arbitrariamente os valores de f e I_v . Em seguida, estudou-se a influência do I_v , variando-o de 0,5 a 20,0 mV, mantendo os valores de A_p (otimizado) e f (arbitrário) fixos. E, por fim, variou-se os valores de f de 10 a 100 Hz, mantendo-se fixos valores de A_p e I_v definidos anteriormente.

3.3.4.3 Estudo dos parâmetros da voltametria de pulso diferencial (DPV)

Os parâmetros eletroquímicos avaliados na DPV foram velocidade de varredura de potencial (v), amplitude de pulso (A_p) e tempo de pulso (t_p). Primeiramente, a influência da v foi verificada, variando-a de 2 a 50 mV s^{-1} fixando-se arbitrariamente os valores de A_p e do t_p . Em seguida, o valor otimizado da v e o valor arbitrário do t_p foram fixados, para a avaliação da influência da A_p , variando-a de 10 a 250 mV s^{-1} . Após a escolha dos valores ótimos dos parâmetros v e A_p , verificou-se o efeito do t_p sobre a resposta voltamétrica, variando-o de 2 a 100 ms, fixando-se os valores de v e A_p anteriormente definidos.

3.3.5 Correção de linha de base

Uma característica comum aos voltamogramas obtidos foi o deslocamento da linha de base desses voltamogramas. E, para corrigir esse efeito, sem perda ou prejuízo dos dados eletroquímicos, todos os voltamogramas obtidos foram submetidos à correção da linha de base através da ferramenta disponível no software GPES, versão 4.9. Para as medidas realizadas por SWV e DPV a correção foi realizada utilizando a média móvel (*moving average*), e curva de base exponencial (*exponential base curve*) para medidas realizadas por LSV.

3.3.6 Estudo de pré-concentração

A etapa de pré-concentração consiste na eletrodeposição do(s) analito(s) na superfície do eletrodo de trabalho. Essa etapa é realizada através da aplicação de um potencial constante, denominado potencial de depósito (E_d), ao eletrodo de trabalho, durante um determinado tempo, denominado tempo de depósito (t_d), sob agitação constante. Posteriormente, a solução é deixada em repouso por alguns segundos para restabelecer o equilíbrio, e em seguida, é realizada a varredura de potencial, a qual abrange o potencial suficiente para

promover a reação eletroquímica do(s) analito(s) pré-concentrados na superfície do eletrodo de trabalho (BARD e FAULKNER, 2001). A aplicação do potencial constante altera o valor da capacitância da dupla camada, alterando, também, a capacidade que o(s) analito(s) tem de adsorver ou se pré-concentrar na superfície do eletrodo de trabalho (PACHECO, 2004).

A etapa de determinação pode ser realizada, utilizando diferentes formas de varredura de potencial, como por exemplo, varredura linear, pulso diferencial e onda quadrada (BARD e FAULKNER, 2001).

O efeito do potencial de depósito e do tempo de depósito no sinal eletroquímico foi avaliado por SWV e DPV, em meio contendo $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de procimidona e $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de tebutiurom. Este estudo foi realizado, de forma univariada, aplicando-se diferentes potenciais de depósito ao eletrodo de trabalho, variando de 0,1 a 0,7 V, fixando-se o tempo, depois de estabelecido o melhor valor de potencial de depósito, variou-se o tempo de depósito de 20 a 180 s, antes da realização da medida voltamétrica, utilizando os parâmetros definidos no item 3.3.4. A influência da pré-concentração foi avaliada através da variação na intensidade da corrente de pico (I_p), repetibilidade das medidas voltamétricas e deslocamento do potencial de pico (E_p).

3.3.7 Estudo do efeito da modificação do eletrodo de pasta de carbono com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCPE)

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

Os materiais utilizados para a modificação de eletrodos possuem uma ampla aplicação em estudos eletroanalíticos devido à versatilidade de modificações e modificadores eletroquímicos. Algumas das vantagens da

utilização desses materiais são a alta sensibilidade, seletividade e estabilidade (SOUZA, 1997)

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

Neste trabalho, utilizou-se os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) como modificador adicionado à pasta de carbono.

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

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

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

são geralmente construídos pela mistura do pó de grafite, um aglutinante não condutor e, um modificador (SILVA, 2006).

Visando aumentar a sensibilidade e/ou seletividade na determinação simultânea de PRO e THB, foi testado o uso de um eletrodo de pasta de carbono modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT). Os MWCNTs utilizados apresentam as seguintes características: pureza > 95 %, diâmetro 15 ± 5 nm e comprimento 1-5 μ m (NanoLab, USA).

O preparo da pasta de carbono modificada foi realizado da mesma maneira que o de pasta de carbono não modificada, conforme descrito no item 3.2.1, acrescentando à mistura, os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT). A proporção em massa dos componentes químicos foi pó de grafite (72,5%*m/m*), MWCNT (2,5%*m/m*) e óleo mineral (25%*m/m*).

A verificação da eficácia desse eletrodo modificado, para a determinação simultânea dos agrotóxicos foi realizada pela análise de uma solução de eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹, contendo o PRO (1,00 mmol L⁻¹) e o THB (1,00 mmol L⁻¹), utilizando a técnica voltamétrica, nas condições ótimas, que apresentou a maior sensibilidade na determinação dos agrotóxicos, avaliadas a partir do estudo do item 3.3.4.

3.3.8 Curva analítica

A curva analítica expressa a relação da resposta do instrumento analítico em função da concentração do analito (ANVISA, 2003). De acordo com MAPA (2011), as curvas analíticas devem ser obtidas a partir de, no mínimo, cinco níveis ($I \geq 5$) de concentração, preferencialmente distribuídos de forma eqüidistante.

Sendo assim, construiu-se curvas analíticas na ausência e na presença de matriz, através da análise de soluções contendo os padrões PRO e THB em seis diferentes níveis de concentração iguais entre os padrões, em solução de eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹.

A partir dos resultados analíticos obtidos para cada um dos agrotóxicos nas diferentes concentrações analisadas, curvas analíticas foram construídas a partir da resposta de intensidade de corrente I_p em função da concentração desses analitos, utilizando a técnica DPV. Através dessa relação, o ajuste dos

pontos foi realizado através de uma regressão linear utilizando o método dos mínimos quadrados. A equação obtida por esse ajuste permitiu a determinação de alguns parâmetros como a linearidade da faixa concentração utilizada, a sensibilidade do método e limites de detecção e quantificação.

Para a construção da curva analítica na ausência de matriz para PRO e THB, foram preparadas soluções aquosas de eletrólito de suporte, KOH 0,10 mol L⁻¹ em água Mili-Q, com diferentes níveis de concentração da solução de cada um dos padrões, variando de 2,283 a 7,991 mg L⁻¹, para um volume final na célula eletroquímica de 10,00 mL.

As curvas analíticas na presença de matriz de água potável e água da lagoa da UFV foram construídas através do preparo de soluções de eletrólito de suporte (KOH 0,10 mol.L⁻¹) e adições dos padrões nos seis níveis de concentração (2,283 a 7,991 mg L⁻¹) diretamente nas amostras de água (potável e lagoa UFV), totalizando um volume de 10,00 mL na célula eletroquímica.

3.3.9 Efeito de matriz

O efeito de matriz objetiva averiguar possíveis interferências causadas pelas diversas substâncias que compõem a matriz, sendo assim, esse estudo é uma forma de avaliar a seletividade da metodologia desenvolvida. A presença da matriz causa efeitos, basicamente, de diminuição ou ampliação do sinal instrumental (MAPA, 2011).

Para verificar a interferência da matriz na resposta eletroquímica de PRO e THB, foram comparadas as curvas analíticas construídas na ausência e na presença de matriz de água potável e água da lagoa. A sua influência foi avaliada através da modificação da sensibilidade do método, expressa pelo coeficiente angular da curva analítica.

3.3.10 Validação

O desenvolvimento e aplicação de novas metodologias analíticas exigem um processo de avaliação que estimem sua eficiência. Esse processo, denominado de validação, deve garantir, por meio de estudos experimentais,

que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade e reprodutibilidade dos resultados obtidos (ANVISA, 2003).

Diferentes grupos de trabalho de organizações nacionais e internacionais têm descrito sobre os parâmetros para a validação de métodos analíticos. No Brasil, há duas agências credenciadoras para verificar a competência e eficácia das metodologias desenvolvidas, são a ANVISA e o INMETRO (RIBANI *et al*, 2004).

Nesse contexto, visando assegurar a confiabilidade dos resultados obtidos pela metodologia desenvolvida para análise voltamétrica simultânea de PRO e THB, foram avaliados os seguintes parâmetros: seletividade, linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ). Estes estudos foram conduzidos baseando-se principalmente na Resolução-RE nº 899 de 29 de maio de 2003 da ANVISA, na terceira revisão do documento DOQ-CGCRE-008 de orientação sobre validação de métodos analíticos do INMETRO e no Manual de Garantia de Qualidade Analítica do MAPA (2011) (ANVISA, 2003; INMETRO, 2010; MAPA, 2011).

3.3.10.1 Seletividade

A seletividade é a capacidade na qual um procedimento analítico possui de determinar analito(s) particular(es) em mistura(s) ou matriz(es) sem a interferência de outros componentes de comportamento semelhante (MAPA, 2011). Portanto, esse parâmetro visa demonstrar a habilidade do método em medir adequadamente um composto de interesse na presença de outros componentes de comportamento semelhante, tais como impurezas e componentes da matriz (ANVISA, 2003; ICH Q 2B, 1996). Linearidade, precisão e exatidão, estarão seriamente comprometidas, caso a seletividade não seja garantida (INMETRO, 2010).

O estudo da seletividade foi realizado, segundo recomendação do INMETRO, através da análise do branco, que consiste na solução de eletrólito de suporte, sem a presença dos padrões analíticos de PRO e THB, e posteriormente analisando a solução contendo os padrões analíticos. Sendo a seletividade avaliada qualitativamente pela observação da presença de picos de oxidação em potenciais próximos ou iguais aos potenciais de oxidação de

PRO e THB, e também na análise das matrizes com e sem a presença dos padrões analíticos, com o intuito de assegurar que os picos de corrente monitorados são devido às atividades eletródicas dos analitos de interesse.

3.3.10.2 Linearidade

A linearidade corresponde à capacidade do método analítico para demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração da substância sob análise, dentro de um determinado intervalo (ANVISA, 2003; ICH Q 2B, 1996; MAPA, 2011).

O critério de linearidade foi avaliado, levando-se em consideração os coeficientes de determinação (r^2), adquiridos pelo ajuste linear da relação de intensidade de corrente em função das concentrações dos analitos, obtidos pelas curvas analíticas construídas na ausência e na presença de matriz. A qualidade dos dados e do modelo ajustado foi também certificada por inspeção visual (gráficos) dos resíduos. Os resíduos são obtidos pela diferença entre os valores reais dos sinais analíticos (I_p) e os valores estimados, dados pelas equações de regressão linear estimados. Sendo que a distribuição aleatória dos resíduos, ao longo da regressão, confirma a linearidade (PASCHOAL, 2008; MAPA, 2011)

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

O limite de detecção corresponde à menor concentração da substância em análise, que pode ser detectada com certo limite de confiabilidade, porém não necessariamente quantificada com valor exato, utilizando o procedimento experimental. E o limite de quantificação é definido como a menor concentração de um analito que pode ser quantificada com precisão e exatidão aceitáveis (ANVISA, 2003). Esses parâmetros foram calculados, segundo recomendação da IUPAC (1978), pelas equações 2 e 3.

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

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

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

3.3.10.4 Exatidão

A exatidão de um método analítico está relacionada à proximidade dos resultados obtidos pelo método em estudo em relação ao valor verdadeiro (ICH Q 2B, 1996).

A avaliação da exatidão do método foi realizada através do estudo de recuperação com matriz fortificada, no qual as determinações foram feitas em triplicata, em três níveis de concentração da faixa linear da curva analítica, sendo a exatidão expressa em porcentagem de recuperação (ICH Q 2B, 1996; MAPA, 2011).

Os testes de recuperação foram realizados em matriz de água potável e água da lagoa. Para isso, foram preparadas soluções de eletrólito de suporte na matriz em estudo, realizando a análise dessas soluções, com o intuito de verificar a ausência de picos de corrente nos mesmos potenciais de PRO e THB. Em seguida, essas soluções foram fortificadas com alíquotas dos padrões PRO e THB a fim de se obter as concentrações desejadas de 2,854; 4,566 e 6,279 mg L⁻¹ para cada um dos agrotóxicos. Após as fortificações da matriz branca com os padrões em cada um dos três níveis de concentração, mais quatro adições simultâneas de 50 µL de PRO e 50 µL de THB, ambos na concentração de 114,155 mg L⁻¹, foram adicionados à célula eletroquímica.

A partir do registro das correntes de pico dos voltamogramas obtidos após as fortificações, considerando essa concentração inicial igual a zero, e também do registro das correntes de pico das adições posteriores de cada um dos padrões com concentrações conhecidas na célula eletroquímica, determinou-se as concentrações recuperadas através do ajuste linear de intensidade de corrente versus a concentração dos agrotóxicos.

A porcentagem de recuperação aparente foi calculada pela equação 4 (ANVISA, 2003; INMETRO, 2010; MAPA, 2011 e BURNS *et al.*, 2002):

$$R. A (\%) = \frac{C_E}{C_T} \times 100 \quad \text{Equação (4)}$$

onde CE é a concentração média calculada experimentalmente e CT é a concentração teórica.

3.3.10.5 Precisão

A precisão de um procedimento analítico corresponde ao grau de concordância de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições estabelecidas. Geralmente é expressa numericamente por indicadores de incerteza tais como: dispersão, desvio-padrão, variância ou coeficiente de variação (ICH Q 2B, 1996; MAPA, 2011).

A precisão do método eletroanalítico foi determinada por análises de repetitividade e precisão intermediária.

A repetitividade é definida como o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas, efetuadas sob as mesmas condições de análise, tais condições compreendem o mesmo procedimento de medição, o mesmo analista, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições de operação e o mesmo local, em curto período de tempo, ou seja, no mesmo dia. Sendo assim realizou-se a análise de matrizes brancas fortificadas em três níveis de concentrações diferentes (baixa, média e alta) da curva analítica, em triplicata (ANVISA, 2010; ICH Q 2B, 1996; INMETRO, 2010; MAPA, 2011).

A precisão intermediária representa a variabilidade dos resultados em um laboratório, e compreende um conjunto de condições, as quais compreendem o mesmo procedimento de medição, o mesmo local e o mesmo analista, obtidos em dias diferentes. E nesse trabalho, foi avaliada pela análise das matrizes brancas fortificadas nos três níveis de concentrações utilizados para averiguar a repetitividade, contemplando a faixa linear da curva analítica, sendo todas as

análises realizadas em cinco replicatas (ICH Q 2B, 1996; INMETRO, 2010; MAPA, 2011).

Os resultados de repetitividade e precisão intermediária foram expressos através do coeficiente de variação (cv), calculado pela equação 5:

$$cv = \frac{S}{X} \times 100 \quad \text{Equação (5)}$$

onde S é o desvio padrão das medidas e X é o valor médio entre as medidas.

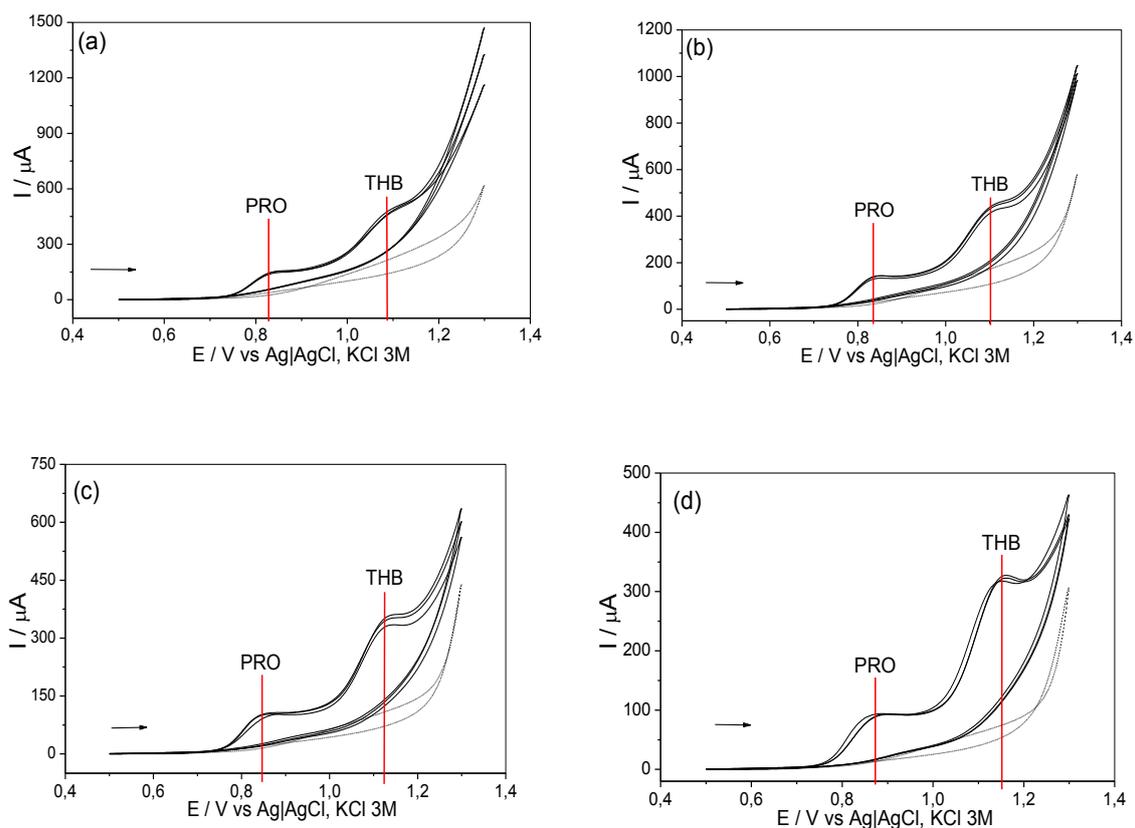
4 Resultados e Discussão

4.1 Estudo da composição da pasta de carbono

O primeiro estudo realizado foi a avaliação do efeito da composição da pasta de carbono sobre a resposta voltamétrica do CPE na análise da solução de KOH 0,10 mol L⁻¹ contendo PRO e THB ambos na concentração de 1,00 mmol L⁻¹.

Os eletrodos construídos com pasta de carbono contendo diferentes teores de pó de grafite e óleo mineral foram avaliados usando a voltametria cíclica, no intervalo de potenciais entre +0,60 V a 1,25 V vs. Ag|AgCl, KCl 3 M e velocidade de varredura de potencial de 100 mV s⁻¹.

Os voltamogramas obtidos estão representados na Figura 7, pela análise em triplicata dos agrotóxicos contra o branco. Foram utilizadas pastas contendo as seguintes composições químicas em % m/m de pó de grafite:óleo mineral: (a) 80:20; (b) 75:25; (c) 70:30; (d) 65:25; e (e) 60:40.



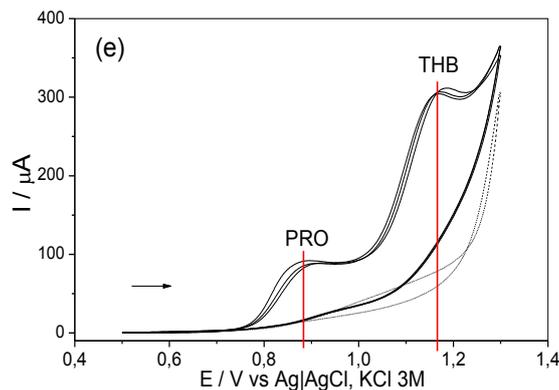


Figura 7. Voltamogramas cíclicos obtidos pela análise de uma solução de PRO ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) e THB ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando CPE em diferentes proporções (%m/m) de pó de grafite:óleo mineral (a) 80:20; (b) 75:25; (c) 70:30; (d) 65:35 e (e) 60:40. Condição experimental: $v=100 \text{ mV s}^{-1}$.

Pode-se notar, na Figura 8 (a), que houve uma variação na intensidade de corrente (I_p), e também no potencial de pico de oxidação (E_{pa}) de ambos os compostos com a utilização dos eletrodos com diferentes proporções dos componentes químicos utilizados. Sendo os valores de corrente, em μA , da oxidação de PRO [$E_{pa}=+0,820 \text{ V vs. Ag|AgCl, KCl (3M)}$] e THB [$E_{pa}=+1,075 \text{ V vs. Ag|AgCl, KCl (3M)}$] mostrados na Figura 8(b) para cada um desses eletrodos.

É possível perceber que a I_p , para a oxidação de THB, foi menor utilizando o eletrodo com menor porcentagem de pó de grafite (60% m/m), permanecendo praticamente constante com a utilização dos eletrodos com as outras proporções. Já a I_p para a oxidação de PRO, variou-se aleatoriamente para a análise com os diferentes eletrodos, chegando a um valor máximo utilizando a pasta com a proporção em massa de 75:25 (pó de grafite:óleo mineral).

A menor intensidade de corrente obtida tanto para PRO quanto para THB, com a utilização da pasta de proporção em massa de 60:40 de pó de grafite:óleo mineral, deve-se, possivelmente, ao decréscimo da concentração de pó de grafite (condutor), na pasta. O aumento na resistência ôhmica do eletrodo torna-o menos adequado para aplicações analíticas, devido à alteração significativa na corrente capacitiva e um aumento na dificuldade de transferência de elétrons na superfície do eletrodo (SILVA, 2006).

Dessa forma, para os estudos posteriores, foi selecionada a pasta preparada com 75% de pó de grafite e 25% de óleo mineral.

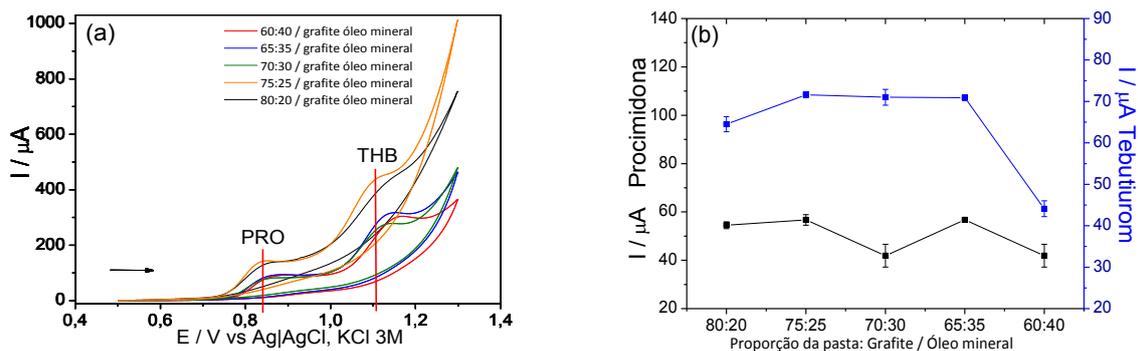


Figura 8. (a) Voltamogramas cíclicos obtidos pela análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e TBH (1,00 mmol L⁻¹) em KOH 0,10 mol L⁻¹ utilizando CPE em diferentes proporções (%m/m) e (b) Gráficos das variáveis dependentes I_p(PRO) e I_p(THB) versus a variável independente %m/m (pó de grafite/óleo mineral). Condição experimental: $v=100 \text{ mV s}^{-1}$.

4.2 Estudo do eletrodo de trabalho

Fixando-se os parâmetros definidos no estudo anterior, com a pasta de carbono na proporção 75:25 % (m/m), realizou-se a análise da solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e THB (1,00 mmol L⁻¹) em eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹. Além disso, testou-se a resposta voltamétrica dessa solução contendo os dois agrotóxicos utilizando o eletrodo de carbono vítreo. Para esse estudo foram registrados os voltamogramas referentes ao branco e todas as leituras voltamétricas foram realizadas em no mínimo três replicatas.

A seletividade do eletrodo em condições experimentais específicas também evita que a corrente faradáica proveniente de substâncias potencialmente interferentes se manifestem (PACHECO, 2004).

As Figuras 9(a) e 9(b) mostram as respostas obtidas para PRO e THB utilizando eletrodo de carbono vítreo e de pasta de carbono, respectivamente, contra o branco. É possível perceber que utilizando o CPE observa-se uma melhor definição dos picos tanto de PRO quanto de THB, quando comparado à resposta obtida pelo eletrodo de carbono vítreo.

A sobreposição dos voltamogramas obtidos com CPE e GCE é apresentada na Figura 10. Nota-se, através dessa figura que há um deslocamento do potencial de pico anódico de PRO e THB para valores mais positivos com a utilização do GCE, além disso, a intensidade de corrente para o pico de ambos os agrotóxicos é menor com o GCE.

Portanto, visando uma maior sensibilidade na análise simultânea desses agrotóxicos, optou-se pelo desenvolvimento da metodologia utilizando CPE (75:25 % m/m de pó de grafite: óleo mineral)

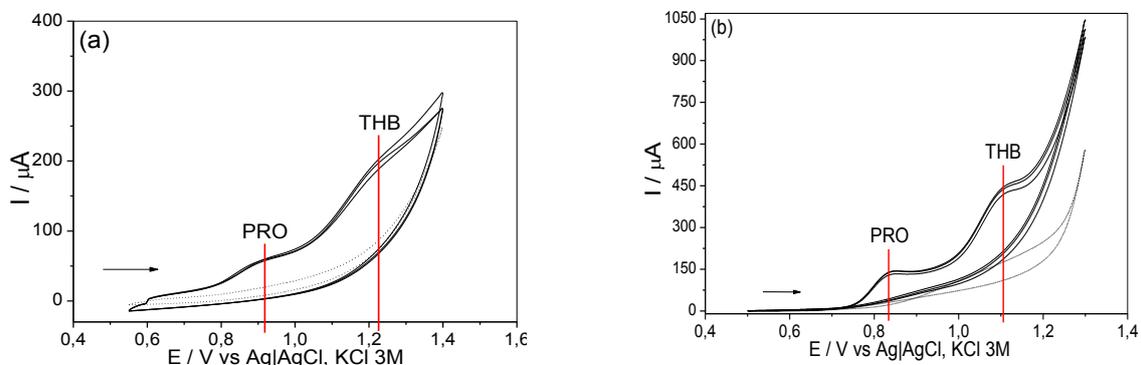


Figura 9. Voltamogramas cíclicos utilizando eletrodo de trabalho de (a) carbono vítreo e (b) pasta de carbono, e KOH 0,10 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte na ausência (---) e na presença (—) de PRO e TBH (1,00 mmol L⁻¹). Condições experimentais: $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

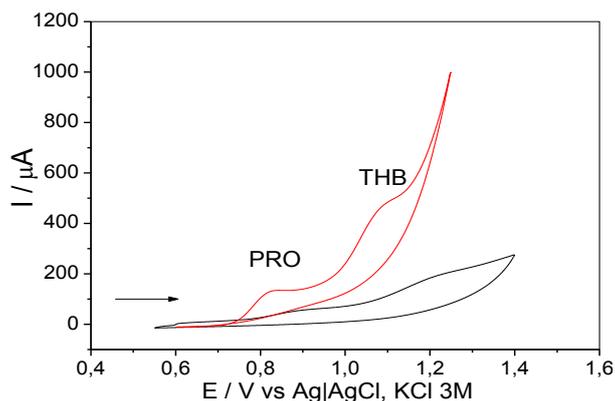


Figura 10. Comparação dos voltamogramas cíclicos da solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e THB (1,00 mmol L⁻¹) em eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹ utilizando GCE (—) e CPE (—) Condições experimentais: $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

4.3 Teste de estabilidade da solução de trabalho

A análise da estabilidade dos analitos PRO e THB em solução de eletrólito de suporte foi realizada com o intuito de verificar o comportamento desses analitos na solução de trabalho ao longo do tempo. Esse estudo foi realizado preparando a solução de eletrólito suporte contendo os analitos PRO e THB, ambos na concentração de 1,00 mmol L⁻¹. Essa solução foi analisada semanalmente por DPV, e os voltamogramas obtidos, bem como a variação das intensidades de corrente de cada um dos compostos ao longo dos dias, estão representados nas Figuras 11(a) e (b), respectivamente.

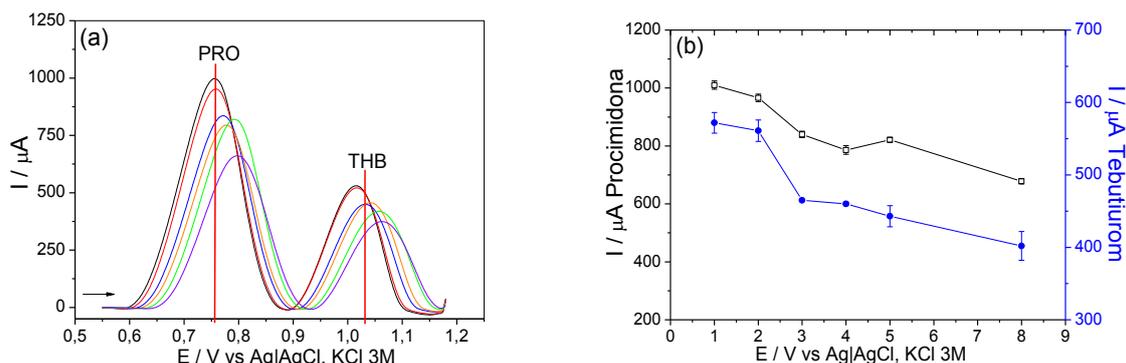


Figura 11. (a) Voltamogramas de pulso diferencial de uma solução de PRO ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) e TBH ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ no dia em que foi preparada (—), um (—), dois (—), três (—), quatro (—), e sete (—) dias depois; (b) Gráfico das variáveis dependentes I_p PRO e I_p THB versus a variável independente t em dias. Condições experimentais: $\nu = 8 \text{ mV s}^{-1}$; $A_p = 175 \text{ mV}$ e $t_p = 2 \text{ ms}$.

Observando as figuras é possível perceber que há um decaimento das I_p tanto de PRO quanto de THB, e também um deslocamento de E_p , para valores mais positivos, dos dois compostos, dia após dia. Para PRO a queda de I_p registrada no sétimo dia foi de 33%, e de THB foi de 30%, em relação à corrente obtida no primeiro dia, registrada pela análise da solução recém-preparada. Com base nos resultados, conclui-se que os analitos não podem ser armazenados na solução de eletrólito de suporte e que todas as análises devem ser realizadas com a solução de trabalho recém-preparada, por meio da adequada diluição das soluções estoque de cada padrão em eletrólito de suporte.

4.4 Caracterização eletroquímica dos agrotóxicos PRO e THB por voltametria cíclica (CV)

4.4.1 Comportamento eletroquímico de PRO e THB em eletrodo de pasta de carbono (CPE)

A partir dos resultados anteriores, definiu-se a janela de potencial em estudo de +0,60 a +1,25 V, utilizando eletrodo de pasta de carbono na proporção em massa de 75:25 de pó de grafite:óleo mineral, em eletrólito de suporte KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Dessa forma, monitorou-se dois picos de oxidação, um em +0,820 V vs. Ag|AgCl, KCl 3M, referente à oxidação de PRO, e outro em +1,075 V vs. Ag|AgCl, KCl 3M referente à oxidação de THB (Figura 12).

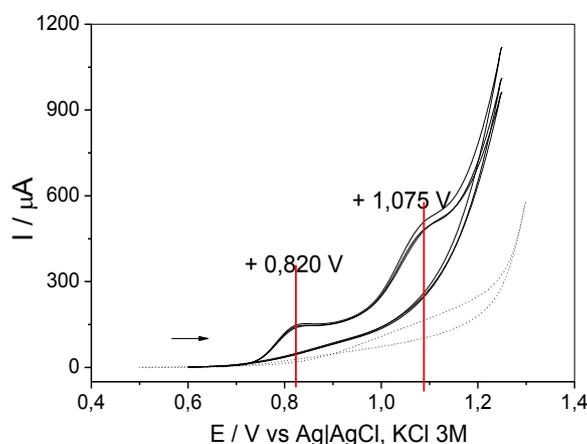


Figura 12. Voltamogramas cíclicos na ausência (---) e na presença (—) de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e THB (1,00 mmol L⁻¹) em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral). Condições experimentais: velocidade de varredura 100 mV s⁻¹ e solução de eletrólito de suporte KOH 0,1 mol L⁻¹.

A identificação dos potenciais de oxidação referentes a cada um dos agrotóxicos foi realizada pela análise individual de PRO e THB nas mesmas condições de análise da mistura. Sendo assim, a Figura 13(a) apresenta os voltamogramas da análise de PRO 1,00 mmol L⁻¹ em KOH 0,10 mol L⁻¹ e a Figura 13(b), os voltamogramas da análise de THB 1,00 mmol L⁻¹ em KOH 0,10 mol L⁻¹.

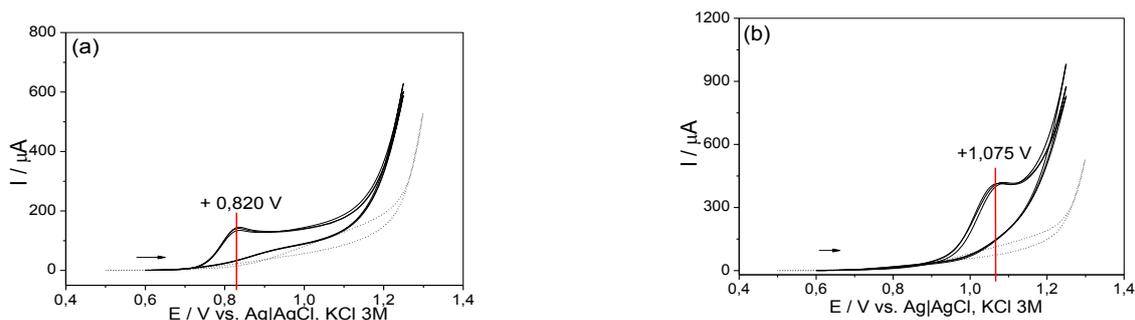


Figura 13. Voltamogramas cíclicos na ausência (---) e na presença (—) de PRO (1,00 mmol L⁻¹) (a) e THB (1,00 mmol L⁻¹) (b) em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral). Condições experimentais: velocidade de varredura 100 mV s⁻¹ e solução de eletrólito de suporte KOH 0,1 mol L⁻¹.

4.4.2 Estudo de ciclos sucessivos

O estudo da influência de varreduras sucessivas de potencial foi realizado com o objetivo de obter maiores informações sobre as características

de oxidação dos compostos na superfície do eletrodo de trabalho. Para isso, realizou-se a análise dos compostos por voltametria cíclica, registrando 10 varreduras sucessivas sem que houvesse qualquer tipo de limpeza da superfície eletródica entre as medidas voltamétricas. As varreduras de potencial foram realizadas na janela de potencial de +0,60 a +1,25 V, a uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Os voltamogramas mostrados na Figura 14, referentes ao 1º, 2º e 10º ciclos sucessivos, evidenciam uma queda acentuada da intensidade de corrente de pico ciclo após ciclo. Entre o 1º e o 2º ciclo há um decaimento da intensidade da corrente anódica superior a 70% para ambos os agrotóxicos, sendo difícil a visualização da definição do pico de oxidação dos analitos no décimo ciclo.

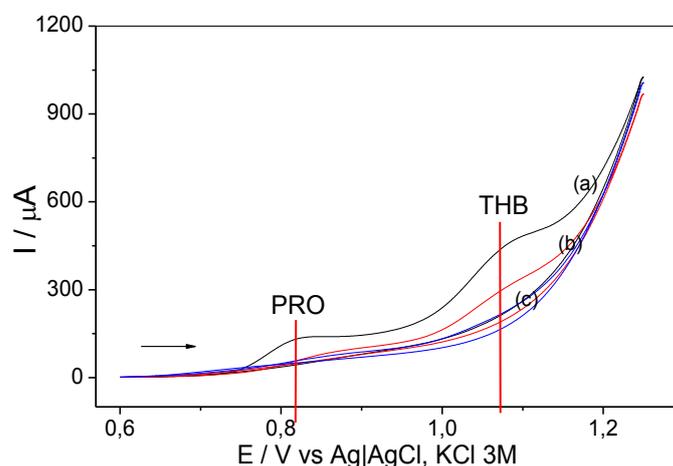


Figura 14. Voltamogramas cíclicos sucessivos de PRO ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) e THB ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral) sem limpeza do eletrodo de trabalho entre as medidas, sendo: 1º ciclo (a); 2º ciclo (b) e 10º ciclo (c). Condições experimentais: velocidade de varredura 100 mV s^{-1} e solução de eletrólito de suporte KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Esse comportamento sugere que a superfície do eletrodo foi passivada pela adsorção dos compostos ou de produtos de suas oxidações, ou seja, a cada ciclo, parte dos sítios ativos da superfície do eletrodo foi ocupada pelos compostos envolvidos na reação redox, dificultando a transferência eletrônica entre a superfície do eletrodo de trabalho e o analito em solução, conseqüentemente, houve a diminuição da intensidade da corrente de ambos os compostos ciclo após ciclo (BRETT; BRETT, 1993). Como resultado deste estudo, tem-se a necessidade de limpeza mecânica do eletrodo de trabalho

após cada medida eletroquímica, sendo essa limpeza realizada pela troca da pasta da superfície do eletrodo a cada medida realizada.

4.4.3 Estudo da influência da velocidade de varredura de potencial

Avaliou-se a influência da velocidade de varredura na resposta voltamétrica de PRO e THB ambos em uma concentração de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$, em $\text{KOH } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando a CV, através da variação da velocidade de varredura. Esta análise permitiu o esclarecimento dos processos envolvidos na oxidação dos compostos em estudo. Devido a presença de dois picos nos voltamogramas cíclicos referentes à oxidação de cada um dos compostos avaliou-se a influência da velocidade de varredura de potencial aplicada (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 mV s^{-1}) em cada um dos picos anódicos separadamente.

A Figura 15 representa os voltamogramas registrados para a solução contendo os agrotóxicos em cada uma das velocidades estudadas, em que pode-se observar um aumento gradativo da intensidade de corrente em função do aumento da velocidade para os dois picos anódicos dos compostos. E a partir desse estudo é possível obter informações sobre o transporte de massa dos analitos em solução até a superfície do eletrodo e também sobre a reversibilidade do sistema estudado.

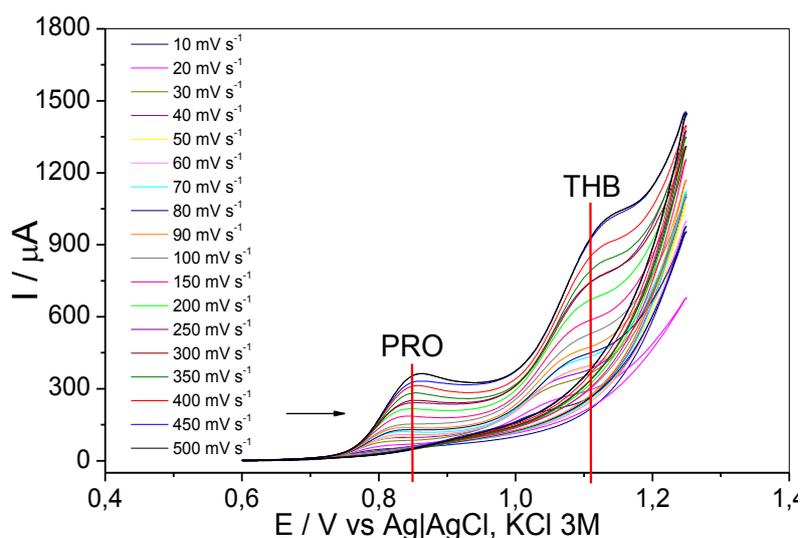


Figura 15. Voltamogramas cíclicos de solução de PRO ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) e TBH ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) em $\text{KOH } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes velocidades de varredura, utilizando CPE (75:25 / grafite:óleo mineral).

4.4.3.1 Mecanismo de transporte de massa

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

De acordo com a literatura (BARD & FAULKNER, 2001), um dos parâmetros utilizados para identificar se o transporte de massa da reação é controlado por difusão ou adsorção das espécies é por meio da dependência existente entre I_p vs. $v^{1/2}$ e I_p vs. v , respectivamente.

Na Figura 16 encontra-se a dependência da corrente de pico anódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potenciais para PRO [Figura 16 (a)] e para THB [Figura 16 (b)]. A existência de uma linearidade tanto para PRO ($r^2 = 0,9924$), quanto para THB ($r^2 = 0,9878$), indica que o transporte de massa é predominantemente controlado por difusão das espécies para a oxidação de ambos os agrotóxicos na superfície do eletrodo de pasta de carbono. Entretanto, o coeficiente linear obtido pelo gráfico de I_p vs $v^{1/2}$, para PRO ($I_p = -1,848 + 8,912 v^{1/2}$) e para THB ($I_p = -4,179 + 7,057 v^{1/2}$) é diferente de zero indicando uma pequena influência de algum processo adsorptivo, mostrando a que realmente é necessário a limpeza da superfície do eletrodo entre uma medida e outra.

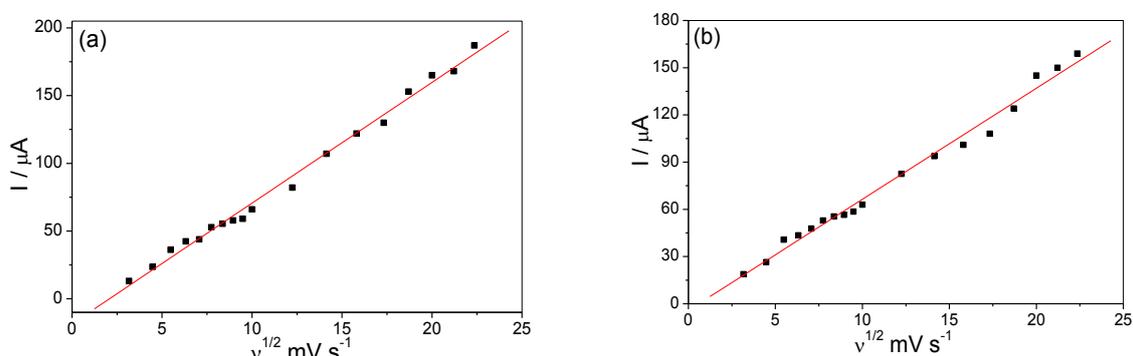


Figura 16. Variação da corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial para (a) PRO 1,00 mmol L⁻¹ (b) e THB 1,00 mmol L⁻¹; Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹ e eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral).

Caso o principal processo de transporte de massa no sistema fosse predominantemente controlado por adsorção observar-se-ia uma linearidade na relação entre os valores de I_p vs. v (BARD & FAULKNER, 2001). E como se pode observar nas Figuras 17 (a) e (b), o melhor ajuste para essa relação não se dá pelo modelo linear, tanto para PRO quanto para THB.

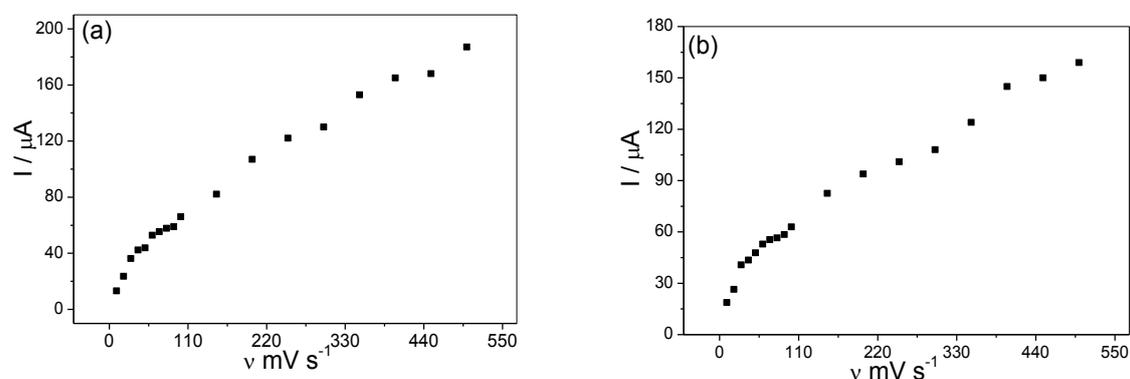


Figura 17. Variação da corrente de pico em função da velocidade de varredura de potencial para (a) PRO 1,00 mmol L⁻¹ (b) e TBH 1,00 mmol L⁻¹; Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹ e eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral).

Adicionalmente, o gráfico do logaritmo da intensidade de corrente de pico em função do logaritmo da velocidade de varredura (Figura 18) apresentou comportamento linear $r^2 = 0,9894$ para PRO e $r^2 = 0,9892$ para THB, sendo a inclinação de reta para PRO de 0,636 ($\log I_p = -5,445 + 0,636 \log v$) e para THB de 0,522 ($\log I_p = -5,225 + 0,522 \log v$), valores estes que estão próximos do previsto na literatura para o transporte de massa controlado pela difusão de espécies. De acordo com a literatura, quando os valores do coeficiente angular desse ajuste se aproximam de 0,50 é indicativo de que o principal processo de transporte de massa presente no sistema é dado por difusão, enquanto valores de coeficiente angular próximos de 1,0 são um indicativo de processo controlado por adsorção (BARD & FAULKNER, 2001).

O processo de difusão ocorre por um efeito de diferença de concentrações de uma espécie entre porções da solução, ou seja, à medida que a espécie é oxidada ou reduzida na superfície do eletrodo, forma-se um gradiente de concentração, fazendo com que mais espécies atinjam essa superfície, de maneira que esse transporte das espécies à superfície do eletrodo seja independente da carga da molécula. Para muitas aplicações voltamétricas, busca-se um processo de transporte de massa

predominantemente governado por difusão, condição que permite relacionar a intensidade de corrente de forma linearmente proporcional à concentração da espécie em solução (OLIVEIRA, 2008).

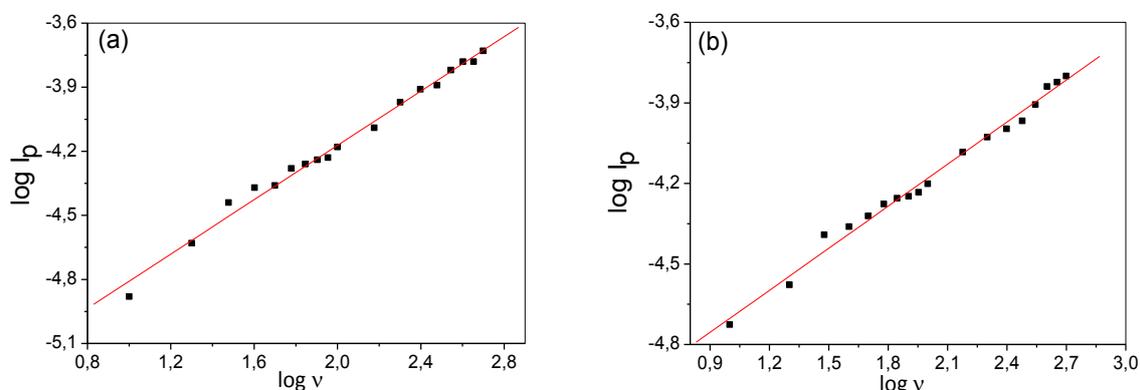


Figura 18. Variação do logaritmo da corrente de pico em função do logaritmo da velocidade de varredura de potencial para (a) PRO 1,00 mmol L⁻¹ (b) e TBH 1,00 mmol L⁻¹; Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹ e eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral).

4.4.3.2 Reversibilidade do sistema redox

Inicialmente, a ausência de pico no sentido reverso de varredura na CV sugere que a oxidação tanto de PRO quanto de THB ocorre com uma transferência eletrônica irreversível (Figura 12). Isso se deve ao fato de que um voltamograma cíclico obtido de um sistema irreversível geralmente não apresenta pico na varredura reversa de potencial, devido ao fato de que nesses sistemas, não ocorre o equilíbrio Nernstiano, ou seja, a velocidade de transferência eletrônica não mantém o equilíbrio das espécies eletroativas na superfície do eletrodo durante o intervalo da medida voltamétrica. No entanto, somente a ausência de pico no sentido de varredura reversa não define a transferência eletrônica como irreversível, pois uma reação química acoplada ao processo eletródico pode estar associada ao sistema, consumindo rapidamente a espécie formada na superfície do eletrodo pela varredura direta de potencial (TOLEDO, 2006).

Dessa forma, através do estudo de variação da velocidade de varredura é possível obter informações sobre a reversibilidade do sistema e elucidar melhor as características redox do sistema estudado.

Alguns critérios de diagnóstico de que o sistema seja irreversível foram observados, sendo eles, o deslocamento de E_p para potenciais mais positivos

com o aumento da v [para PRO Figura 19 (a) e para THB Figura 19 (b)] e a linearidade de E_p vs. $\log(v)$, dada por $E_p = 0,752 + 0,0344 [\log(v)]$, $r^2 = 0,9773$ para PRO [Figura 20 (a)] e por $E_p = 0,960 + 0,0561 [\log(v)]$, $r^2 = 0,9649$ para THB [Figura 20 (b)] (BRETT & BRETT, 1993).

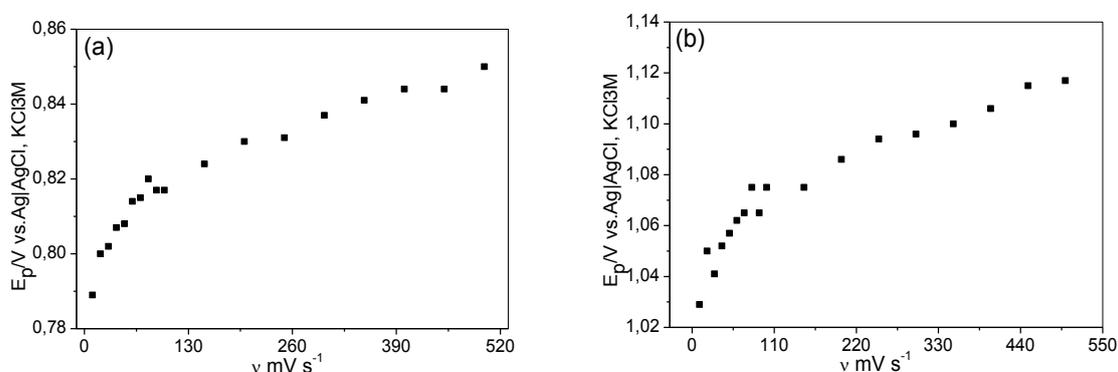


Figura 19. Variação do potencial de pico (E_p) em função da velocidade de varredura de potencial para (a) PRO 1,00 mmol L^{-1} e THB 1,00 mmol L^{-1} ; Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L^{-1} e eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral).

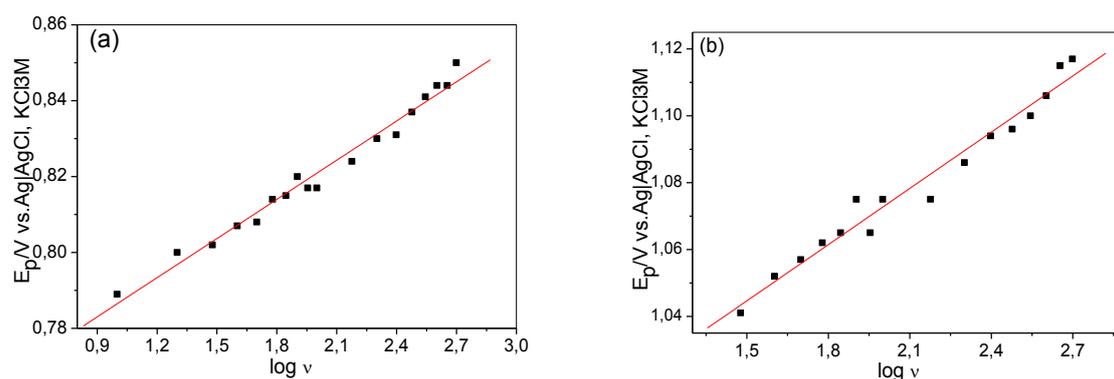


Figura 20. Variação do potencial de pico (E_p) em função do logaritmo da velocidade de varredura de potencial para (a) PRO 1,00 mmol L^{-1} e THB 1,00 mmol L^{-1} ; Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L^{-1} e eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral).

De acordo com NICHOLSON & SHAIN (1964), outro estudo que corrobora a proposição de que as oxidações de PRO e THB sejam irreversíveis é a permanência, praticamente constante, da razão $(I_p / v^{1/2})$ com o aumento da velocidade de varredura de potencial. Esse comportamento pode ser observado nas Figuras 21 (a) e (b) para PRO e THB, respectivamente.

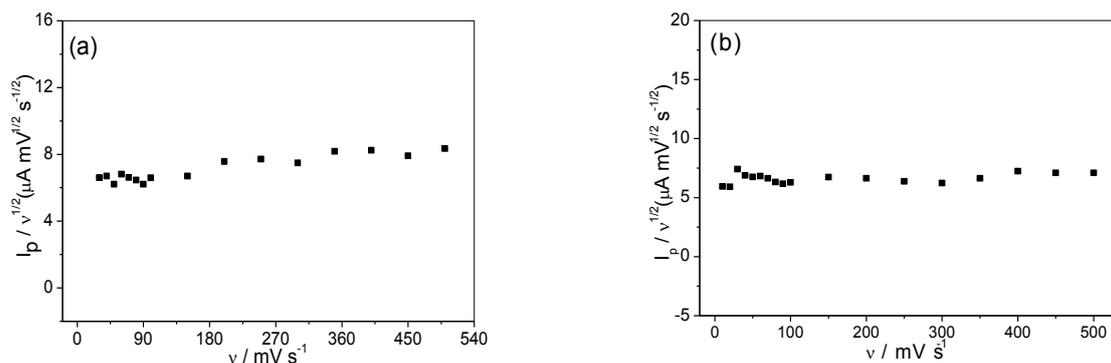


Figura 21. Variação da função corrente ($I_p / v^{1/2}$) em função da velocidade de varredura de potencial para (a) PRO 1,00 mmol L⁻¹ e THB 1,00 mmol L⁻¹; Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹ e eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral).

Portanto, de acordo com os resultados obtidos anteriormente, conclui-se que a oxidação de PRO e THB em KOH 0,10 mol L⁻¹, utilizando eletrodo de pasta de carbono são caracterizadas por transferência eletrônica irreversível.

4.4.4 Número de elétrons transferidos

De acordo com BRETTE & BRETTE (1993), o número de elétrons transferidos na oxidação de PRO e THB pode ser estimado, a partir de dados experimentais obtidos por DPV, através da equação 1 apresentada no item 3.3.2.

O valor da largura a meia altura do pico referente ao processo eletrodico de oxidação de PRO e THB por DPV, foram obtidos experimentalmente e utilizados para estimar o número de elétrons transferidos na oxidação de cada um desses compostos.

Na Tabela 10 estão os valores encontrados para o número de elétrons transferidos na oxidação de PRO e THB.

Tabela 10. Número de elétrons transferidos na oxidação de PRO e TBH

Pesticida	Número de elétrons calculado	Número de elétrons estimado
Procimidona	0,7	1
Tebuturom	0,9	1

4.4.5 Mecanismo de oxidação de PRO e THB

Ao adicionar o padrão PRO em eletrólito de suporte, KOH 0,10 mol L⁻¹ observou-se a turvação instantânea da solução, devido a uma reação ocorrida entre a PRO e o eletrólito de suporte. Tal fenômeno também foi observado com a adição de PRO em eletrólito de suporte NaOH, conforme descrito por FULGÊNCIO (2013). A hipótese mais provável para explicar o fato é a degradação da procimidona em 3,5-dicloroanilina (FULGÊNCIO, 2013 *apud* KADAR et al, 2001 & MIKAMI, 1979).

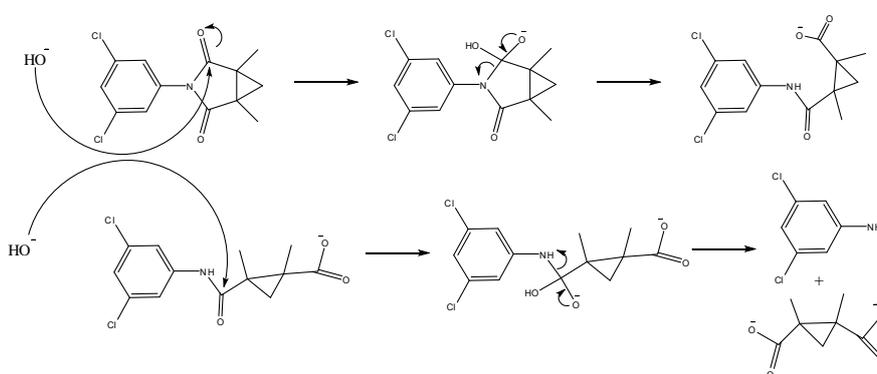


Figura 22. Mecanismo proposto para reação que ocorre entre a procimidona e o eletrólito de suporte.

Fonte: FULGÊNCIO, 2013.

Com base nos resultados experimentais obtidos no presente estudo e na literatura, o mecanismo proposto para reação que ocorre na superfície do eletrodo CPE seria a oxidação da 3,5-dicloroanilina à radical 3,5-dicloroanilina (FULGÊNCIO, 2013 *apud* KADAR et al, 2001).

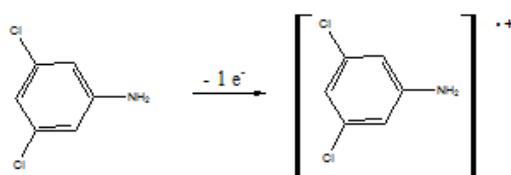


Figura 23. Mecanismo proposto para reação que ocorre na superfície do eletrodo CPE.

Fonte: FULGÊNCIO, 2013.

Em relação ao THB os estudos indicaram que a oxidação desse herbicida ocorre com a transferência de um elétron de maneira irreversível, como acontece com a PRO, porém para propor um mecanismo de oxidação do herbicida é necessário estudar os produtos e subprodutos formados a partir da eletrólise do analito e, também, aplicar outras técnicas de caracterização

dessas substâncias através do uso de CLAE ou RMN. Portanto, como essa etapa do trabalho não foi realizada, sugere-se que o mecanismo de oxidação do tebutiurom seja aquele que envolve apenas os aspectos voltamétricos teóricos aqui calculados.

4.5 Estudo dos parâmetros das técnicas voltamétricas

O estudo das melhores condições experimentais para LSV, SWV e DPV foi realizado conforme descrito no item 3.3.4 desse trabalho, pela análise de uma solução de KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, contendo PRO e THB ambos na concentração de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$.

Para a DPV, os parâmetros estudados foram velocidade de varredura, amplitude de pulso e tempo de pulso. O primeiro parâmetro estudado foi a velocidade de varredura de potencial (v). Para isso, os valores de A_p (100 mV) e t_p (2 ms) foram fixados arbitrariamente variando-se a v de 2 a 50 mV s^{-1} . Na Figura 24 estão os voltamogramas obtidos para cada um dos valores de v estudados.

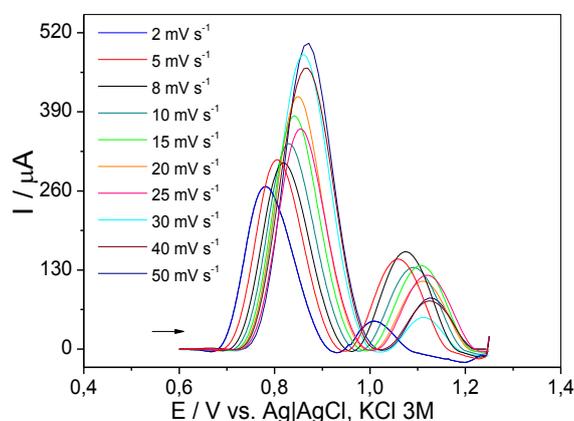


Figura 24. Voltamogramas referentes ao estudo da influência da velocidade de varredura, v , da técnica DPV, na análise de uma solução de PRO ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) e TBH ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral). Condições experimentais: valores arbitrários de $A_p = 100 \text{ mV}$ e $t_p = 2 \text{ ms}$.

As Figuras 25 (a) e (b) para PRO e THB, respectivamente, representam o comportamento das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ em função da variação de v . É possível perceber que para a oxidação de PRO há uma tendência de aumento I_p à medida que se aumenta a velocidade de varredura, enquanto que para a oxidação de THB a I_p varia de forma aleatória com os diferentes valores

de v . Observa-se também uma variação aleatória no $w_{1/2}$, em função de v tanto para PRO quanto para THB. Adicionalmente, os gráficos das Figuras 26(a) e (b) evidenciam um deslocamento do E_p para valores mais positivos com o aumento de v para PRO e THB, respectivamente.

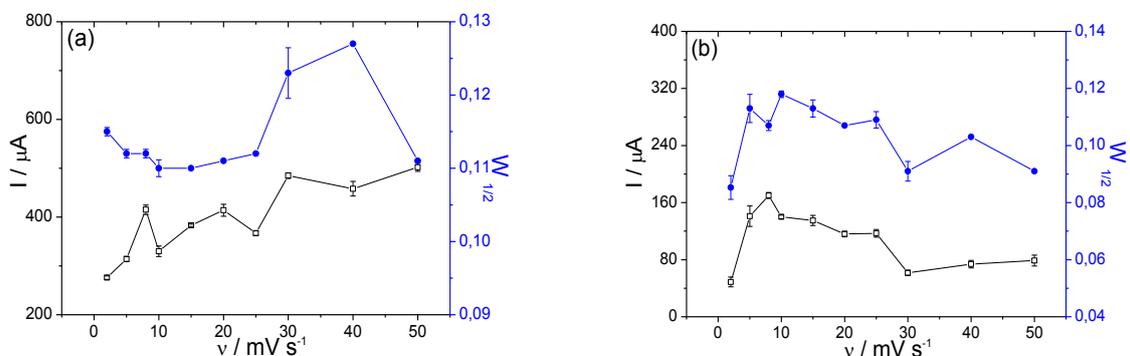


Figura 25. Gráficos das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente v da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valores arbitrários de $A_p = 100$ mV e $t_p = 2$ ms.

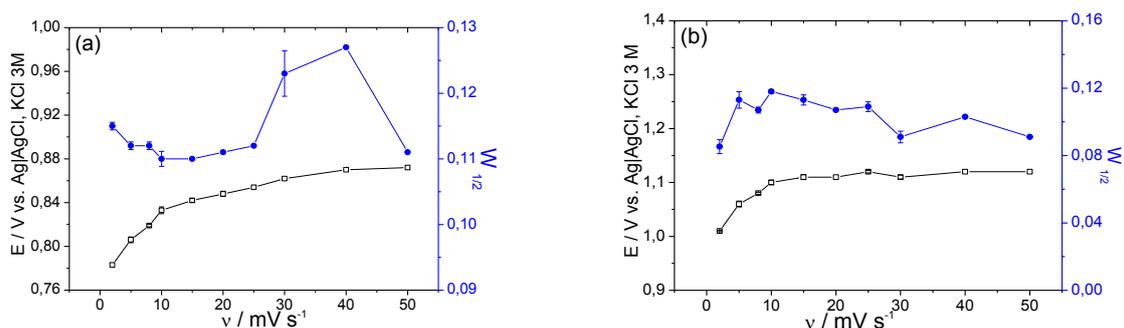


Figura 26. Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente v da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valores arbitrários de $A_p = 100$ mV e $t_p = 2$ ms.

Diante desses resultados, priorizando a oxidação dos agrotóxicos em potencias menores, a maior intensidade de corrente obtida na oxidação de THB, uma das maiores intensidades de corrente para PRO e considerando um baixo desvio padrão entre as medidas, a velocidade de varredura de 8 mV s^{-1} foi determinada como sendo o melhor valor para determinação simultânea de PRO e TBH, nas condições estudadas por DPV.

Em seguida, fixando o valor anteriormente definido para v (8 mV s^{-1}) e mantendo o valor fixado arbitrariamente de t_p (2 ms), variou-se o valor de A_p de 10 a 250 mV. Os voltamogramas obtidos para cada valor de A_p estão representados na Figura 27.

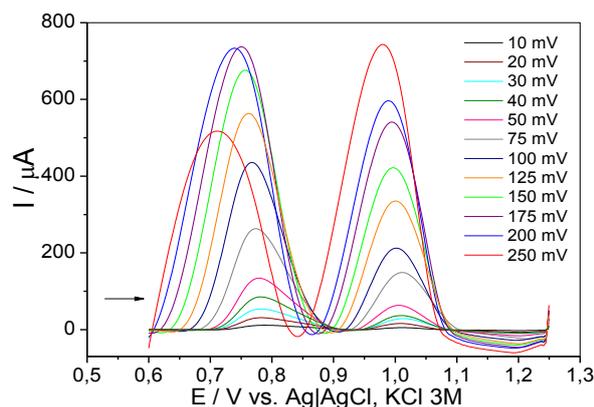


Figura 27. Voltamogramas referentes ao estudo da influência da amplitude de pulso, A_p , da técnica DPV, na análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e TBH (1,00 mmol L⁻¹) em KOH 0,10 mol L⁻¹ em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral). Condições experimentais: valor otimizado de $\nu = 8 \text{ mV s}^{-1}$ e valor arbitrário de $t_p = 2 \text{ ms}$.

Na Figura 28, observa-se o efeito das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ em função da variação da A_p para PRO [Figura 28 (a)] e para THB [Figura 28 (b)]. É possível perceber que há um aumento da intensidade de corrente de 10 a 175 mV para a oxidação da PRO, com um decaimento utilizando A_p igual a 200 e 250 mV, e para THB a I_p torna-se maior à medida que aumenta a A_p de 10 a 250. No entanto, não apenas a altura do pico aumenta com a amplitude como também a sua largura (expressa pelo $w_{1/2}$), efeito indesejável no que diz respeito à resolução entre picos em certas medidas simultâneas.

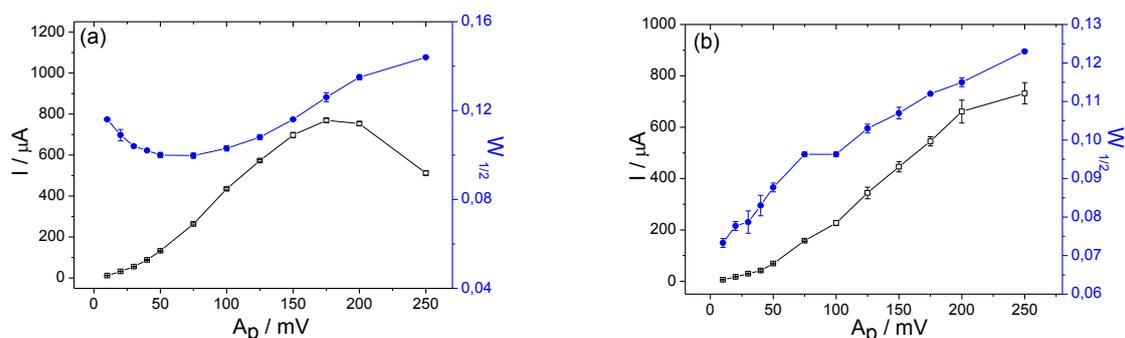


Figura 28. Gráficos das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente A_p da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valor otimizado de $\nu = 8 \text{ mV s}^{-1}$ e valor arbitrário de $t_p = 2 \text{ ms}$.

Percebe-se também, pelas Figuras 29 (a) e (b), referentes a variação da A_p em função das variáveis E_p e $W_{1/2}$ para PRO e THB, respectivamente, que

há um deslocamento do E_p para valores menores com o aumento da A_p , tanto para PRO quanto para THB, o que torna o método mais seletivo.

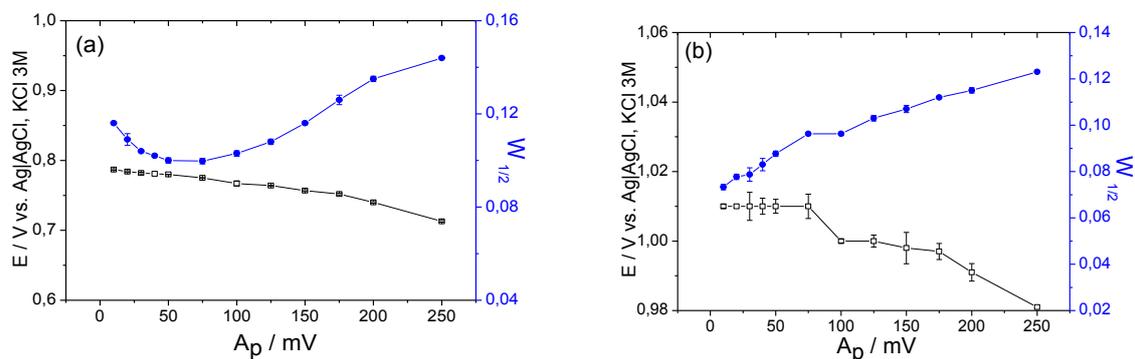


Figura 29. Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente A_p da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valor otimizado de $\nu = 8 \text{ mV s}^{-1}$ e valor arbitrário de $t_p = 2 \text{ ms}$.

Dessa forma, adotou-se a A_p de 175 mV como o melhor valor para a determinação simultânea de PRO e THB por DPV.

Finalmente, foi estudado a influência da variação do t_p , variando-o de 2 a 100 ms. Para isso, fixaram-se os valores de ν e A_p definidos anteriormente. Os voltamogramas obtidos nesse estudo são apresentados na Figura 30.

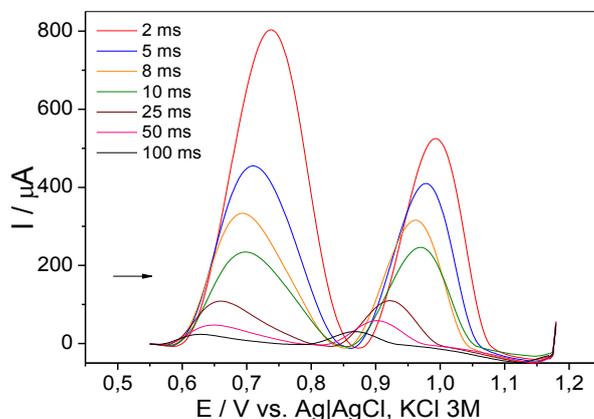


Figura 30. Voltamogramas referentes ao estudo da influência do tempo de pulso, t_p , da técnica DPV, na análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e TBH (1,00 mmol L⁻¹) em KOH 0,10 mol L⁻¹ em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral). Condições experimentais: valores otimizados de $\nu = 8 \text{ mV s}^{-1}$ e $A_p = 175 \text{ mV}$.

Os resultados representados nas Figuras 31 (a) e (b) para PRO e THB, respectivamente, evidenciam que o aumento do tempo de duração do pulso, provocou um decréscimo da magnitude da I_p na oxidação dos dois agrotóxicos. Entretanto, observa-se também que há um aumento no alargamento do pico a

meia altura dos dois compostos com o aumento do tempo de pulso. Além disso, a utilização de t_p maiores levou a uma leve diminuição de E_p para ambos os compostos (Figura 32).

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

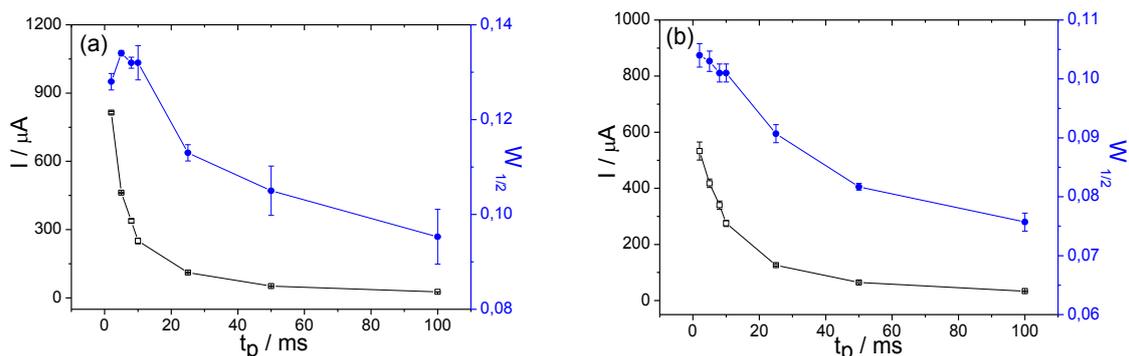


Figura 31. Gráficos das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente t_p da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valores otimizados de $v = 8$ mV s⁻¹ e $A_p = 175$ mV.

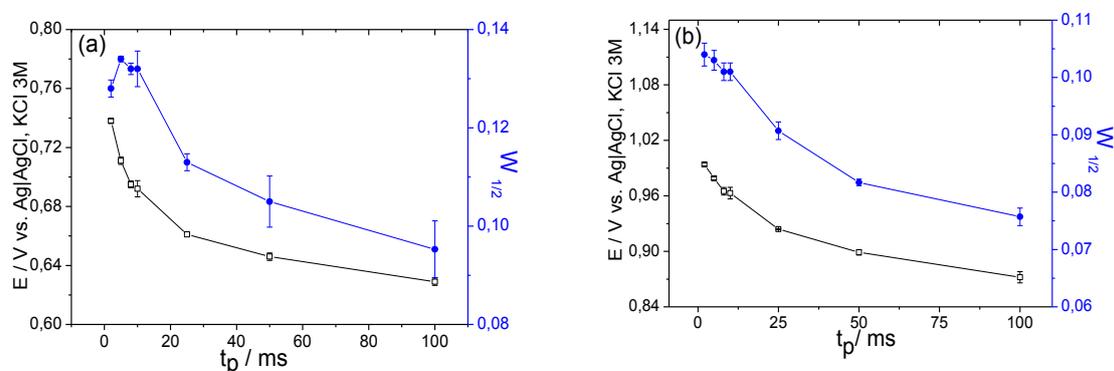


Figura 32. Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente t_p da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valores otimizados de $v = 8$ mV s⁻¹ e $A_p = 175$ mV.

Assim, o t_p estabelecido como o melhor foi 2 ms, o menor valor atingido pelo instrumento.

Os voltamogramas e gráficos obtidos para o estudo dos parâmetros instrumentais das técnicas LSV e DPV encontram-se no ANEXO I. Para a escolha dos melhores valores dos parâmetros instrumentais estudados, levou-

se em consideração os mesmos critérios utilizados na escolha dos parâmetros instrumentais da DPV, que priorizam a maior I_p , o menor E_p , a menor $W_{1/2}$, e o menor desvio padrão entre as análises realizadas.

Na Tabela 11 encontra-se representado o resumo do estudo dos parâmetros das técnicas LSV, SWV e DPV, para a determinação simultânea de PRO e THB.

Tabela 11. Resumo do estudo dos parâmetros das técnicas LSV, SWV e DPV, para análise de PRO e THB simultaneamente.

Técnica	Parâmetro	Faixa de estudo	Valor ótimo
LSV	I_v	0,5 – 20 mV	1,0 mV
	v	10 – 130 mV s ⁻¹	120 mV s ⁻¹
	A_p	10 – 100 mV	80 mV
SWV	F	10 – 100 Hz	100 Hz
	I_v	0,5 – 20 mV	7,5 mV
	v	2 – 50 mV s ⁻¹	8 mV s ⁻¹
DPV	A_p	10 – 250 mV	175 mV
	t_p	2 – 100 ms	2 ms

4.6 Comparação entre os métodos voltamétricos estudados

Após a escolha dos valores ótimos dos parâmetros instrumentais da LSV, SWV e DPV, realizou-se a análise da solução de eletrólito de suporte (KOH 0,10 mol L⁻¹) contendo cada agrotóxico separadamente. Essa análise foi realizada com o intuito de certificar que os picos de oxidação monitorados eram realmente de PRO, próximo ao potencial de +0,820 V (vs. Ag|AgCl, KCl 3M), e THB, próximo ao potencial de +1,075 V (vs. Ag|AgCl, KCl 3M), valores de pico de oxidação encontrados pela análise desses compostos por voltametria cíclica.

As Figura 33, 34 e 35 representam os voltamogramas obtidos para análise dos agrotóxicos individualmente e simultaneamente utilizando as técnicas LSV, SWV e DPV, respectivamente.

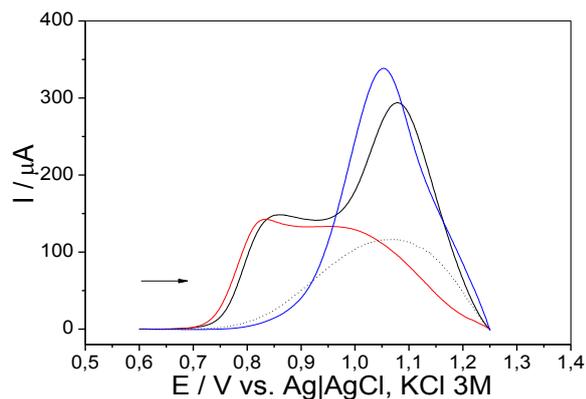


Figura 33. Voltamogramas da análise de uma solução na ausência (---) e na presença de PRO ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) (—), de TBH ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) (—) e de PRO e THB (—) em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral) por LSV. Condições experimentais: $I_v = 1,0 \text{ mV}$ e $v = 120 \text{ mV s}^{-1}$.

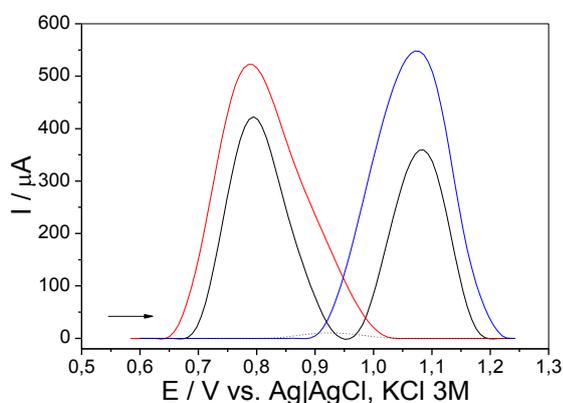


Figura 34. Voltamogramas da análise de uma solução na ausência (---) e na presença de PRO ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) (—), de TBH ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) (—) e de PRO e THB (—) em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral) por SWV. Condições experimentais: $A_p = 80 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ Hz}$ e $I_v = 7,5 \text{ mV}$.

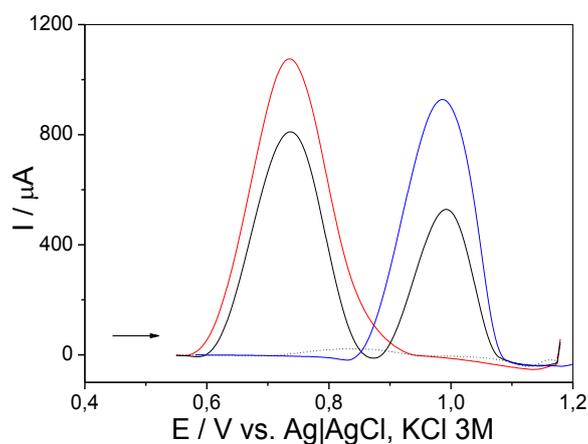


Figura 35. Voltamogramas da análise de uma solução na ausência (---) e na presença de PRO ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) (—), de TBH ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) (—) e de PRO e THB (—) em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral) por DPV. Condições experimentais: $v = 8 \text{ mV s}^{-1}$, $A_p = 175 \text{ mV}$ e $t_p = 2 \text{ ms}$.

Nos voltamogramas representados nas Figuras 33, 34, e 35, para LSV, SWV e DPV, respectivamente, observa-se que o primeiro pico de oxidação refere-se realmente à oxidação de PRO, e o segundo pico de oxidação é referente ao THB. Os valores do potencial de pico anódico para ambos os compostos variam de uma técnica para outra, sendo que para LSV, a oxidação de PRO ocorre próximo a um potencial de +0,825 V (vs. Ag|AgCl, KCl 3M), e THB próximo a um potencial de +1,052 V (vs. Ag|AgCl, KCl 3M), para SWV, o potencial de pico anódico é próximo a +0,790 V (vs. Ag|AgCl, KCl 3M) para PRO, e para THB próximo a +1,058 V (vs. Ag|AgCl, KCl 3M) e DPV, a oxidação de PRO ocorre próximo a um potencial de +0,732 V (vs. Ag|AgCl, KCl 3M), e THB próximo ao potencial de 0,990 V (vs. Ag|AgCl, KCl 3M).

Observa-se também que principalmente para SWV e DPV, a análise simultânea dos agrotóxicos provoca uma diminuição da intensidade de corrente dos picos de oxidação referentes à PRO e THB, indicando uma perda de sensibilidade na análise simultânea desses compostos.

Para comparar as respostas voltamétricas dadas pelas LSV, SWV e DPV, visando à escolha da melhor técnica eletroquímica para determinação simultânea dos agrotóxicos utilizando CPE, realizou-se a análise de uma solução de PRO e THB por cada uma das técnicas com seus parâmetros ótimos escolhidos.

A sobreposição dos voltamogramas obtidos para a oxidação dos agrotóxicos nas condições definidas está ilustrada na Figura 36

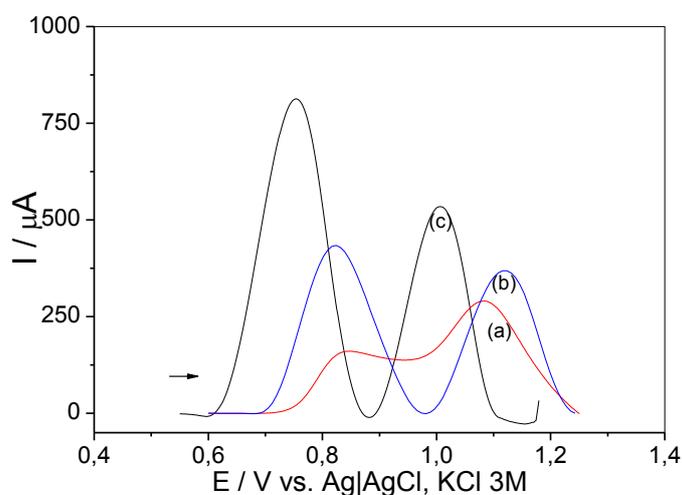


Figura 36. Voltamogramas da análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e TBH (1,00 mmol L⁻¹) em KOH 0,10 mol L⁻¹ em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral) por LSV (a), SWV (b) e DPV (c).

. É possível observar que a técnica que apresentou menor sensibilidade analítica foi a LSV, seguida da SWV e a DPV aparece claramente como a técnica que apresentou uma maior intensidade de corrente, e também um menor potencial de pico anódico para a oxidação tanto de PRO quanto de THB, quando comparado a oxidação desses compostos por LSV e SWV.

Uma maior sensibilidade da metodologia é adquirida pela obtenção da maior I_p , enquanto que a seletividade é favorecida pela oxidação em E_p menores, pois, em condições experimentais específicas, a seletividade do eletrodo, também evita que a corrente faradáica proveniente de substâncias potencialmente interferentes se manifestem (PACHECO, 2004).

Dessa forma, baseando-se nos voltamogramas obtidos para cada técnica, a DPV foi selecionada a quantificação simultânea de PRO e THB, uma vez que ela apresentou maior sensibilidade e seletividade quando comparada com as técnicas LSV e SWV.

4.7 Estudo de pré-concentração

O estudo da influência da etapa de pré-concentração por eletrólise foi realizado para as técnicas SWV e DPV, nas condições ótimas escolhidas conforme executado no item 4.5 desse trabalho, visto que essas técnicas se mostraram mais sensíveis para a determinação simultânea de PRO e THB. A avaliação da etapa de pré-concentração foi realizada com o intuito de melhorar a sensibilidade da metodologia em desenvolvimento, realizando a análise de solução contendo os dois agrotóxicos na concentração de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em $\text{KOH } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Para isso, foi avaliada a influência da aplicação de diferentes potenciais de depósito (E_d) em intervalos de tempo (t_d) variados, na resposta voltamétrica.

Inicialmente, fez-se o estudo do potencial de depósito, E_d , variando-o de 0,1 a 0,7 V, enquanto que o valor de t_d foi fixado em 40 s.

Os voltamogramas registrados estão ilustrados na Figura 37 para análise utilizando a DPV. Também pelos gráficos das Figuras 38 (a) para PRO e (b) para THB, referentes à I_p obtidas para cada um dos E_d aplicados, é possível visualizar que nenhum E_d aplicado proporcionou um resultado de I_p maior do que o obtido sem a aplicação de E_d para PRO, e para THB, exceto a

aplicação de E_d de 0,1 V, todos os outros E_d aplicados também não provocaram aumento da I_p .

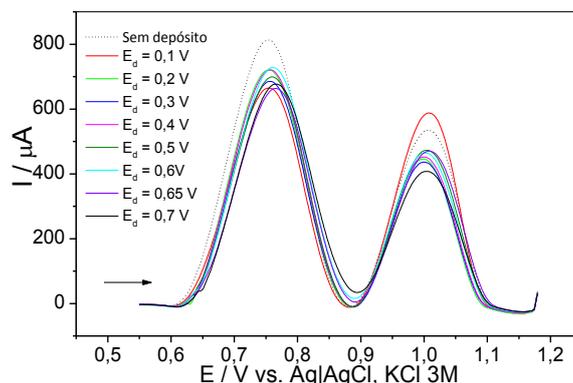


Figura 37. Voltamogramas referentes ao estudo da influência da aplicação de potenciais de depósito, E_d , para a análise de uma solução de PRO (1,00 mmolL⁻¹) e THB (1,00 mmol L⁻¹) em KOH mol L⁻¹, por DPV, em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral), valor arbitrário de $t_d = 40$ s.

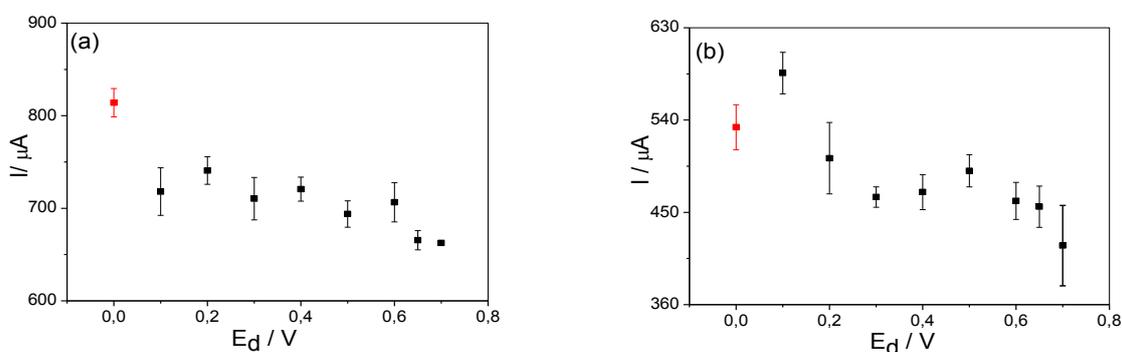


Figura 38. Gráficos do estudo da influência da aplicação do potencial de depósito, E_d , na resposta eletroquímica da análise por DPV, para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valor arbitrário de $t_d = 40$ s (■) sem depósito.

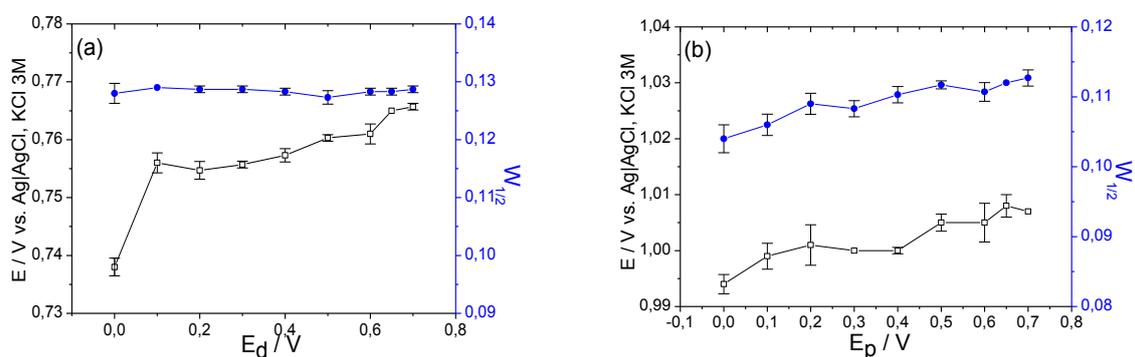


Figura 39. Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente E_d da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valor arbitrário de $t_d = 40$ s. $E_d = 0,0$ V = sem depósito.

Apesar da aplicação de diferentes E_d não ter melhorado a resposta voltamétrica para a determinação simultânea de PRO e THB a um t_d fixo de 40s, foi escolhido o potencial de 0,1 V, como o valor ótimo de E_d , para se avaliar a influência de variação do t_d , variando-o de 20 a 180 s. O potencial de depósito de 0,1 V foi escolhido por ser o E_d em que se obteve uma das maiores I_p para PRO [Figura 38(a)] e a maior I_p para THB [Figura 38 (b)]. Além disso, observando os gráficos das Figuras 39 (a) para PRO e (b) para THB, em que mostra a variação das variáveis independentes E_p e $W_{1/2}$ em função da variável independente E_d , percebe-se que para PRO, aplicando-se o potencial de depósito de 0,1 V, a oxidação ocorreu em um dos menores potenciais de pico, e para THB com aplicação do E_d de 0,1 V a oxidação ocorreu no menor potencial de pico, favorecendo a seletividade da metodologia. Adicionalmente, apesar de $W_{1/2}$, não ter sido consideravelmente influenciado pela aplicação dos diferentes E_d , os picos de oxidação dos dois compostos apresentaram uma das menores larguras a meia altura ($W_{1/2}$) com a aplicação de E_d de 0,1 V.

Então fixou-se o valor de E_d , em 0,1 V, para análise da variação de t_d na resposta voltamétrica. A Figura 40 mostra os voltamogramas registrados para cada um dos tempos de depósito estudados, onde já é possível visualizar que a melhor resposta voltamétrica para a determinação simultânea dos agrotóxicos é sem a aplicação da etapa de pré-concentração.

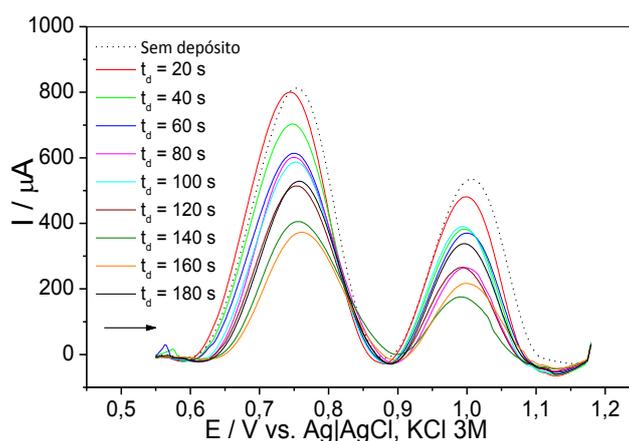


Figura 40. Voltamogramas referentes ao estudo da influência da aplicação de tempos de depósito, E_d , para a análise de uma solução de PRO ($1,00 \text{ mmolL}^{-1}$) e THB ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) em KOH mol L^{-1} , por DPV, em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral), valor otimizado de $E_d = 0,1 \text{ V}$.

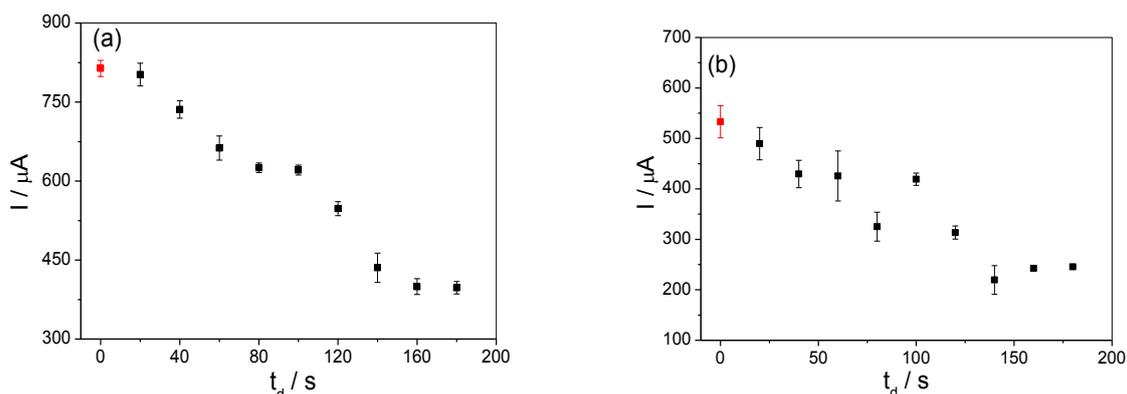


Figura 41. Gráficos do estudo da influência da aplicação do tempo de depósito, t_d , na resposta eletroquímica da análise por DPV, para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valor otimizado de $E_d = 0,1 \text{ V}$. (■) sem depósito.

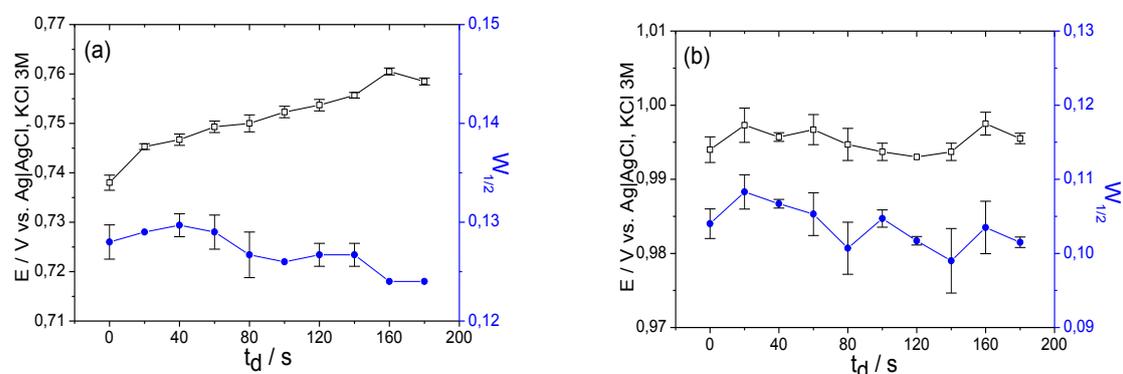


Figura 42. Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente t_d da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valor otimizado de $E_d = 0,1 \text{ V}$. $t_d = 0 \text{ s}$ = sem depósito.

Os resultados de I_p , $W_{1/2}$ e E_p , apresentados nas Figuras 41[(a) e (b)] e 42[(a) e (b)], tanto para PRO quanto para THB confirmam que não há uma melhora na resposta voltamétrica da determinação dos agrotóxicos simultaneamente, com a utilização de pré-concentração por eletrólise. Assim, optou-se por não utilizar a etapa de pré-concentração.

Os demais voltamogramas e gráficos obtidos do estudo da etapa de pré-concentração utilizando a técnica SWV, encontram-se no ANEXO II. Os valores definidos de E_d e t_d , que resultaram em melhora na resposta voltamétrica da metodologia em desenvolvimento, encontram-se na Tabela 12. Esses valores foram selecionados de forma similar ao estudo dos parâmetros das técnicas, seguindo os critérios de maior I_p , menor E_p , menor $W_{1/2}$, e menor desvio padrão entre as análises realizadas.

Tabela 12. Resumo do estudo dos parâmetros da etapa de pré-concentração das técnicas SWV e DPV, para análise de PRO e THB simultaneamente.

Técnica	Parâmetro	Faixa de estudo	Valor ótimo
SWV	Potencial de depósito	0,1 a 0,7 V	0,6 V
	Tempo de depósito	20 a 180 s	180 s
DPV	Potencial de depósito	0,1 a 0,7 V	0,1 V
	Tempo de depósito	20 a 180 s	20 s

Apesar da definição dos valores de E_d e t_d que aumentaram a sensibilidade e/ou seletividade da metodologia, a análise dos agrotóxicos se mostrou mais eficaz sem a etapa de pré-concentração, tanto com a utilização da DPV quanto da SWV, como pode se visto pelos voltamogramas apresentados com e sem a etapa deposição nas Figuras 43 (A) e 43 (B), respectivamente, para DPV e SWV.

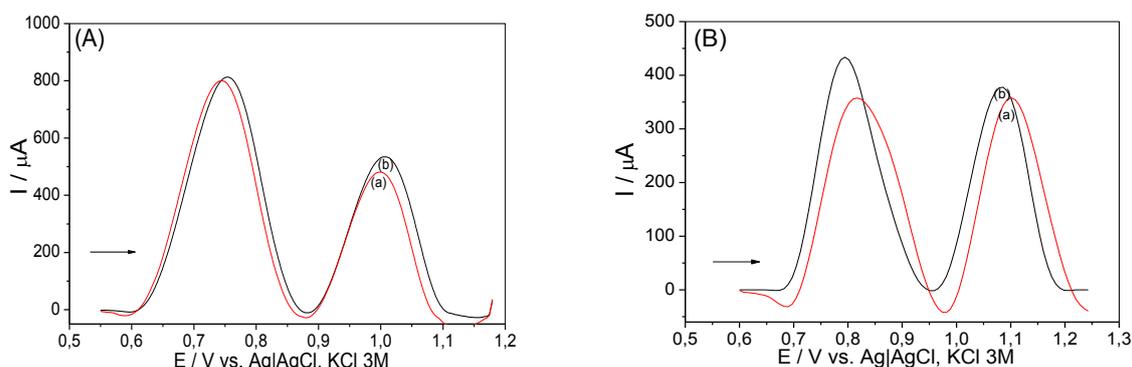


Figura 43. Comparação dos voltamogramas obtidos de uma solução de PRO ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) e THB ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral) por (A) DPV (a) com depósito e (b) sem depósito e por (B) SWV (a) com depósito e (b) sem depósito.

4.8 Estudo do efeito da modificação do eletrodo de pasta de carbono com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCPE)

Ainda visando melhorar a sensibilidade e/ou seletividade da metodologia, uma modificação do eletrodo de pasta de carbono foi testada, utilizando nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

Essa modificação foi preparada conforme descrito no item 3.3.7 desse trabalho. E para análise de sua eficácia, analisou-se uma solução dos agrotóxicos, ambos na concentração de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$, em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As

medidas voltamétricas foram realizadas com o eletrodo de trabalho de pasta de carbono modificada com os nanotubos de carbono de paredes múltiplas na proporção 72,5:2,5:25 % m/m de pó de grafite: MWCNT: óleo mineral, utilizando a técnica DPV, devido a sua melhor sensibilidade na determinação simultânea de PRO e THB, nas condições definidas anteriormente.

Os voltamogramas representados na Figura 44, referentes a análise utilizando CPE e MWCPE, evidenciam que o eletrodo modificado resultou em diminuição da intensidade da corrente de pico e aumento do potencial de oxidação de ambos os picos de PRO e THB.

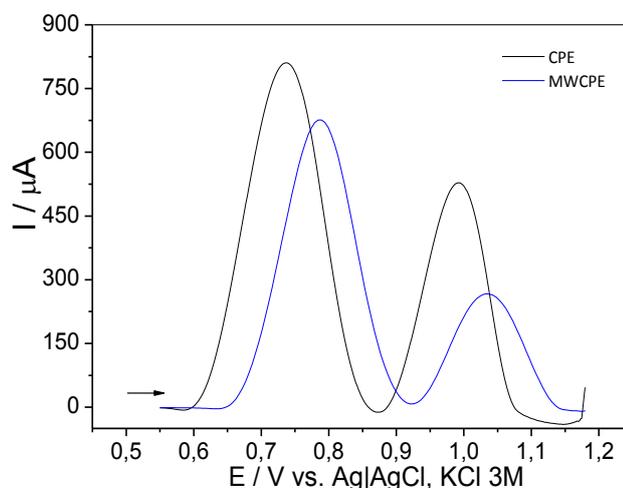


Figura 44. Comparação dos voltamogramas obtidos de uma solução de PRO ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) e THB ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) em $\text{KOH } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$, por DPV, utilizando o eletrodo de trabalho (—) CPE (75:25 / grafite:óleo mineral) e (—) MWCPE (72,5:2,5:25 / pó de grafite: MWCNT: óleo mineral). Condições experimentais: $n = 8 \text{ mV s}^{-1}$; $A_p = 175 \text{ mV}$ e $t_p = 2 \text{ ms}$.

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

Dessa forma, devido ao fato de que não houve aumento da sensibilidade e ou seletividade, não se justifica o uso desse eletrodo modificado. Ainda

assim, visto que o uso do eletrodo modificado não apresentou melhora de sensibilidade na determinação de PRO e THB, nas condições ótimas da técnica DPV com utilização do eletrodo de pasta de carbono não modificado, realizou-se o estudo dos parâmetros dessa técnica utilizando o MWCPE.

Esse estudo foi realizado conforme descrito no item 3.3.4.3 desse trabalho, e os voltamogramas e gráficos obtidos para a análise de cada um dos parâmetros dessa técnica, encontram-se no ANEXO III, o resumo da escolha dos melhores parâmetros estão representados na Tabela 13.

Tabela 13. Resumo do estudo dos parâmetros da técnica DPV utilizando eletrodo MWCPE, para análise de PRO e THB simultaneamente.

Técnica	Parâmetro	Faixa de estudo	Valor ótimo
DPV	t_p	2 – 100ms	2 ms
	v	2 – 50 mV s ⁻¹	25 mV s ⁻¹
	A_p	10 – 250 mV	150 mV

Após a escolha dos valores ótimos dos parâmetros da DPV utilizando o eletrodo de trabalho MWCPE, fez-se novamente a análise da solução de KOH 0,1 mol L⁻¹, contendo os agrotóxicos PRO (1,00 mmol L⁻¹) e THB (1,00 mmol L⁻¹), nessas condições ótimas. Os voltamogramas da Figura 45 evidenciam que a escolha dos valores ótimos da técnica com a utilização do MWCPE, melhorou a intensidade de corrente, quando comparado à análise com esse eletrodo antes desse estudo. Mas ainda assim o eletrodo de pasta sem a modificação proporcionou uma resposta com maior I_p e menor E_p , tanto para o pico de oxidação de PRO quanto para o de THB, favorecendo a sensibilidade e seletividade da metodologia. Portanto, optou-se por trabalhar com o eletrodo de pasta de carbono sem modificação (CPE).

Esse resultado, entre outros fatores intrínsecos ao sistema redox, se deve ao fato de que apenas uma proporção de nanotubos de carbono foi testada (2,5% m/m de MWCNT). Outras proporções de nanotubos de carbono misturados à pasta poderiam melhorar a resposta voltamétrica e sensibilidade na análise simultânea de PRO e THB.

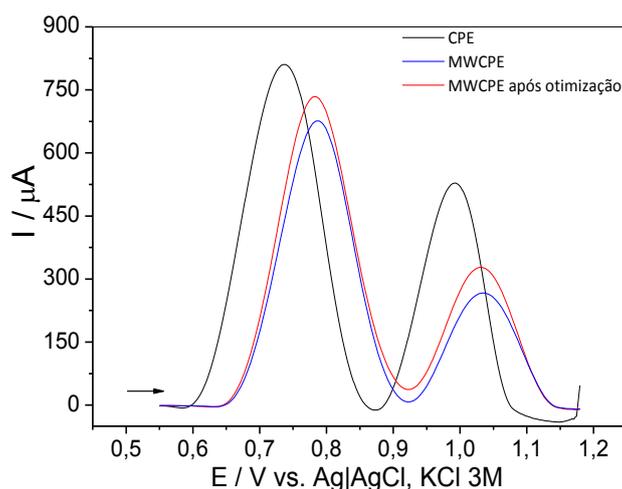


Figura 45. Comparação dos voltamogramas obtidos de uma solução de PRO ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) e THB ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, por DPV, utilizando o eletrodo de trabalho (—) CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); (—) MWCPE (72,5:2,5:25 / pó de grafite: MWCNT: óleo mineral); e (—) MWCPE (72,5:2,5:25 / pó de grafite: MWCNT: óleo mineral) após a escolha dos valores ótimos dos parâmetros da DPV.

4.9 Reprodutibilidade e estabilidade do eletrodo de pasta de carbono

A reprodutibilidade do eletrodo de trabalho foi determinada para cinco eletrodos contendo a pasta de carbono preparadas da mesma maneira independentemente.

Realizou-se a análise voltamétrica por DPV, da solução contendo os agrotóxicos PRO e THB ambos na concentração de $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ em eletrólito de suporte KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com cada um dos eletrodos. A comparação da resposta dada por estes cinco eletrodos (Figura 46) apresentou um desvio padrão relativo (RSD) na medida de 1,83% e 1,45% para PRO e THB, respectivamente. Assim, conclui-se que a resposta do eletrodo de trabalho de pasta de carbono apresenta excelente reprodutibilidade na determinação simultânea de PRO e THB.

A estabilidade do eletrodo de pasta de carbono a longo prazo também foi avaliada. Para isso, realizou-se a análise da solução de eletrólito de suporte, KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, contendo os agrotóxicos PRO ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) e THB ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$), utilizando a mesma pasta de carbono por um período de 90 dias, realizando as análises semanalmente.

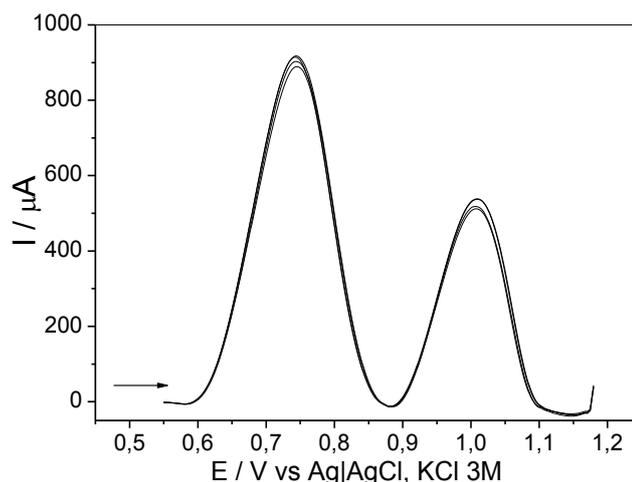


Figura 46. Voltamogramas de pulso diferencial obtidos pela análise de uma solução de PRO ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) e TBH ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em CPE (75:25 / pó de grafite:óleo mineral) utilizando 5 pastas preparadas independentemente. Condições voltamétricas DPV: $v = 8 \text{ mV.s}^{-1}$; $A_p = 175 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$.

Os resultados mostraram que a resposta de corrente obtida no terceiro mês (90 dias) em relação a intensidade de corrente obtida no primeiro dia de análise foi ainda mantida em 92,2% para PRO e 90,2% para THB. Tais resultados indicam a boa estabilidade da pasta de carbono ao longo do tempo para a determinação dos analitos.

O bom desempenho do eletrodo de trabalho de pasta de carbono apresentado neste trabalho, em termos de reprodutibilidade e estabilidade pode estar relacionado à eficácia da homogeneização da pasta de carbono e inserção da mesma na cavidade do eletrodo, outro fator importante é a consistência adquirida pela pasta não ocorrendo perda significativa de massa da pasta ao realizar as medidas voltamétricas.

4.10 Curva analítica na ausência da matriz

Após a escolha das melhores condições de trabalho e dos parâmetros que envolvem a voltametria de pulso diferencial, a curva analítica foi construída. Realizaram-se medidas voltamétricas no intervalo de 0,60 a 1,25 V vs. Ag|AgCl, KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, em diferentes concentrações dos padrões PRO e THB, variando as, simultaneamente, de 2,283 a $7,991 \text{ mg L}^{-1}$, em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, empregando-se o eletrodo de CPE.

Para a construção da curva analítica na ausência da matriz, foram preparadas soluções de eletrólito de suporte, KOH 0,10 mol L⁻¹, em água Mili-Q, com diferentes concentrações de PRO e THB, sendo que a cada nível de concentração estudado, a célula eletroquímica continha a mesma concentração, em mg L⁻¹, de PRO e de THB.

A Figura 47 mostra os voltamogramas obtidos para a análise de cada uma das concentrações, podendo notar que houve um aumento da intensidade de corrente à medida que aumentou a concentração para PRO, enquanto que para THB, observou-se um decréscimo da intensidade de corrente com o aumento da concentração, o que se deve possivelmente à interferência de PRO na determinação de THB, o que não impediu o desenvolvimento da metodologia, visto que nessa faixa de 2,283 a 7,991 mg L⁻¹, há um comportamento linear dos dois compostos em relação à concentração.

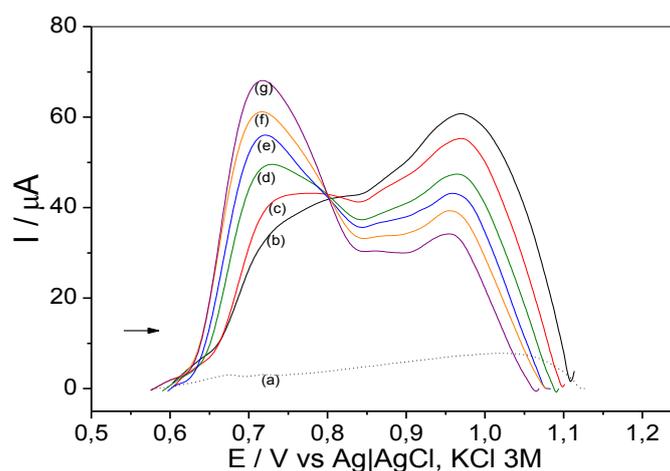


Figura 47. Voltamogramas do pico de oxidação de PRO e THB em CPE 75:25 / grafite : óleo mineral por DPV em diferentes concentrações: branco (a); 2,283 mg L⁻¹ (b); 3,425 mg L⁻¹ (c); 4,566 mg L⁻¹ (d); 5,708 mg L⁻¹ (e); 6,849 mg L⁻¹ (f); 7,991 mg L⁻¹ (g). Eletrólito suporte KOH 0,10 mol L⁻¹. Condições voltamétricas DPV: $v = 8 \text{ mV s}^{-1}$; $A_p = 175 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$.

Através do ajuste linear da relação de intensidade de corrente e as concentrações dos analitos, foram construídas as curvas mostradas nas Figuras 48 (a) para PRO e (b) para THB. Todos os ajustes de I_p vs. C_{THB} , relacionados ao THB, tiveram as escalas do eixo y, referentes aos valores de I_p multiplicadas por -1 e invertidas.

A equação de reta obtida foi $I_p(\mu\text{A}) = -3,071 + 7,998 C_{\text{PRO}}(\text{mg L}^{-1})$, com coeficiente de determinação (r^2) de 0,9977, para PRO, e $I_p(\mu\text{A}) = 52,7821 - 4,947 C_{\text{THB}}(\text{mg L}^{-1})$, com coeficiente de determinação (r^2) de 0,9959, para THB.

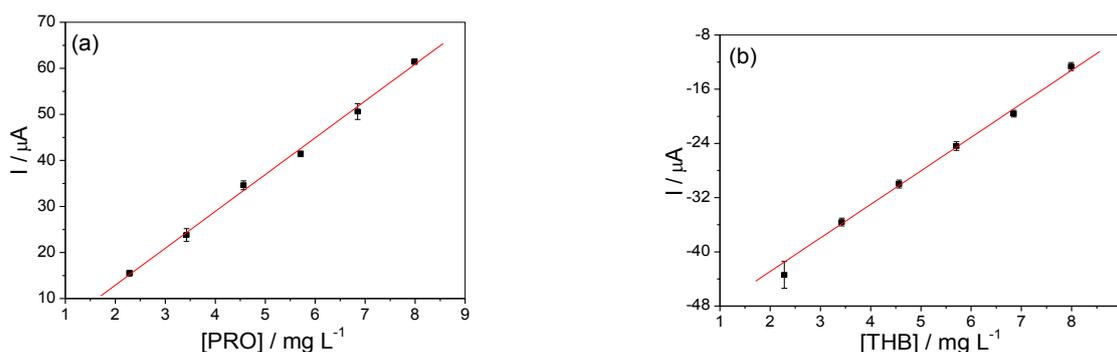


Figura 48. Curva analítica por DPV na ausência de matriz para (a) PRO e (b) THB. Eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite : óleo mineral) e eletrólito suporte KOH 0,10 mol L⁻¹.

Uma possível explicação para a diminuição de I_p referente ao THB com o aumento da concentração simultânea dos compostos se deve à ocupação, de cada vez mais, sítios ativos da superfície do eletrodo pelo agrotóxico PRO, uma vez que a cinética dessa reação de oxidação entre PRO e a superfície do eletrodo, ocorre mais rapidamente em um E_p menor. Um indicativo de que tal fenômeno possa realmente estar acontecendo é que o aumento da concentração apenas de THB, mantendo a concentração de PRO constante em 2,283 mg L⁻¹ (primeiro ponto da curva analítica) na solução, resulta em um aumento da I_p referente ao THB, como pode ser observado na Figura 49.

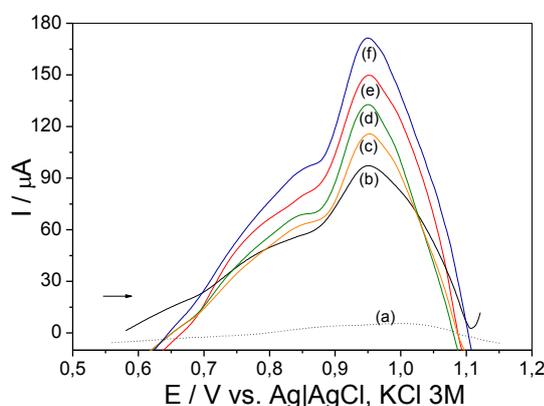


Figura 49. Voltamogramas do pico de oxidação de PRO (2,283 mg L⁻¹) e THB em diferentes concentrações: branco (a); 2,283 mg L⁻¹ (b); 4,566 mg L⁻¹ (c); 5,708 mg L⁻¹ (d); 6,849 mg L⁻¹ (e) e 7,991 mg L⁻¹ (f); em CPE 75:25 / grafite : óleo mineral por DPV. Eletrólito suporte KOH 0,10 mol L⁻¹. Condições voltamétricas DPV: $v = 8 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; $A_p = 175 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$.

4.11 Curva analítica na presença da matriz

A metodologia foi aplicada para a quantificação simultânea dos agrotóxicos PRO e THB em água potável e água da lagoa da UFV. Os

voltamogramas foram obtidos para as soluções de eletrólito de suporte (KOH 0,10 mol L⁻¹) e adições simultâneas dos padrões nos seis níveis de concentrações, de 2,283 a 7,991 mg L⁻¹ para ambos os analitos, diretamente nas amostras (água potável e água da lagoa UFV).

➤ Água potável

Os voltamogramas da curva analítica construída em água potável estão representados na Figura 50, e a equação do ajuste linear é dada por $I_p(\mu\text{A}) = -8,149 + 9,948 C_{\text{PRO}}(\text{mg L}^{-1})$, com $r^2=0,9949$ para PRO [Figura 51 (a)], e por $I_p(\mu\text{A}) = 40,071 - 3,046 C_{\text{THB}}(\text{mg L}^{-1})$, com $r^2 = 0,9911$ para THB [Figura 51 (b)]

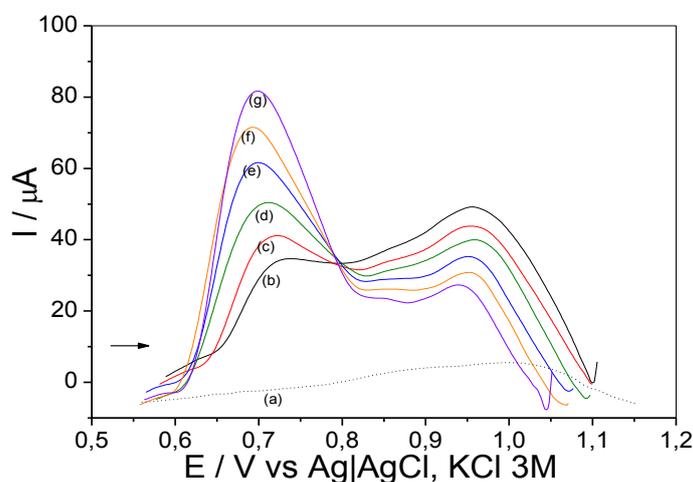


Figura 50. Voltamogramas do pico de oxidação de PRO e TBH em CPE 75:25 / grafite : óleo mineral por DPV em diferentes concentrações: branco (a); 2,283 mg L⁻¹ (b); 3,425 mg L⁻¹(c); 4,566 mg L⁻¹ (d); 5,708 mg L⁻¹ (e); 6,849 mg L⁻¹ (f); 7,991 mg L⁻¹ (g). Eletrólito suporte KOH 0,10 mol L⁻¹. Condições voltamétricas DPV: $v = 8 \text{ mV.s}^{-1}$; $A_p = 175 \text{ mV}$; $t_p = 2\text{ms}$.

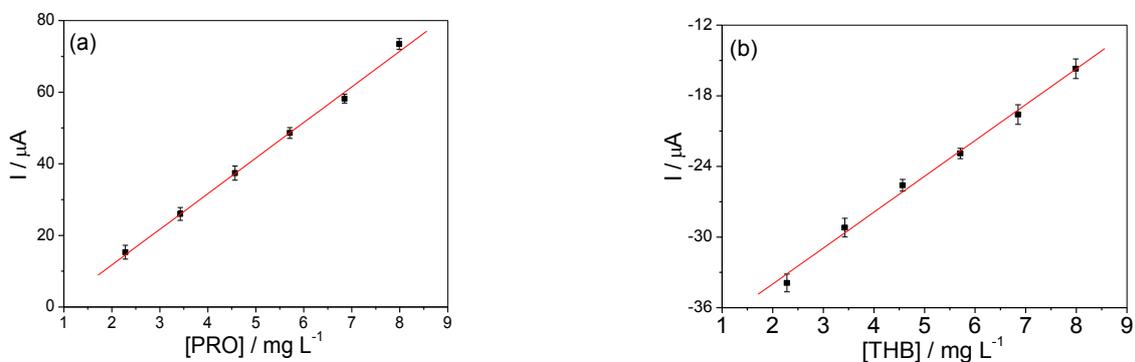


Figura 51. Curva analítica por DPV na presença de matriz de água potável para (a) PRO e (b) THB. Eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite : óleo mineral) e eletrólito suporte KOH 0,10 mol L⁻¹.

➤ Água da lagoa UFV

Os voltamogramas obtidos pela curva analítica construída na presença de água da lagoa da UFV estão representados na Figura 52. Os ajustes lineares da relação entre I_p versus a concentração analítica dos agrotóxicos podem ser descritas pelas seguintes equações: I_p (μA) = $0,186 + 7,644 C_{\text{PRO}}$ (mg L^{-1}) com $r^2 = 0,9904$, para PRO [Figura 53 (a)], e I_p (μA) = $-35,551 - 3,074 C_{\text{THB}}$ (mg L^{-1}) com $r^2 = 0,9910$, para THB [Figura 53 (b)].

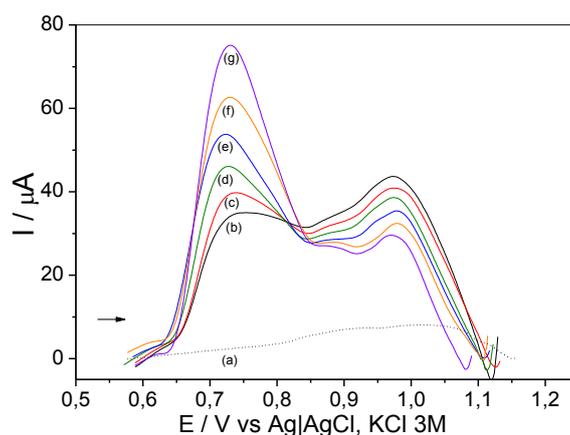


Figura 52. Voltamogramas do pico de oxidação de PRO e TBH em CPE 75:25 / grafite : óleo mineral por DPV em diferentes concentrações: branco (a); 2,283 mg L^{-1} (b); 3,425 mg L^{-1} (c); 4,566 mg L^{-1} (d); 5,708 mg L^{-1} (e); 6,849 mg L^{-1} (f); 7,991 mg L^{-1} (g). Eletrólito suporte KOH 0,10 mol L^{-1} . Condições voltamétricas DPV: $v = 8 \text{ mV s}^{-1}$; $A_p = 175 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$.

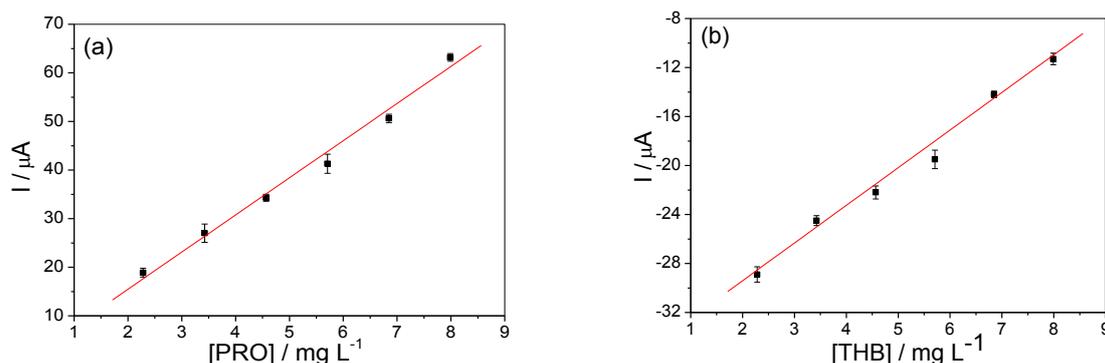


Figura 53. Curva analítica por DPV na presença de matriz de água potável para (a) PRO e (b) THB. Eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite : óleo mineral) e eletrólito suporte KOH 0,10 mol L^{-1} .

4.12 Efeito de matriz

O efeito de matriz foi estudado para investigar melhor a interferência da matriz na resposta eletroquímica de PRO e THB na presença de água potável

e água da lagoa. Para isso, foram comparadas as curvas analíticas construídas na ausência e na presença de matriz [Figura 54 (a) para PRO e (b) para THB], avaliando a influência da matriz através da modificação da sensibilidade do método.

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

O coeficiente angular (b) das curvas analíticas obtidas por DPV, para PRO foram 7,998 na ausência de matriz, 9,948 na presença de matriz de água potável e 7,664 na presença de matriz de água da lagoa da UFV, e para THB foram 4,947 na ausência de matriz, 3,046 na presença de matriz de água potável e 3,074 na presença de matriz de água da lagoa da UFV.

De acordo com esses resultados, é possível observar que houve uma influência negativa da presença da matriz na sensibilidade da metodologia desenvolvida para THB, enquanto que para PRO, essa influência variou de uma matriz para outra, sendo positiva em relação à matriz de água potável e negativa em relação à matriz de água da lagoa da UFV.

Sendo assim, conclui-se que há efeito de matriz para a análise de ambos os compostos e, portanto, a análise das amostras deve ser realizada pelo método de adição.

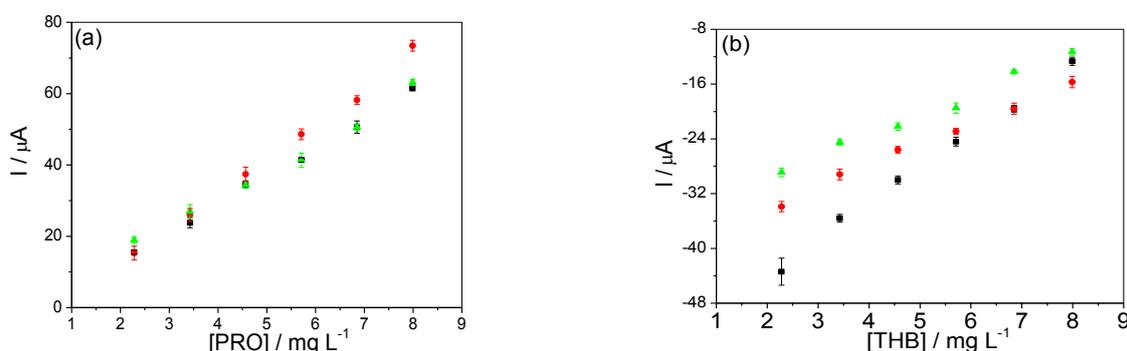


Figura 54. Curvas analíticas obtidas por DPV na ausência de matriz (■), presença de matriz de água potável (●) e presença de matriz de água da lagoa UFV (▲) para (a) PRO e (b) THB.

4.13 Validação

4.13.1 Seletividade

A solução do branco é constituída de todos os reagentes e solventes usados na determinação, sem a presença do analito (SKOOG *et al.*, 2006). E a partir da análise do branco, nas condições experimentais pré-definidas, não foi observada a presença de picos de corrente em potenciais próximos ou iguais ao potencial de oxidação dos agrotóxicos. Este comportamento pode ser verificado nas Figuras 50, 51 e 52 nos quais tem-se os voltamogramas obtidos para as curvas analíticas construídas na ausência e na presença de matriz das matrizes analisadas, juntamente com o branco de cada registro voltamétrico.

4.13.2 Linearidade

A avaliação da linearidade foi realizada através da análise do coeficiente de determinação e da análise dos gráficos dos resíduos.

Os coeficientes de determinação obtidos pela relação da concentração dos analitos e da intensidade de corrente, na faixa de concentração estudada, são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14. Equações de regressão linear das curvas analíticas construídas para determinação voltamétrica simultânea de PRO e THB e seus respectivos coeficientes de determinação linear (r^2).

Agrotóxico	Matriz	Equação de regressão linear	Coefficiente de determinação (r^2)
	Ausência	$I_p(\mu A) = -3,071 + 7,998 C_{PRO}(mg L^{-1})$	0,9977
Procimidona	Água potável	$I_p(\mu A) = -8,149 + 9,948 C_{PRO}(mg L^{-1})$	0,9949
	Água lagoa	$I_p(\mu A) = 0,186 + 7,644 C_{PRO}(mg L^{-1})$	0,9904
	Ausência	$I_p(\mu A) = 52,782 - 4,947 C_{THB}(mg L^{-1})$	0,9959
Tebutiurum	Água potável	$I_p(\mu A) = 40,071 - 3,046 C_{THB}(mg L^{-1})$	0,9911
	Água lagoa	$I_p(\mu A) = -35,551 - 3,074 C_{THB}(mg L^{-1})$	0,9910

Pelo coeficiente de determinação estima-se a qualidade da curva analítica e consequentemente a linearidade do método. Se este valor for próximo a 1,00 verifica-se pequena dispersão dos pontos experimentais e menor incerteza dos coeficientes de regressão estimados. A ANVISA (2003) recomenda que, o coeficiente de correlação (r) mínimo aceitável seja de 0,9900. As curvas obtidas para análise tanto de PRO quanto de THB mostraram coeficientes de determinação maiores que 0,9900, caracterizando o bom ajuste aos dados experimentais, e linearidade do método proposto.

As Figuras 55, 56, 57 representam os gráficos de resíduos referentes ao ajuste linear de I_p vs. $C_{\text{agrotóxicos}}$, na ausência e na presença das matrizes, para PRO (a) e para THB (b). Observa-se que os resíduos parecem distribuir-se aleatoriamente ao redor de zero, com dispersão constante das respostas instrumentais, indicando um ajuste satisfatório.

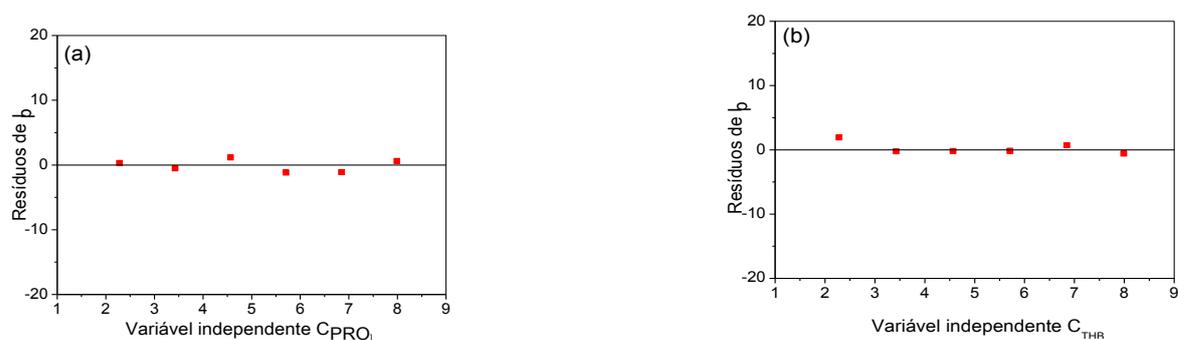


Figura 55. Gráfico de dispersão dos resíduos do ajuste das respostas instrumentais I_p , em função da concentração para a curva analítica construída na ausência de matriz para (a) PRO e (b) THB.

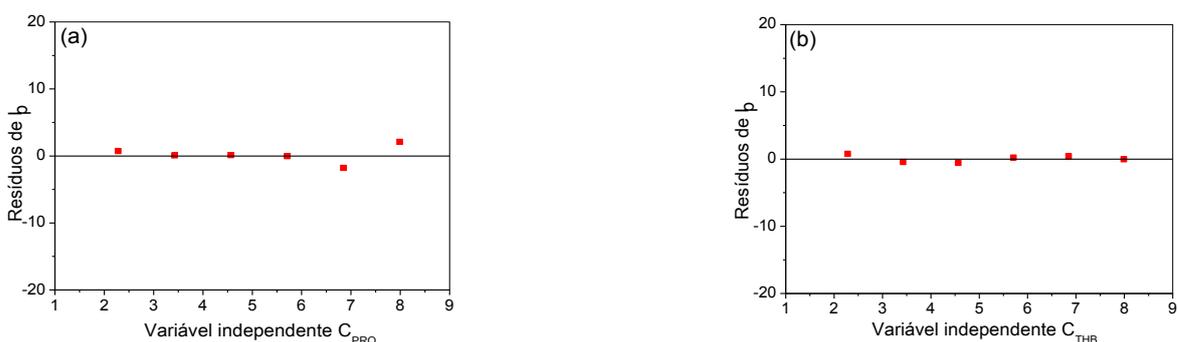


Figura 56. Gráfico de dispersão dos resíduos do ajuste das respostas instrumentais I_p , em função da concentração para a curva analítica construída na presença de matriz de água potável para (a) PRO e (b) THB.

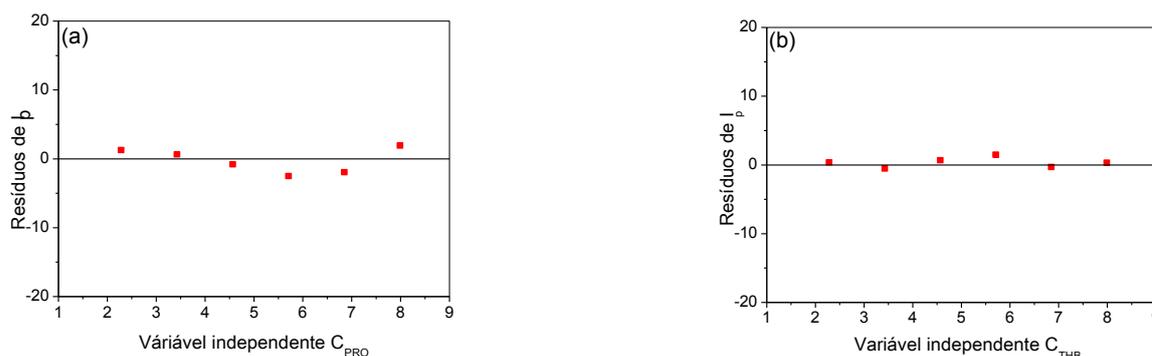


Figura 57. Gráfico de dispersão dos resíduos do ajuste das respostas instrumentais I_p , em função da concentração para a curva analítica construída na presença de matriz de água da lagoa UFV para (a) PRO e (b) THB.

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

Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados para todas as curvas construídas, a partir das equações 2 e 3, respectivamente, descritas no item 3.3.10.3 desse estudo.

Para o cálculo dos LDs e LQs, foram realizadas doze medidas do branco, na ausência e presença de matriz, nas mesmas condições de análise da metodologia proposta e com os valores ótimos dos parâmetros instrumentais da técnica, sendo calculado o desvio padrão (S_b) da corrente exibida no mesmo potencial de pico de PRO e THB.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método

Agrotóxico	Matriz	LD		LQ	
		mg L ⁻¹	mol L ⁻¹	mg L ⁻¹	mol L ⁻¹
PROCIMIDONA	Ausência de matriz	0,525	1,848 x 10 ⁻⁶	1,75	6,159 x 10 ⁻⁶
	Água potável	0,486	1,710 x 10 ⁻⁶	1,62	5,701 x 10 ⁻⁶
	Água lagoa UFV	0,398	1,401 x 10 ⁻⁶	1,33	4,681 x 10 ⁻⁶
TEBUTIURUM	Ausência de matriz	0,574	2,514 x 10 ⁻⁶	1,91	8,366 x 10 ⁻⁶
	Água potável	0,589	2,580 x 10 ⁻⁶	1,96	8,585 x 10 ⁻⁶
	Água lagoa UFV	0,534	2,339 x 10 ⁻⁶	1,78	7,796 x 10 ⁻⁶

A partir dos LDs e LQs obtidos para a análise simultânea de PRO e THB, pode-se perceber a limitação da técnica voltamétrica utilizada no desenvolvimento da metodologia, visto que se trata de LDs e LQs elevados quando comparados aos métodos cromatográficos, que atingem limites de detecção bem menores, na faixa de nanogramas a microgramas por litro (ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$). Outro fator considerável para a obtenção desses valores maiores é a análise simultânea dos agrotóxicos, já que para a determinação individual de PRO por SWV obteve-se LD igual a $0,228 \text{ mg L}^{-1}$ (FULGÊNCIO, 2013) e a determinação individual de THB por DPV chegou a LD igual a $0,119 \mu\text{mol L}^{-1}$ (ASSIS, 2014).

Não há, na legislação brasileira, até o presente momento um valor de limite máximo de resíduo (LMR) para os agrotóxicos estudados tanto em água potável quanto para efluentes. De acordo com a Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011, estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e a resolução CONAMA nº 357/2005 que estabelece os níveis de qualidade para águas ambientais, avaliados por parâmetros e indicadores específicos de modo a assegurar o uso de águas doce, salgada e salobra, e também lançamento de efluentes, mencionam cerca de 30 agrotóxicos com o LMR variando de $0,03$ a $500 \mu\text{g/L}$. Estas legislações não contemplam a maioria dos agrotóxicos em uso atualmente (NETO, 2009).

Segundo a ANVISA, o LMR de THB para cultura de pastagem é de $20,0 \text{ mg kg}^{-1}$, valor esse muito acima dos limites de detecção e quantificação do método proposto, sendo que a permanência desse herbicida no solo pode ocasionar a contaminação da água. Ainda segundo a ANVISA, para a PRO, o LMR disponível para as diversas culturas, varia de $0,05$ a $5,0 \text{ mg kg}^{-1}$, podendo observar que para algumas culturas o LMR está acima do LD e LQ do método proposto. Além disso, deve-se levar em consideração que os resíduos desses agrotóxicos aplicados em todas as culturas descritas pela ANVISA tanto de PRO quanto de THB, podem se somar e ter como destino final a água. Dessa forma será possível detectar e quantificar os agrotóxicos PRO e THB em água pelo método voltamétrico proposto em concentrações mais elevadas.

4.13.4 Exatidão

A exatidão foi avaliada pelos ensaios de recuperação aparente em três níveis de concentrações diferentes dos analitos em estudo. O ensaio de recuperação aparente é um dos processos mais utilizados para avaliar a exatidão de um método analítico (ANVISA, 2003).

Conforme descrito no item 3.3.10.4 desse trabalho, os ensaios de recuperação aparente foram realizados em matriz de água potável e água da lagoa, enriquecidas pelos agrotóxicos PRO e THB, uma vez que nenhuma das amostras apresentou sinal da presença desses compostos na análise do branco. Esse estudo foi realizado pelo método de adição de padrão, visto que o método proposto apresentou efeito de matriz.

As Figuras 58 e 59 [(a) PRO e (b) THB], 60 e 61 [(a) PRO e (b) THB], 62 e 63 [(a) PRO e (b) THB], mostram os voltamogramas obtidos e as respectivas curvas analíticas referentes à PRO e à THB para cada nível de concentração estudada, sendo elas 2,854 mg L⁻¹; 4,566 mg L⁻¹ e 6,279 mg L⁻¹, respectivamente, para as amostras de água potável. Os gráficos referentes às curvas analíticas relacionadas à recuperação de tebutiuram foram construídos adicionando os valores de concentração no eixo y e os valores de corrente no eixo x. Essa inversão de eixos foi realizada, para melhor visualizar as concentrações recuperadas, sem qualquer perda ou alteração dos resultados obtidos.

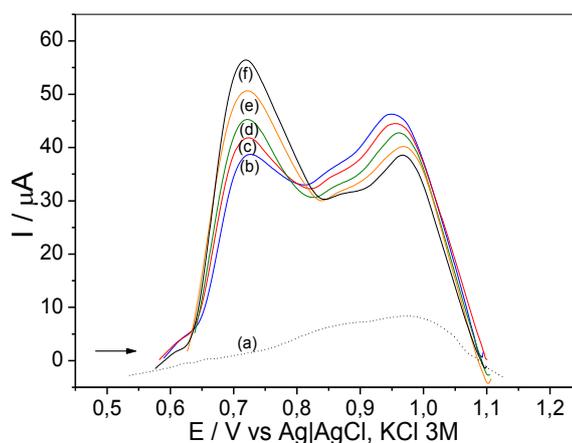


Figura 58. Voltamogramas referentes à oxidação de PRO e THB obtidos por DPV para o teste de recuperação aparente na concentração de 2,854 mg L⁻¹. Branco (a); e adições sucessivas nas concentrações de: (b); 2,854 mg L⁻¹ (c); 3,425 mg L⁻¹ (d); 3,995 mg L⁻¹ (e); 4,566 mg L⁻¹ (f); 5,137 mg L⁻¹.

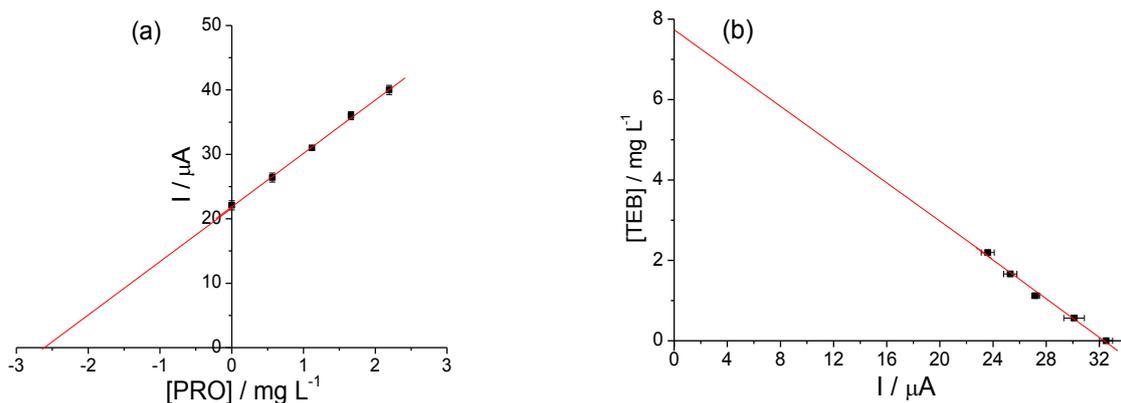


Figura 59. Curva analítica por DPV obtida no teste de recuperação aparente para (a) PRO e (b) THB. Condições voltamétricas: $v = 8 \text{ mV s}^{-1}$; $A_p = 175 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$.

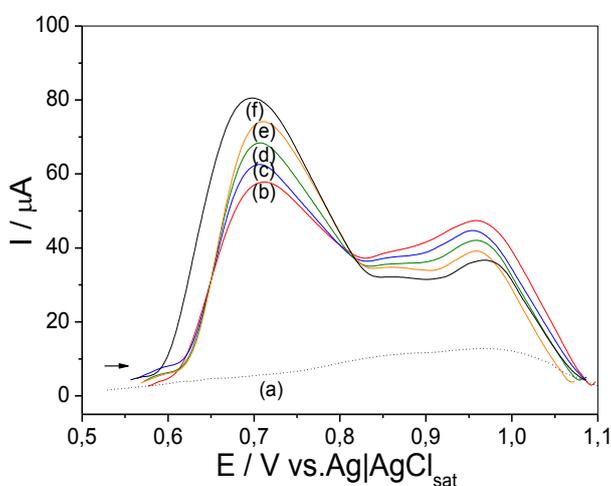


Figura 60. Voltamogramas referentes à oxidação de PRO e THB obtidos por DPV para o teste de recuperação aparente na concentração de $4,566 \text{ mg L}^{-1}$. Branco (a); e adições sucessivas nas concentrações de: (b); $4,566 \text{ mg L}^{-1}$ (c); $5,137 \text{ mg L}^{-1}$ (d); $5,708 \text{ mg L}^{-1}$ (e); $6,279 \text{ mg L}^{-1}$ (f); $6,849 \text{ mg L}^{-1}$.

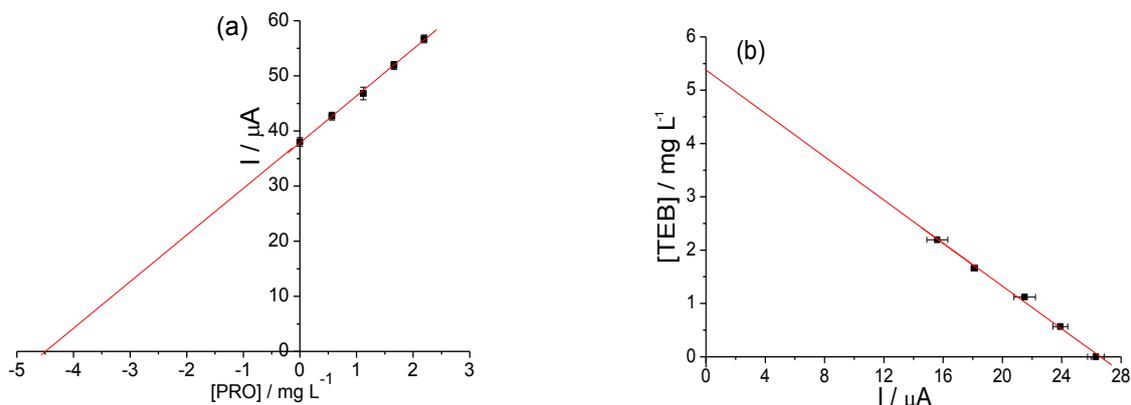


Figura 61. Curva analítica por DPV obtida no teste de recuperação aparente para (a) PRO e (b) THB. Condições voltamétricas: $v = 8 \text{ mVs}^{-1}$; $A_p = 175 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$.

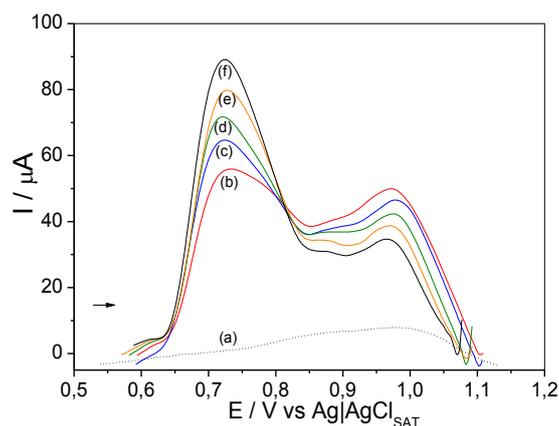


Figura 62. Voltamogramas referentes à oxidação de PRO e THB obtidos por DPV para o teste de recuperação aparente na concentração de $6,279 \text{ mg L}^{-1}$. Branco (a); e adições sucessivas nas concentrações de: (b); $6,279 \text{ mg L}^{-1}$ (c); $6,849 \text{ mg L}^{-1}$ (d); $7,420 \text{ mg L}^{-1}$ (e); $7,991 \text{ mg L}^{-1}$ (f); $8,560 \text{ mg L}^{-1}$

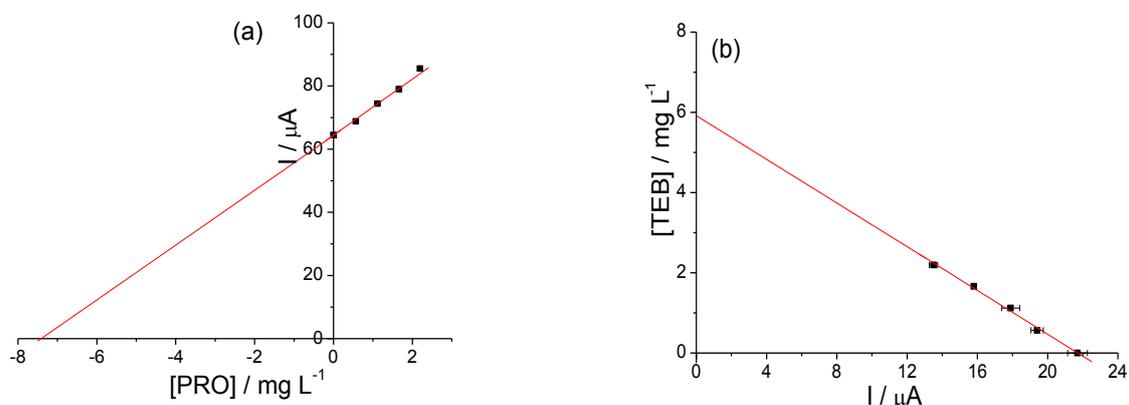


Figura 63. Curva analítica por DPV obtida no teste de recuperação aparente para (a) PRO e (b) THB. Condições voltamétricas: $v = 8 \text{ mV s}^{-1}$; $A_p = 175 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$.

Os ensaios de recuperação aparente foram também realizados em amostras de água da lagoa da UFV nos três níveis de concentrações estudados ($2,854 \text{ mg L}^{-1}$; $4,566 \text{ mg L}^{-1}$ e $6,279 \text{ mg L}^{-1}$). E os resultados obtidos estão representados nas Figuras 64 e 65 [(a) PRO e (b) THB], 66 e 67 [(a) PRO e (b) THB], 68 e 69 [(a) PRO e (b) THB] referentes aos voltamogramas e as respectivas curvas analíticas para PRO e para THB.

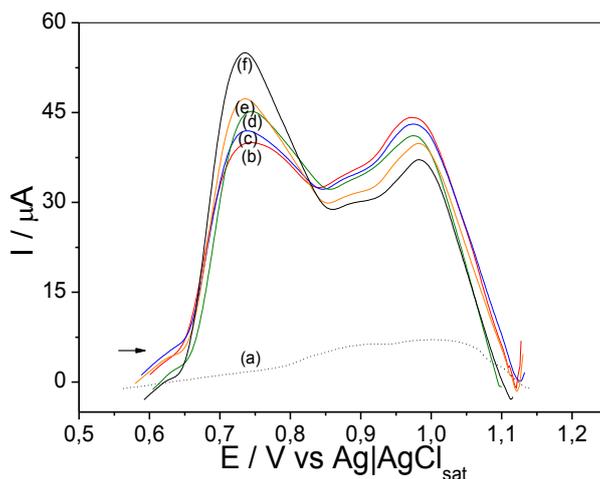


Figura 64. Voltamogramas referentes à oxidação de PRO e THB obtidos por DPV para o teste de recuperação aparente na concentração de $2,854 \text{ mg L}^{-1}$. Branco (a); e adições sucessivas nas concentrações de (b); $2,854 \text{ mg L}^{-1}$ (c); $3,425 \text{ mg L}^{-1}$ (d); $3,995 \text{ mg L}^{-1}$ (e); $4,566 \text{ mg L}^{-1}$ (f); $5,137 \text{ mg L}^{-1}$.

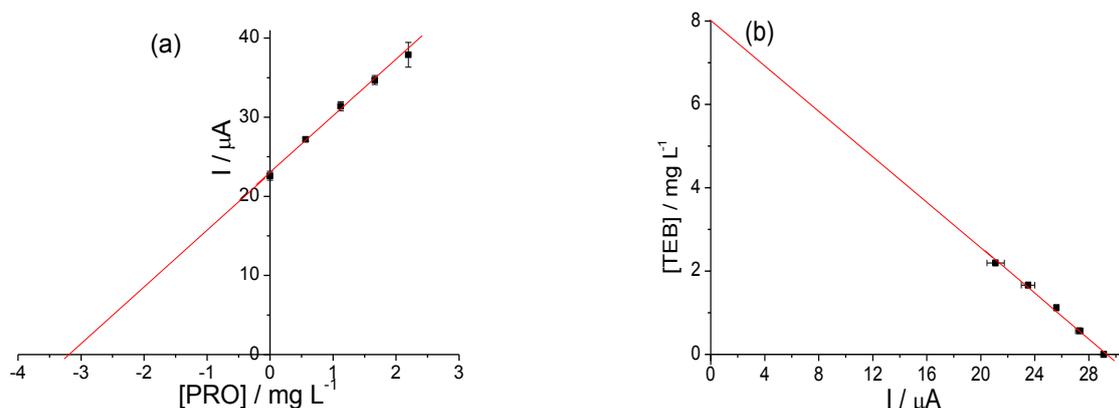


Figura 65. Curva analítica por DPV obtida no teste de recuperação aparente para (a) PRO e (b) THB. Condições voltamétricas: $v = 8 \text{ mVs}^{-1}$; $A_p = 175 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$.

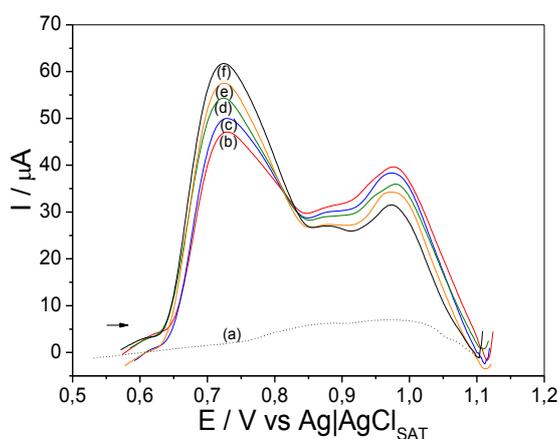


Figura 66. Voltamogramas referentes à oxidação de PRO e THB obtidos por DPV para o teste de recuperação aparente na concentração de $4,566 \text{ mg L}^{-1}$. Branco (a); e adições sucessivas nas concentrações de: (b); $4,566 \text{ mg L}^{-1}$ (c); $5,137 \text{ mg L}^{-1}$ (d); $5,708 \text{ mg L}^{-1}$ (e); $6,279 \text{ mg L}^{-1}$ (f); $6,849 \text{ mg L}^{-1}$.

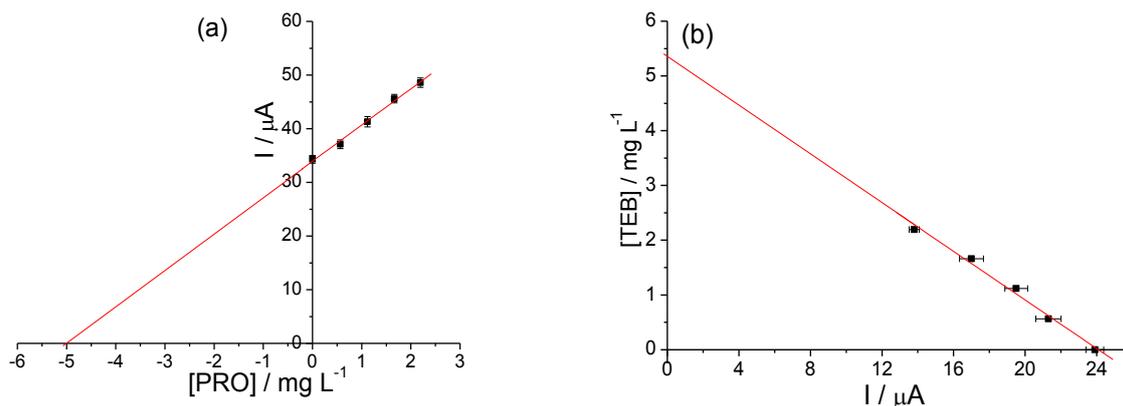


Figura 67. Curva analítica por DPV obtida no teste de recuperação aparente para (a) PRO e (b) THB. Condições voltamétricas: $\nu = 8 \text{ mV s}^{-1}$; $A_p = 175 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$.

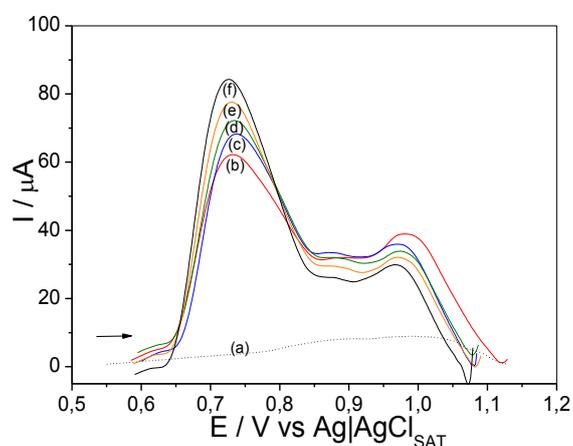


Figura 68. Voltamogramas referentes à oxidação de PRO e THB obtidos por DPV para o teste de recuperação aparente na concentração de $6,279 \text{ mg L}^{-1}$. Branco (a); e adições sucessivas nas concentrações de: (b); $6,279 \text{ mg L}^{-1}$ (c); $6,849 \text{ mg L}^{-1}$ (d); $7,420 \text{ mg L}^{-1}$ (e); $7,991 \text{ mg L}^{-1}$ (f); $8,560 \text{ mg L}^{-1}$.

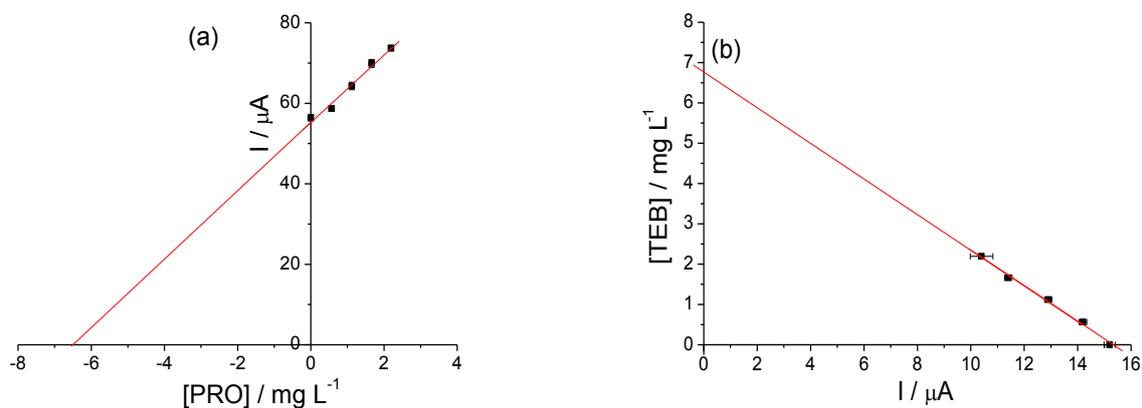


Figura 69. Curva analítica por DPV obtida no teste de recuperação aparente para (a) PRO e (b) THB. Condições voltamétricas: $\nu = 8 \text{ mV s}^{-1}$; $A_p = 175 \text{ mV}$; $t_p = 2 \text{ ms}$.

Nas Tabelas 16 e 17 encontram-se as equações da regressão linear para cada teste de recuperação de PRO e THB para as amostras de água potável e água da lagoa da UFV, respectivamente.

Tabela 16. Equação da curva analítica e coeficiente determinação linear (r^2) para as curvas analíticas de PRO e THB obtidas por DPV para os testes de recuperação aparente para a amostra de água potável.

PROCIMIDONA		
Concentração (mg L⁻¹)	Equação	r²
2,854	$I_p(\mu A) = 21,8456 + 8,2945C_{PRO}(mg L^{-1})$	0,9984
4,566	$I_p(\mu A) = 37,8666 + 8,4979C_{PRO}(mg L^{-1})$	0,9991
6,279	$I_p(\mu A) = 64,441 + 8,8681C_{PRO}(mg L^{-1})$	0,9935
TEBUTIURUM		
Concentração (mg L⁻¹)	Equação	r²
2,854	$C_{THB}(mg L^{-1}) = 7,7814 - 240555,4367 I_p (\mu A)$	0,9915
4,566	$C_{THB}(mg L^{-1}) = 5,3423 - 200848,0562 I_p (\mu A)$	0,9932
6,279	$C_{THB}(mg L^{-1}) = 5,9321 - 273141,8351 I_p (\mu A)$	0,9933

Tabela 17. Equação da curva analítica e coeficiente determinação linear (r^2) para as curvas analíticas de PRO e THB obtidas por DPV para os testes de recuperação aparente para a amostra de água da lagoa UFV.

PROCIMIDONA		
Concentração (mg L⁻¹)	Equação	r²
2,854	$I_p (\mu A) = 23,0451 + 7,1542 C_{PRO}(mg L^{-1})$	0,9948
4,566	$I_p (\mu A) = 33,8889 + 6,7585C_{PRO}(mg L^{-1})$	0,9942
6,279	$I_p (\mu A) = 55,2286 + 8,3659C_{PRO}(mg L^{-1})$	0,9834
TEBUTIURUM		
Concentração (mg L⁻¹)	Equação	r²
2,854	$C_{THB}(mg L^{-1}) = 8,0844 - 275514,5554 I_p (\mu A)$	0,9931
4,566	$C_{THB}(mg L^{-1}) = 5,3472 - 221923,5216 I_p (\mu A)$	0,9865
6,279	$C_{THB}(mg L^{-1}) = 6,7548 - 440437,7007 I_p (\mu A)$	0,9932

A porcentagem de recuperação foi calculada pela equação 4 descrita no item 3.3.10.4. A Tabela 18 representa os resultados de porcentagem obtidos para cada nível de concentração estudado de PRO e THB para as amostras de água potável e água da lagoa da UFV.

Tabela 18. Resultados dos ensaios de recuperação aparente de PRO e THB para as amostras de água potável e água da lagoa UFV.

Concentração (mg L ⁻¹)	Recuperação aparente (%)			
	Água potável		Água lagoa UFV	
	PRO	THB	PRO	THB
2,854	90,6 a 94,7	233,7 a 239,0	100,3 a 113,4	212,5 a 219,3
4,566	95,5 a 104,2	115,4 a 119,3	105,6 a 115,1	117,5 a 119,0
6,279	106,6 a 108,0	91,3 a 99,2	94,8 a 96,5	92,8 a 104,1

Considerando-se que os intervalos aceitáveis de recuperação para análise de resíduos deve estar compreendida entre a faixa de 70 a 120%, com precisão de até $\pm 20\%$ (RIBANI *et al.*, 2004), a análise das amostras ficaram dentro da faixa de recuperação aceitável, além disso, os desvios nos valores de recuperação se deram por erros aleatórios, uma vez que variaram entre valores maiores e menores do que o esperado, demonstrando que a metodologia não é tendenciosa, exceto para o primeiro nível de concentração de THB (2,854 mg L⁻¹), tanto para água potável quanto para água da lagoa da UFV, que apresentaram recuperações na faixa de 200 %. Esse valor alto obtido para o primeiro nível de recuperação de tebutirom se deve possivelmente a interferências da matriz ou de procimidona na análise dessa concentração mais baixa de tebutirom, dificultando a discriminação do pico de oxidação do composto pelo aparelho, ou também devido à impossibilidade matemática de se obter o valor próximo ao ideal (2,854 mg L⁻¹), visto que a inclinação da reta se mantém aproximadamente constante ao iniciar a curva analítica nos três níveis de concentração, enquanto que o coeficiente linear da reta é maior nesse nível de concentração mais baixa, já que se trata de uma reta decrescente.

A Figura 70 apresenta um gráfico da recuperação ideal sugerido pela IUPAC (BURNS *et al.*, 2002), onde a concentração calculada é igual a concentração teórica, juntamente com os gráficos de todos os ensaios de recuperação realizados. É possível observar que apenas o caso da análise de THB no primeiro nível de concentração estudado, os gráficos obtidos experimentalmente se afastaram, de maneira discrepante, dos valores ideais.

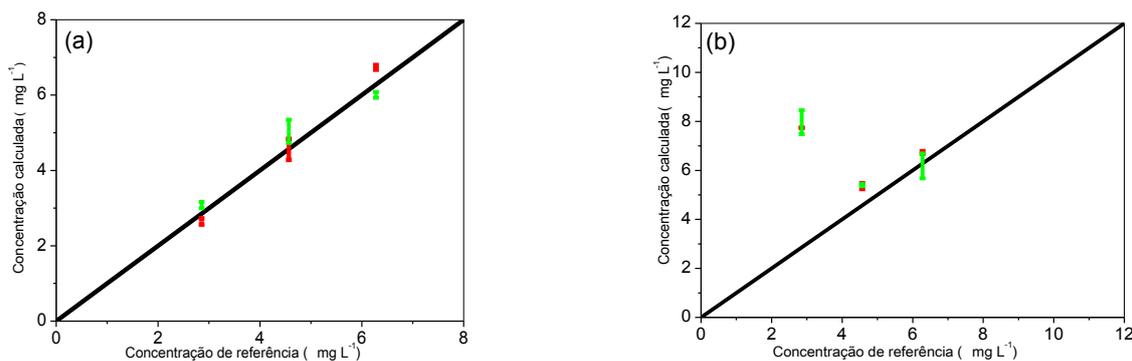


Figura 70. Função de recuperação: relação entre o valor teórico (referência) e o valor calculado. Ideal (■); água potável (■) e água da lagoa UFV (■); para (a)PRO e (b) THB.

4.13.5 Precisão

Os ensaios de repetitividade e precisão intermediária foram realizados com as amostras de água potável e água da lagoa da UFV. A análise por DPV do branco, referente ao eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹, preparado em água potável e água da lagoa mostraram que em nenhuma das amostras foi detectada a presença dos agrotóxicos. Para a avaliação da repetitividade e precisão intermediária foram utilizadas soluções de eletrólito de suporte preparadas em cada uma das amostras (água potável e água da lagoa UFV) e adições simultâneas dos agrotóxicos PRO e THB em três níveis de concentrações da faixa linear (2,854, 4,566 e 6,279 mg L⁻¹). A precisão do método foi então verificada, pela repetitividade de dez análises sucessivas realizadas em um mesmo dia, e pela precisão intermediária avaliada através de cinco medidas diferentes, em soluções e dias distintos. A repetitividade e a precisão intermediária foram expressas pelo coeficiente de variação de acordo com a equação 5 do item 3.3.10.5 desse trabalho.

Nas Tabelas 19 e 20 encontram-se os valores de coeficiente de variação obtidos para a repetitividade e precisão intermediária, respectivamente, para as amostras de água potável e água da lagoa UFV.

Os valores de coeficiente de variação obtidos estão abaixo de 20%, o que permite afirmar que a metodologia desenvolvida apresenta boa exatidão, visto que, para RIBANI, valores de coeficiente de variação abaixo de 20% são aceitáveis (RIBANI *et al.*, 2004).

Tabela 19. Repetitividade, expressa pelo coeficiente de variação (CV) para as várias concentrações analisadas no teste de recuperação aparente para água potável e lagoa.

Concentração (mg L ⁻¹)	Coeficiente de variação (%)			
	Água potável		Água lagoa	
	PRO	THB	PRO	THB
2,854	4,20	1,59	1,01	3,34
4,566	3,93	2,63	1,76	1,86
6,279	2,17	2,55	2,05	3,92

Tabela 20. Precisão intermediária, expressa pelo coeficiente de variação (CV) para as várias concentrações analisadas no teste de recuperação aparente para água potável e lagoa.

Concentração (mg L ⁻¹)	Coeficiente de variação (%)			
	Água potável		Água lagoa	
	PRO	THB	PRO	THB
2,854	9,56	7,46	7,51	6,67
4,566	6,45	5,72	4,75	4,84
6,279	6,63	7,14	4,08	5,75

5 Conclusão

Neste trabalho, foi desenvolvida uma metodologia eletroanalítica, simples, rápida e de baixo custo, utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV) como ferramenta para a determinação simultânea de dois agrotóxicos: procimidona e tebutiuram. Essa metodologia foi desenvolvida utilizando o eletrodo de pasta de carbono na proporção 75:25 % m/m de pó de grafite:óleo mineral e eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹ para a quantificação simultânea dos agrotóxicos em amostras de água potável e água da lagoa da UFV.

O estudo das características do sinal analítico exibido pelos agrotóxicos PRO e THB, apresentam, respectivamente, um pico de corrente anódica próximo ao potencial +0,820 V vs. Ag|AgCl, KCl 3M e +1,075 V vs. Ag|AgCl, KCl 3M. Os estudos sugerem que o transporte de massa dos analitos da solução até a superfície do eletrodo é controlado por difusão e que a oxidação tanto de procimidona quanto de tebutiuram ocorre por meio de uma transferência eletrônica irreversível de um elétron entre cada um dos analitos e a superfície do eletrodo de trabalho.

Para a quantificação desses compostos realizou-se um estudo dos parâmetros instrumentais específicos das técnicas voltamétricas, definindo os valores ótimos desses parâmetros instrumentais para a determinação simultânea de PRO e THB, e posteriormente, avaliou-se a sensibilidade obtida por cada uma das técnicas. Baseando-se neste estudo, a técnica utilizada no desenvolvimento da metodologia foi a DPV, visto que apresentou maior sensibilidade e seletividade para análise simultânea de PRO e THB.

Conclui-se pelos resultados deste trabalho que é possível utilizar o método desenvolvido para a determinação de resíduos de PRO dentro da faixa de detecção e quantificação de 0,486 mg L⁻¹ e 1,62 mg L⁻¹ para água potável e 0,398 mg L⁻¹ e 1,33 mg L⁻¹ para água da lagoa da UFV. Simultaneamente, é possível determinar resíduos de THB dentro da faixa de detecção e quantificação de 0,589 mg L⁻¹ e 1,96 mg L⁻¹ para água potável e 0,534 mg L⁻¹ e 1,78 mg L⁻¹ para água da lagoa da UFV. O método apresentou repetibilidade entre 1,01 e 4,20%, precisão intermediária entre 4,08 e 9,56%, e recuperação entre 90,6 e 115,1 % para procimidona. Para tebutiuram a repetibilidade ficou entre 1,59 e 3,92 %, a precisão intermediária entre 4,84 e 7,46 % e a recuperação entre 91,3 a 239,0%. Estes resultados indicam que a metodologia

desenvolvida apresenta seletividade, precisão, simplicidade e baixo custo para quantificação simultânea de procimidona e tebutirom em amostras de água. Além disso, os ensaios de recuperação mostram a boa exatidão do método, exceto para o primeiro nível de concentração ($2,854 \text{ mg L}^{-1}$) de THB. Interferências da matriz água e, também, da procimidona na análise simultânea com o tebutirom não inviabilizaram o desenvolvimento da metodologia. Apesar do emprego dos agrotóxicos estudados, não foi observada a presença de PRO e THB em nenhuma das amostras analisadas no teste de recuperação aparente, dentro do limite de detecção dos métodos desenvolvidos.

Por fim, a possibilidade de análise *in loco*, torna o método desenvolvido uma atrativa ferramenta de trabalho, uma vez que a análise direta e simultânea de PRO e THB é viável e de baixo custo instrumental e experimental.

6 Propostas futuras

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

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

7 Referências bibliográficas

ADAMS, R. N. Carbon past electrodes. *Analytical Chemistry*, v. 30, n.9, p.1576, 1958.

AGOSTINHO, S M; VILLAMIL, R F; AGOSTINHO NETO, A; ARANHA, H. O eletrólito de suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. *Química Nova*, v.27, n.5, p.813-817, 2004.

ALBERO, B.; BRUNETE, C. S.; TADEO, J. L. Multiresidue determination of pesticides in juice by solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta*, v. 66, p.917-924, 2005.

ANDRADE, G. C. R. M.; MONTEIRO, S. H.; FRANCISCO, J. G.; FIGUEIREDO, L. A.; BOTELHO, R.G; TORNISIELO, V. L. Liquid chromatography–electrospray ionization tandem mass spectrometry and dynamic multiple reaction monitoring method for determining multiple pesticide residues in tomato. *Food Chemistry*, v. 175, p.57-65, 2015.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução - RE nº 899, de 29 de maio de 2003. Disponível em <www.anvisa.gov.br> Acesso em: maio de 2014.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos. Nota Técnica para divulgação dos resultados do PARA de 2008. 15 de abril de 2009. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/residuos/index.htm>. Acesso em outubro de 2014.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Agrotóxicos e toxicologia, notícias da Anvisa: Reavaliação de agrotóxicos: 10 anos de proteção a população.

Disponível em: < <http://www.anvisa.gov.br/divulga/noticias/2009/020409.htm> > Acessado em: 2014.

ANVISA & UFPR - Agência Nacional de Vigilância Sanitária e Universidade Federal do Paraná. Mercado e Regulação de Agrotóxicos. Relatório ANVISA - UFPR sobre Mercado e Regulação de Agrotóxicos 2012. Brasília, 2012.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Índice monográfico do procimidona. Disponível em: <www.anvisa.gov.br> Acesso em: abril 2013.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Índice monográfico do tebutiurum. Disponível em: <www.anvisa.gov.br> Acesso em: abril 2013.

ARAÚJO, D. dos S.; Análise dos resultados dos planos de controle de resíduos de pesticidas em produtos de origem vegetal: anos 2007-2009. Mestrado em Tecnologia e Segurança Alimentar, 84p. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Universidade Nova de Lisboa, 2011.

ASSIS, A. P.; OKUMURA, L.L. SACZK, A.A; OLIVEIRA, M.F; New Voltammetry-Based Technique for the Determination of Tebuthiuron in Crystal and Brown Sugar Samples. *Journal Brazil Chemical Sociedade*, v. 25, n. 1, p.27-35, 2014.

AJAYAN, P. M., Nanotubes from Carbon. *Chemical Reviews*, v. 99, p.1787-1800, 1999.

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

BANDEIRA, D. D.; MUNARETTO, J. S.; RIZZETTI, T. M.; FERRONATO, G.; PRESTES, O. D.; MARTINS, M. L. Determinação de resíduos de agrotóxicos em leite bovino empregando método QuEChERS modificado e GC-MS/MS. *Química Nova*, v. 37, p.900-907, 2014.

BASTOS, L. H. P. B.; CARDOSO, M. H. W. M.; Possíveis fontes de contaminação do alimento leite, por agrotóxicos, e estudos de monitoramento de seus resíduos: uma revisão nacional. *Caderno Saúde coletiva*, 19:1, 51-60, 2011.

BEDOR, C. N. G.; Estudo do potencial carcinogênico dos agrotóxicos empregados na fruticultura e sua implantação para a vigilância da saúde. 2008, 110p. Doutorado em Saúde Pública. Faculdade de Saúde Pública, Centro de Pesquisa Aggeu, Fundação Oswaldo Cruz, Recife, 2008.

BEITZ, H.; SCHMIDT, H.; HERZEL, F. Occurrence, toxicological and ecotoxicological significance of pesticides in groundwater and surface water. In: BORNER, H. *Pesticides in ground and surface water*. Springer-Verlag, Berlin, 1994.

BICALHO, S. T.; LANGENBACH, T.; RODRIGUES, R. R.; CORREIA, F. V.; MATALLO, M. B.; LUCHINI, L. C. Herbicide distribution in soils of a riparian forest and neighboring sugar cane field. *Geoderma*, 158, p. 392–397, 2010.

BURNS, D. T.; DANZER, K.; TOWNSHEND, A. Use of the terms "recovery" and "apparent recovery" in analytical procedures. *Recommendations - International Union of Pure Applied Chemistry (IUPAC)*, 74 (11), p. 2201–2205, 2002.

BRASIL. Decreto nº 4.074, de 04 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Brasília, 2002.

BRASIL - Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA nº. 357. Diário Oficial da União de 17/03/2005. Brasília, 2005.

BRASIL - Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA nº. 430. Diário Oficial da União de 13/05/2011. Brasília, 2011.

BRASIL – Ministério da Saúde. Portaria do Ministério da Saúde nº 2914 de 2011. Diário Oficial da União de 14 de dezembro de 2011. Brasília, 2011.

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

BRONDI, S. H. G.; LANÇAS, F. M. Development and Validation of a Multi-Residue Analytical Methodology to Determine the Presence of Selected Pesticides in Water Through Liquid Chromatography. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 16, p. 650-653, 2005.

CALDAS, L. Q. A.; *Intoxicações Exógenas Agudas por Carbamatos, Organofosforados, Compostos Bipyridílicos e Piretróides*, Centro de Controle de Intoxicações de Niterói - Niterói, RJ. Versão 2000.

CARBO, L.; SOUZA, V.; DORES, E. F. G. C.; RIBEIRO, M. L.; Determination of pesticides multiresidues in Shallow Groundwater in a cotton-growing region of Mato Grosso, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 19, p. 1111-1117, 2008.

CARNEIRO, F. F.; PIGNATI, W.; RIGOTTO, R. M.; AUGUSTO, L. G. S.; RIZOLLO, A.; MULLER, N. M.; ALEXANDRE, V. P.; FRIEDRICH, K.; MELLO, M. S. C. *Dossiê ABRASCO –Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde -1ª Parte*. 98 f. ABRASCO, Rio de Janeiro, 2012.

CAUX, P. Y. K. Canadian Water Quality Guidelines for Tebuthiuron. *Environ Toxicol Water Qual*, 12, p. 61-95, 1997.

CEE - Comunidade Econômica Européia. Directiva 80/778/CEE relativa a qualidade de águas destinadas ao consumo humano. *Jornal Oficial da Comunidade Européia*, n.L299, 20 p., 1980.

CERRI, F. *Validação de metodologia para análise de procimidona em morango e determinação de seus resíduos na fruta “in natura” e produtos processados*. Tese (mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), 84 f. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

COLLINS, C. H. *Princípios básicos de cromatografia*. Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). Campinas, 1990.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S.; *Introdução a Métodos Cromatográficos*, 7ª Edição, Editora da Unicamp. Campinas 1997.

CHIARADIA, M. C.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; *O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos*. *Química Nova*, v. 31, p. 623, 2008.

CRQ-V- Câmara de Agrotóxico. *Informativo CRQ-V*. Ano X, nº 97, Junho/Agosto, 2006

DE SOUZA, D.; Estudos Mecanísticos da Redução do Herbicida Picloram por Voltametria de Onda Quadrada. São Carlos 2000, Dissertação (Mestrado) USP.

DIEZ, N. M.; CABANILLAS, A. G.; SILVA, R. A.; GOICOECHEA, H. C. Second-order advantage maintenance with voltammetric data modeling for quantification of ethiofencarb in the presence of interference, v. 132, p. 851-856, 2015.

DORES E. F. G. C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: Águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso- análise preliminar. Química Nova, v. 24, n. 1, p. 27-36, 2001.

DORES, E. F. G.; CARBO, L.; RIBEIRO, M. L.; DE-LA-MONICA-FREIRE, E.; Pesticides levels in ground and surface waters of Primavera do Leste region, Mato Grosso, Brazil. Journal of Chromatographic Science, v. 46:7, p. 585-590, 2008.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponibilidade de água e gestão dos recursos hídricos. Disponível em: <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CPATSA/36533/1/OPB1514.pdf> Acessado em: Junho de 2013.

ESPÍNDOLA, E. A.; Análise da percepção de risco do uso de agrotóxicos em áreas rurais: um estudo junto aos agricultores no Município de Bom Repouso (MG), 155f. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2011.

FAO. Codex alimentarius; Pesticide residues in food. 2nd ed. Roma, 1993, p. 15.

FAO – Food Agriculture Organization. Control of water pollution from agriculture. GEMS/Water collaborating centre, Canada centre for Inland waters, Burlington, paper n. 55, 1996.

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. “The State of World Fisheries and Aquaculture”. 2006. Disponível em: <http://ftp.fao.org/docrep/fao/009/a0699e/a0699e.pdf>. Acesso em: setembro de 2014.

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

FERRACINI, V. L.; QUEIROZ, S. C. N.; GOMES, M. A. F.; SANTOS, G. L. Método para determinação de hexazinone e tebutiuron em água. Química Nova, v. 28, p. 380-382, 2005.

FERREIRA, A. S. G. Ocorrências de herbicidas nas águas do rio Ipojuca, Pernambuco. Tese (mestrado em Tecnologia Ambiental), 128f. Associação Instituto de Tecnologia de Pernambuco, Recife, 2013.

FIOCRUZ, 2010, RADIS- Comunicação em saúde, n° 95.

FILHO, C. F. S. Determinação de resíduos dos pesticidas pirimetanil, pirimicarbe e buprofezina em águas ambientais por SPME e GC-MS. Tese (mestrado em Química), 117f. Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, 2009.

FILIZOLA, H. F.; FERRACINI, V. L.; SANS, L. M. A.; GOMES, M. A. F.; FERREIRA, C. J. A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaira. Pesquisa Agropecuária Brasileira. Brasília, 37 (5): 659-667, 2002.

FULGÊNCIO, A. C. C; SACZK, A.A; OKUMURA, L.L. New Voltammetry-Based Analytical Method for Indirect Determination of Procymidone in Brazilian Apples. v.7, p. 31-38, 2013.

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

GARCIA, A.; Fungicidas I: utilização no controle químico de doenças e sua ação contra os fitopatógenos. Porto Velho: EMBRAPA-CPAF, Rondônia, 32p. (EMBRAPA-CPAF Rondônia. Documento 46), 1999.

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

GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; PESSOA, M. C. P. Y. Avaliação da vulnerabilidade natural do solo em áreas agrícolas: Subsídio a avaliação do risco de contaminação do lençol freático por agroquímicos. Revista de Ecotoxicologia e Meio ambiente. Curitiba, 12: 169-179, 2002.

GOMES, M. A. F.; PEREIRA, A. S.; QUEIROZ, S. C. N.; FERRACINI, V. L.; JARDIM, I. C. S. F.; PAULA, M. M.; DIOGO, A.; Movimento do herbicida imazetapir em um neossolo quartzarênico típico e em um latosso de textura média das nascentes do rio Araguaia, município de Mineiros (GO). Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, v. 18:1, p. 115-122, 2008.

GUZSVANY, V.; KADAR, M.; PAPP, Z.; BJELICA, L.; GAAL, F.; TOTH, K. Monitoring of photocatalytic degradation of selected neonicotinoid insecticides by cathodic voltammetry with a bismuth film electrode. Electroanalysis, v. 20(3), p. 291-300, 2008.

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.

HILDEBRANDT, A.; GUILLAMÓN, M.; LACORTE, S.; TAULER, R.; BARCELÓ, D.; Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). *Water Research*, 42:13, 3315-3326, 2008.

IIJIMA, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, p.56-58, 1991.

IPCS – International programme on chemical safety. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v81pr27.htm> > Acesso em: dezembro de 2013.

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

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

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

KADAR, M.; NAGY, Z.; KARANCSI, T.; FARSANG, G., The electrochemical oxidation of 4-chloroaniline, 2,4-dichloroaniline and 2,4,6-trichloroaniline in acetonitrile solution, *Electrochimica Acta*. V.46, p. 1297–1306, 2001.

KOMATSU, E.; VAZ, J. M. Otimização dos parâmetros de extração para determinação multirresíduo de pesticidas em amostras de água empregando microextração em fase sólida. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 720-724, 2004.

LANÇAS, F. M. *Cromatografia líquida moderna*. Campinas: Átomo, 2009.

LAVORENTI, F. P.; REGITANO, J. B. Comportamento de pesticidas em Solos. *Tópicos em Ciência do Solo-Fundamentos*, 3, 2003.

LI CHEN, XUE-SHENG LI, ZHENG-QUAN WANG, CAN-PING PAN, RU-CHEN JIN. Residue dynamics of procymidone in leeks and soil in greenhouses by smoke generator application. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 73, p. 73-77, 2010.

LOH, A.; WEST, S. D.; MACY, T. D. Gas chromatographic analysis of tebutiuron and its metabolites in grass, sugarcane and sugarcane by-products. *J. Agricul. Food Chem*, 26, p. 410–413, 1978.

LOBO, V. M. M.; *Portugalia e Electrochimica Acta*, 14, 27, 1996.

LOURENCETTI, C. Herbicidas mais empregados no cultivo de cana-de-açúcar no município de Araraquara (SP): desenvolvimento e validação de método de quantificação e avaliação do potencial de lixiviação em solos argiloso e arenoso (área de recarga do Sistema Aquífero Guarani). Tese (doutorado em Química), 155f. Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

LOURENCETTI, C.; MARCHI, M. R. R.; RIBEIRO, M. L. Determination of sugar cane herbicides in soil and soil treated with sugar cane vinasse by solid-phase extraction and HPLC-UV. *Talanta*, v. 77, p. 701-709, 2008.

LOURENÇATO, L. F. Potencial de contaminação de águas superficiais por agrotóxicos na microbacia hidrográfica do campestre, Colombo, PR. Tese (mestrado em Ciências Agrárias), 51f. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

LOZOWICKA, B.; JANKOWSKA, M.; KACZYNSKI, P.; Pesticide residues in *Brassica* vegetables and exposure assessment of consumers. *Food Control*, v. 25, p. 561-575, 2012

MAGALHÃES, M. A. S. Exposição a Agrotóxicos na atividade agrícola: um estudo de percepção de riscos à saúde dos trabalhadores rurais no distrito de Pau de Ferro-Salgueiro, PE. Dissertação (mestrado) 67f. Centro de Pesquisa Aggeu Magalhães, Fundação Oswaldo Cruz, Recife, 2010.

MARTINS, G. L.; Determinação de resíduos de pesticidas em solo de lavoura de arroz irrigado empregando QuEChERS modificado e LC/MS/MS, 129p. Dissertação de mestrado (Mestrado em Química Analítica), Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2010.

MARTINS, M. L. Determinação de pesticidas e compostos relacionados em água de superfície e efluente industrial empregando extração em fase sólida e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Tese (mestrado), 123 f. Universidade Federal de Santa Maria-RS, Santa Maria, 2004.

MARTINI, L. F. D.; Transporte de agrotóxicos e uso de água em diferentes manejos de irrigação de arroz. Dissertação (Mestrado em agronomia), 108p. Departamento de Agronomia, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2010.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Projeções do Agronegócio: Brasil 2009/2010 a 2019/2020. Brasília, 2010.

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

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Projeções do Agronegócio : Brasil 2011/2012 a 2021/2022. Brasília, 2012

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento Consulta por formulações com tebutirom como principio ativo. Disponível em:

<http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons> Acesso em: abril 2013.

MELO, L. F. C.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. F.; High-performance liquid chromatographic determination of pesticides in tomatoes using laboratory-made NH₂ and C18 solid-phase extraction materials. *Journal of Chromatography A*, v. 1073, p. 75–81, 2005.

MIKAMI, N.; SATOGAMI, H.; MIYAMOTO, J. Metabolism of Procymidone in Rats, *J. Pesticide Sci.*, v.4, p.165–174, 1979.

MORENO, J. L. F.; LIÉBANAS, F.J.A.; FRENICH, A. G.; VIDAL, J.L. M. Evaluation of different sample treatments for determining pesticide residues in fat vegetable matrices like avocado by low-pressure gas chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1111, p. 97-105, 2006.

MOURA, A. O. Síntese e aplicação de magadiíta na liberação controlada de herbicidas. Tese (mestrado) 126f. Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

MOU, R. X.; CHEN, M. X.; ZHI, J. L. Simultaneous determination of 15 phenylurea herbicides in rice and corn using HPLC with fluorescence detection combined with UV decomposition and post-column derivatization. *Journal of Chromatography B*, v.875, p.437-443, 2008.

MURRAY, R. W.; MOSES, P.R.; WIER, P. Chemically Modified Tin Oxide Electrode. *Anal. Chem.*, v47, n.12, p. 1882, 1975.

MS - Ministério da Saúde / Secretaria de Vigilância à Saúde. Disponível em: portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/plano_agrotoxico.pdf. Acesso: junho 2013.

NanoLab-<http://www.nano-lab.com/nanotubes-research-grade.html>

NAVARRO, S.; BEARD, A., NAVARRO, G.; VELA, N.; OLIVA, J. Multiresidue method for the rapid determination – in grape, must and wine – of fungicides frequently used on vineyards. *Journal of Chromatography A*, v.882, p. 221-229, 2000.

NETO, M. L. F.; SARCINELLI, P. N., Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira, *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 14:1, 69-78, 2009.

NETO, M. L. F., Norma brasileira de potabilidade de água: análise dos parâmetros agrotóxicos numa abordagem de avaliação de risco, 169p. Tese (Doutorado em Ciências). Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, 2010.

NI, Y.; QIU, P.; KOKOT, S. Simultaneous voltametric determination of four carbamate pesticides with the use of chemometrics. *Analytica Chimica Acta*, v. 537 (1-2), p. 321-330, 2005.

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

NOYROD, P.; CHAILAPAKUL, O.; WONSAWAT, W.; CHUANUWATANAKUL, S. The simultaneous determination of isoproturon and carbendazim pesticides by single drop analysis using a graphene-based electrochemical sensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 719, p. 54-59, 2014.

OKUMURA, L. L.; SACZK, A. A.; OLIVEIRA, M. F.; FULGÊNCIO, A. C.; TORREZANI, L.; GOMES, P. E. N.; PEIXOTO, R. M. Electrochemical feasibility study of methyl parathion determination on graphite-modified basal plane pyrolytic graphite electrode. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22(4), p. 652-659, 2011.

OLIVEIRA, F. C. M. Desenvolvimento de sensores eletroanalíticos utilizando eletrodos modificados com filme de Bismuto. Tese (mestrado em Química), 120f. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

OTERO, R. R.; GRANDE, B. C.; GANDARA, J.S. Multiresidue method for fourteen fungicides in white grapes by liquid-liquid and solid-phase extraction followed by liquid chromatography-diode array detection. *Journal of Chromatography A*, v. 992, p. 121-131, 2003.

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

PACHECO, L. C. M. Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a determinação de resíduos de pesticidas em amostras de alimentos e de águas naturais. Tese (doutorado em Química), 173f. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

PALMA, D. Agrotóxicos em leite humano de mães residentes em Lucas do Rio Verde – MT”. Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Saúde Coletiva da Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá – Brasil, 2011.

PASCHOAL, J. A. R.; RATH, S. Validação de métodos cromatográficos para a determinação de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos. *Química Nova*, Vol. 31, No. 5, 1190-1198, 2008.

PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T.; VANCE, G.F. *Soils and Environment Quality*. 2 ed. CRC press: Boca Raton, 429p., 2000.

PRIMEL, E. G.; ZANELLA, R.; KURZ, M. H. S.; GONÇALVES, F. F.; MACHADO, S. O.; MARCHEZANE, E. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo o arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento. *Química Nova*, v.28, n.4, 2005.

QI, X. Development of a matrix solid-phase dispersion-sonication extraction method for the determination of fungicides residues in ginseng extract. *Food Chemistry*, v. 121, p. 758–762, 2010.

RADICE, S.; CHIESARA E.; FRIGERIO S.; FUMAGALLI, R.; PAROLARO, D.; RUBINO, T.; MARABINI L. Estrogenic effect of procymidone through activation of MAPK in MCF-7 breast carcinoma cell line. *Life Sciences*, v. 78, p. 2716 – 2723, 2006.

RIBAS, P. P.; MATSUMURA, A. T. S. A Química dos agrotóxicos: impacto sobre a saúde e meio ambiente. *Revista Liberato*, Novo Hamburgo, v. 10, n.14, p. 149-158, 2009.

RIBANI, M.; BOTOLLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*. v. 27, n. 5, p. 771 – 780, 2004.

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

RODRÍGUEZ, R.; PICÓ, Y.; FONT, G.; MAÑES, J. Analysis of thiabendazole and procymidone in fruits and vegetables by capillary electrophoresis–electrospray mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v.949, p. 359-366, 2002.

RODRIGUEZ, L. Estudos de agrotóxicos usados na agricultura através da técnica de difração de raios X. Tese (mestrado em Engenharia Nuclear), 89f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2012.

RUTHERFORD, B. S.; SHACKELFORD, D. D.; ULMER, J. J. Determination of Tebuthiuron and Metabolites in Bovine Milk by GC-MSD. *J. Agric. Food Chem.*, v.43, p. 2110-2116, 1995.

SCORZA JÚNIOR, R. P.; REGITANO, R. L. O.; Sorção, degradação e lixiviação do inseticida tiametoxam em dois solos de Mato Grosso do Sul, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 16:5, p. 564-572, 2012.

SILVA, M. A. Otimização de amostradores passivos para a determinação de pesticidas em água utilizando SPE e GC-MS. Tese (doutorado em Química), 121f. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

SILVA, R. C. Preparação e aplicação de eletrodos de pasta de carbono modificados com ditiocarbamatos para análise de fármacos. Tese (mestrado em Ciências), 96f. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

SILVA, F. M.; MARCHESAN, E.; MACHADO, S. L. O.; AVILA, L. A.; ZANELLA, R.; GONÇALVES, F. F.; Persistência dos herbicidas imazethapyr e clomazone em lâmina de água do arroz irrigado. *Planta Daninha*, v. 26:4, p. 875-881, 2008.

SINDAG -Sindicato Nacional das Indústrias de Defensivos Agrícolas. Dados de produção e consumo de agrotóxicos. Disponível em: <www.sindag.com.br>. Acesso em: julho de 2014.

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

SOUZA, M. F. B. Eletrodos Quimicamente Modificados Aplicados à Eletroanálise: Uma Breve Abordagem. *Química Nova*, v 20, n 2, p. 191–195, 1997.

SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S. Electroanalytical method for determination of the pesticide dichlorvos using gold-disk microelectrodes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 382(7), p. 1720-1725, 2005.

SPONGBERG, A.; MARTIN-HAYDEN, J. M. Pesticide stratification in an engineered wetland delta. *Environmental Science and Technology*, Washington, v. 31 (11), p. 3161-3165, 1997.

SREEDHAR, N. Y.; BABU, T.R; SAMANTHA, K;SUJATHA, D; THRIVENI, T. Differential pulse polarographic determination of procymidone in formulations and wine. *Journal of AOAC International*, 85(3), 731-735, 2002.

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

TAVANTI, D. R.; MOURA, S.; AZEVEDO, F. Z.; MEDVEDCHIKOFF, T. G.; DEUS, L. R.; MOREIRA, A. A.; LORAND, R.; CANÇADO, C. J.; MARTINS, M. M. R. Estudo da vulnerabilidade de contaminação de aquífero por agrotóxicos, na Região de Descalvado e Analândia (SP), *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 14:1, p. 53-61, 2009.

TOFOLI, G. Deposição e lixiviação do herbicida tebuthiuron em palha de cana-de-açúcar. Tese (doutorado em agronomia), 62 f. Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2004.

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

TOMLIM, C. The pesticide manual. 10th ed. London; Crop Protection Publication and Royal Chemical Society, p. 1341. Incorporating the Agrochemicals Handbook, 1994.

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

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

U.S. EPA - United States Environmental Protection Agency. Office of pesticide program, registration eligibility decision, tebuthiuron, 1994. Disponível em: <www.epa.gov>. Acesso em: novembro de 2013.

U.S.EPA - U.S. Environmental Protection Agency. Water quality standards handbook. Government Institutes. USA, 1995.

U.S.EPA - U.S. Environmental Protection Agency. Code of federal regulations 40. Part 131– Water quality standards. Government Institutes. USA, 1995.

WALORCZYK, S. Development of a multi-residue screening method for the determination of pesticides in cereals and dry animal feed using gas chromatography–triple quadrupole tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1165, p. 200-212, 2007.

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

WARNER, J. E.; BUSHARDA, J. Canadian Water Quality Guidelines for Tebuthiuron. *Environmental toxicology and water quality* , 12, p. 61-95, 1997.

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

WSSA - Weed Science Society of America. *Herbicide Handbook of the Weed Science Society of America*, 1983. In: CAUX, P.-Y.; KENT, R. A.; BERGERON, V.;

ANEXO I

Estudo dos parâmetros das técnicas voltamétricas LSV e SWV para análise de uma solução de PRO ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) e THB ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) em eletrólito de suporte KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando eletrodo de pasta de carbono (75:25 / grafite: óleo mineral).

➤ LSV

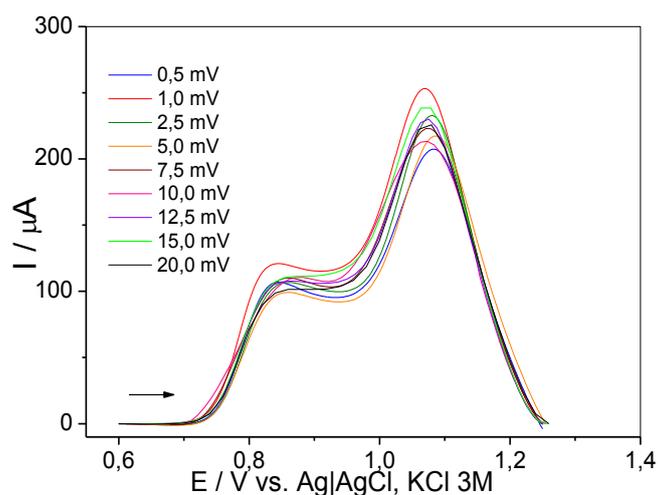


Figura 71. Voltamogramas referentes ao estudo da influência do incremento de varredura, I_v , da técnica LSV, na análise de uma solução de PRO ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) e TBH ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em CPE (75:25 / grafite: óleo mineral). Condição experimental: valor arbitrário de $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

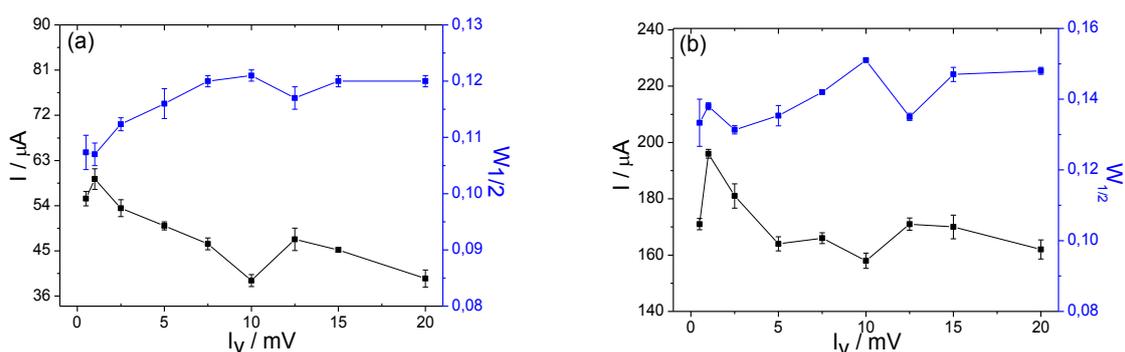


Figura 72. Gráficos das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente I_v da técnica LSV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite: óleo mineral); e valor arbitrário de $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

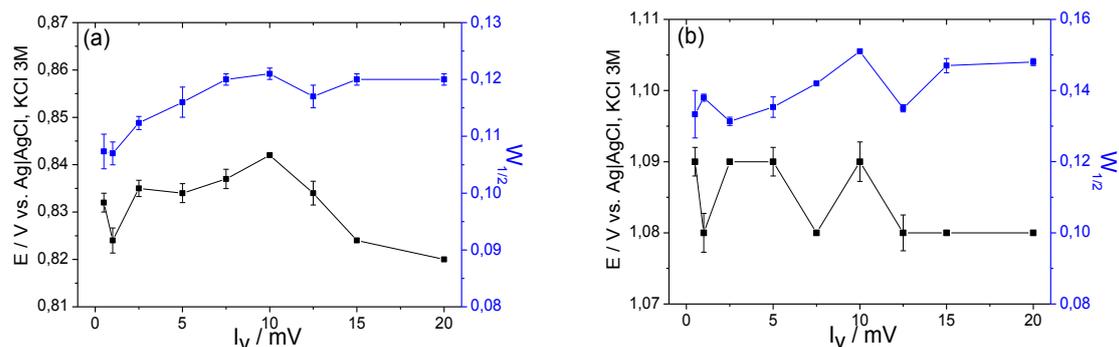


Figura 73. Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente I_v da técnica LSV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); e valor arbitrário de $v = 100$ mV s⁻¹.

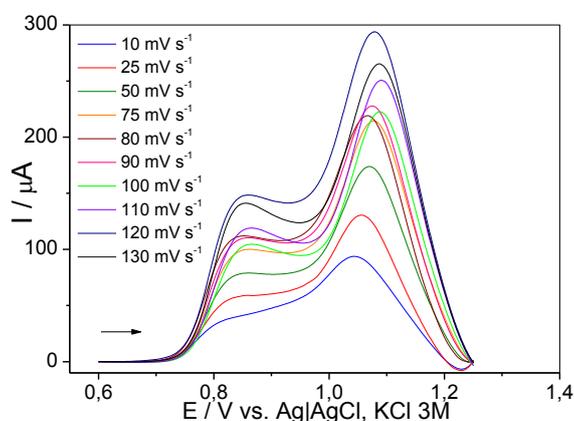


Figura 74. Voltamogramas referentes ao estudo da influência da velocidade de varredura, v , da técnica LSV, na análise de uma solução de PRO (1,00mmol L⁻¹) e TBH (1,00 mmol L⁻¹) em KOH 0,10 mol L⁻¹ em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral). Condição experimental: valor otimizado de $I_v = 1,0$ mV.

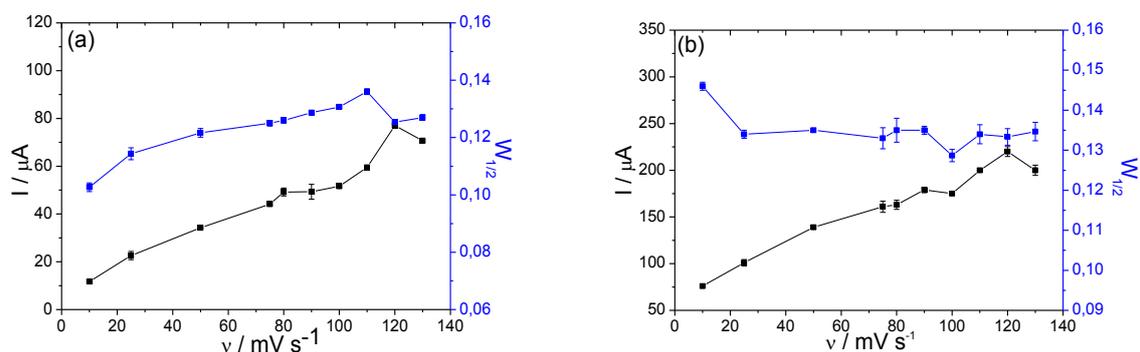


Figura 75. Gráficos das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente v da técnica LSV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE(75:25 / grafite:óleo mineral); e valor otimizado de $I_v = 1,0$ mV.

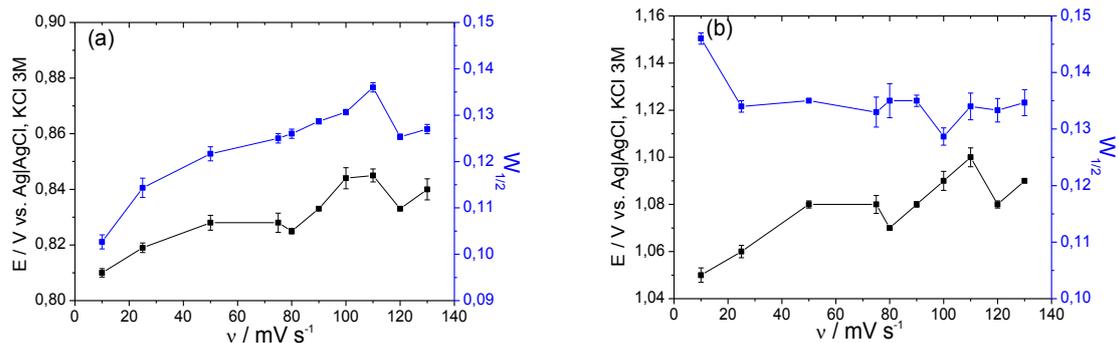


Figura 76. Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente ν da técnica LSV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); e valor otimizado de $I_v = 1,0\text{mV}$.

➤ SWV

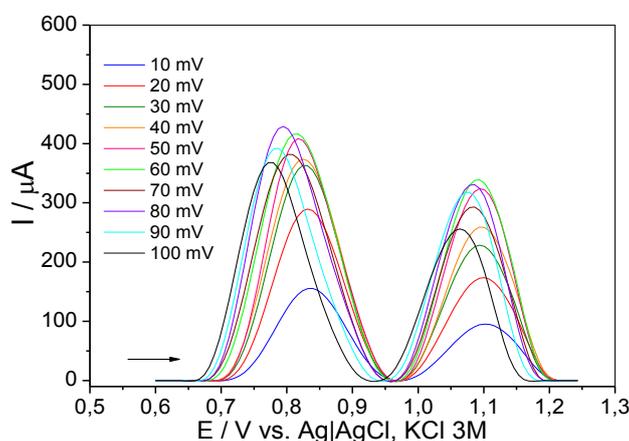


Figura 77. Voltamogramas referentes ao estudo da influência da amplitude de pulso, A_p , da técnica SWV, na análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e TBH (1,00 mmol L⁻¹) em KOH 0,10 mol L⁻¹ em CPE(75:25 / grafite:óleo mineral). Condição experimental: valores arbitrários de $f = 100 \text{ Hz}$ e $I_v = 7,5 \text{ V}$.

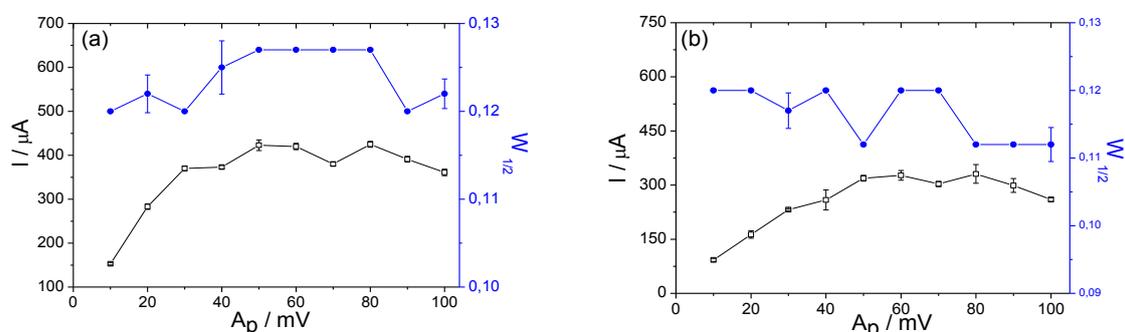


Figura 78. Gráficos das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente A_p da técnica SWV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); e valores arbitrários de $f = 100 \text{ Hz}$ e $I_v = 7,5 \text{ V}$.

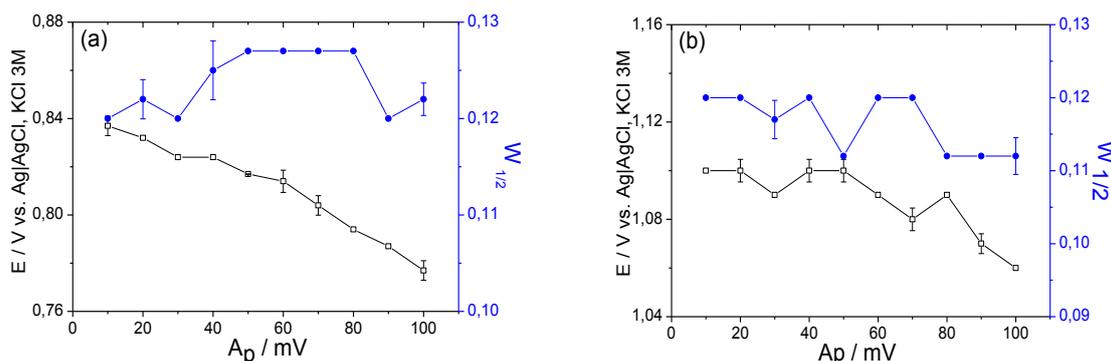


Figura 79. Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente A_p da técnica SWV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); e valores arbitrários de $f = 100$ Hz e $I_v = 7,5$ V.

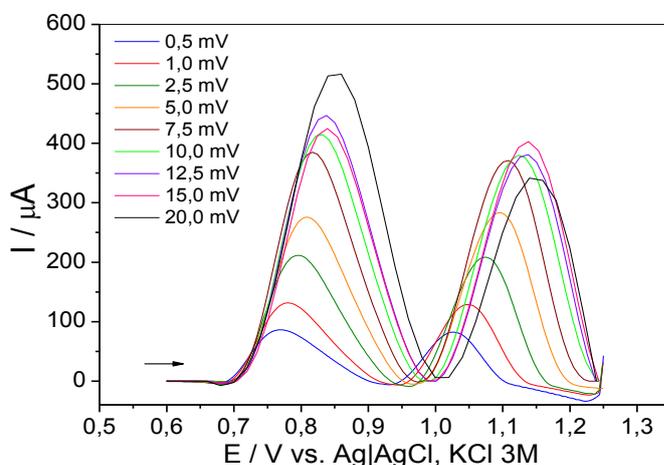


Figura 80. Voltamogramas referentes ao estudo da influência do incremento de varredura, I_v , da técnica SWV, na análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e TBH (1,00 mmol L⁻¹) em KOH 0,10 mol L⁻¹ em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral). Condição experimental: valor otimizado de $A_p = 80$ mV e valor arbitrário de $f = 100$ Hz.

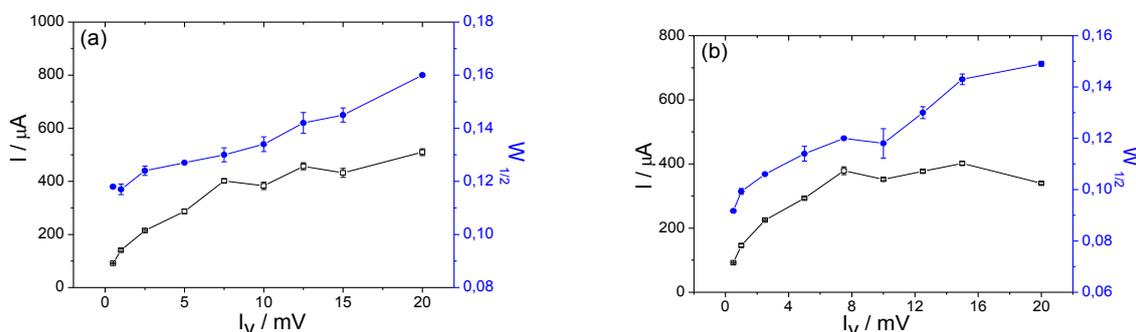


Figura 81. Gráficos das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente I_v da técnica SWV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valor otimizado de $A_p = 80$ mV e valor arbitrário de $f = 100$ Hz.

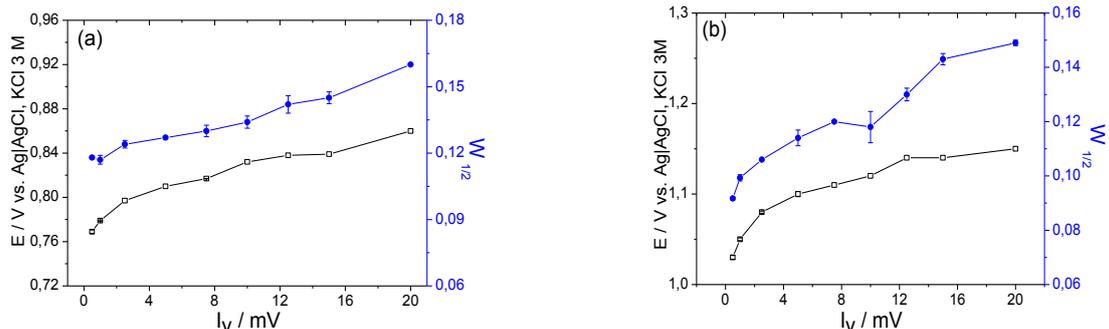


Figura 82. Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente I_v da técnica SWV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valor otimizado de $A_p = 80$ mV e valor arbitrário de $f = 100$ Hz.

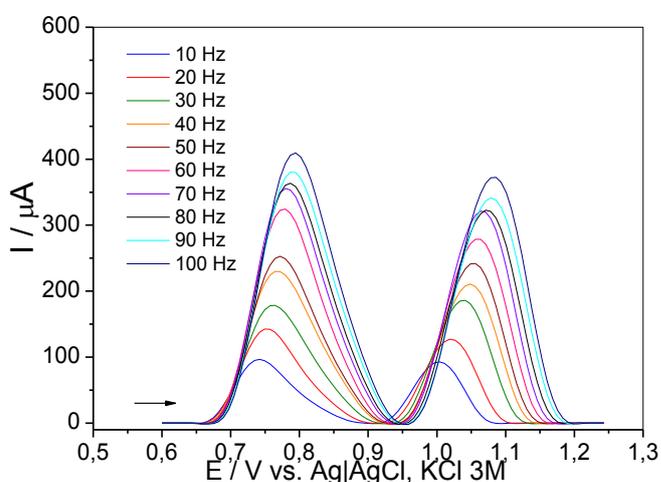


Figura 83. Voltamogramas referentes ao estudo da influência da frequência, f , da técnica SWV, na análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e TBH (1,00 mmol L⁻¹) em KOH 0,10 mol L⁻¹ em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral). Condição experimental: valores otimizados de $A_p = 80$ mV e $I_v = 7,5$ mV.

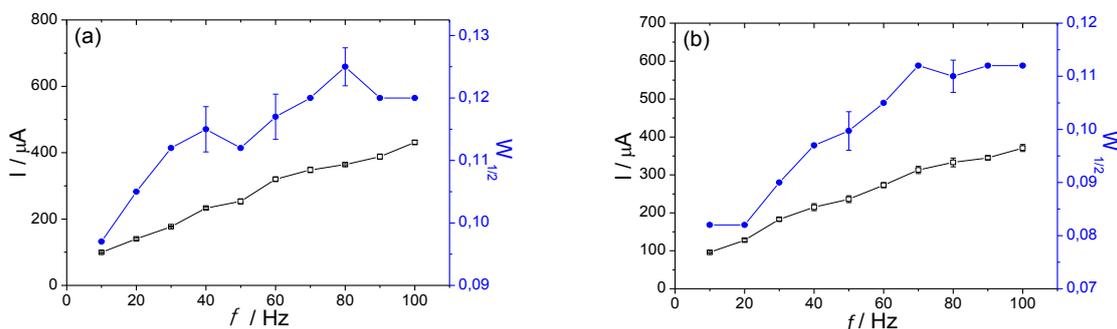


Figura 84. Gráficos das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente f da técnica SWV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valores otimizados de $A_p = 80$ mV e $I_v = 7,5$ mV.

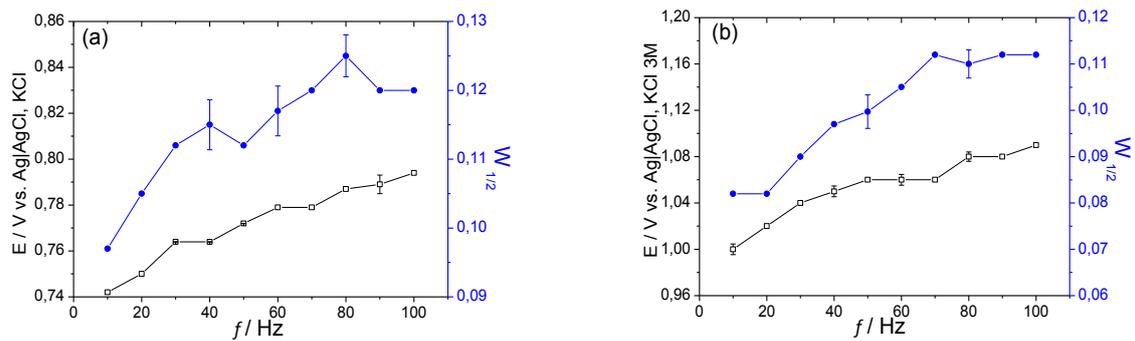


Figura 85. Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente f da técnica SWV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valores otimizados de $A_p = 80$ mV e $I_v = 7,5$ mV.

ANEXO II

Estudo dos parâmetros da etapa de pré-concentração da técnica voltamétrica SWV para análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e THB (1,00 mmol L⁻¹) em eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹ utilizando eletrodo de pasta de carbono (75:25 / grafite: óleo mineral).

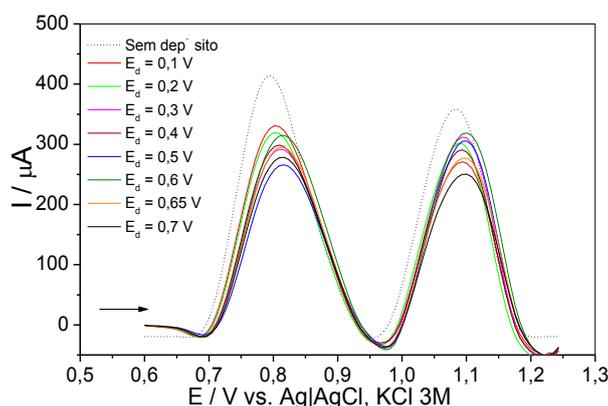


Figura 86. Voltamogramas referentes ao estudo da influência da aplicação de potenciais de depósito, E_d , para a análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e THB (1,00 mmol L⁻¹) em KOH mol L⁻¹, por SWV, em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral), valor arbitrário de $t_d = 40s$.

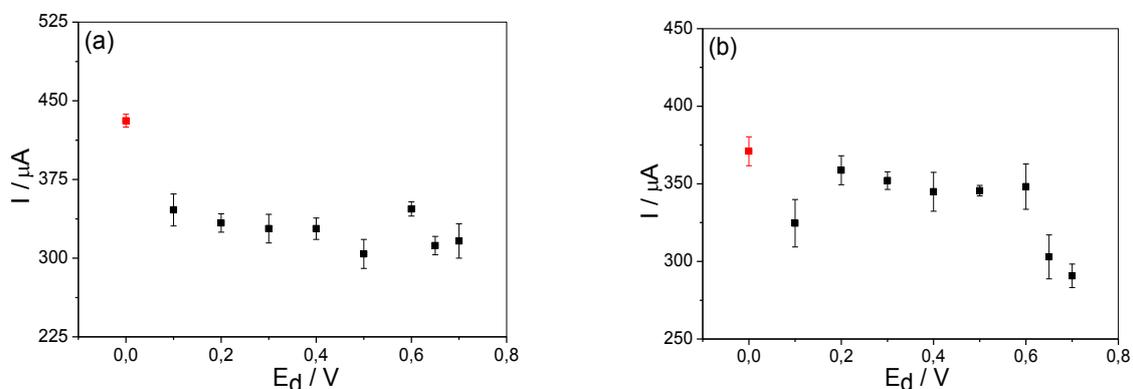


Figura 87. Gráficos do estudo da influência da aplicação do potencial de depósito, E_d , na resposta eletroquímica da análise por SWV, para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valor arbitrário de $t_d = 40s$. (■) sem depósito.

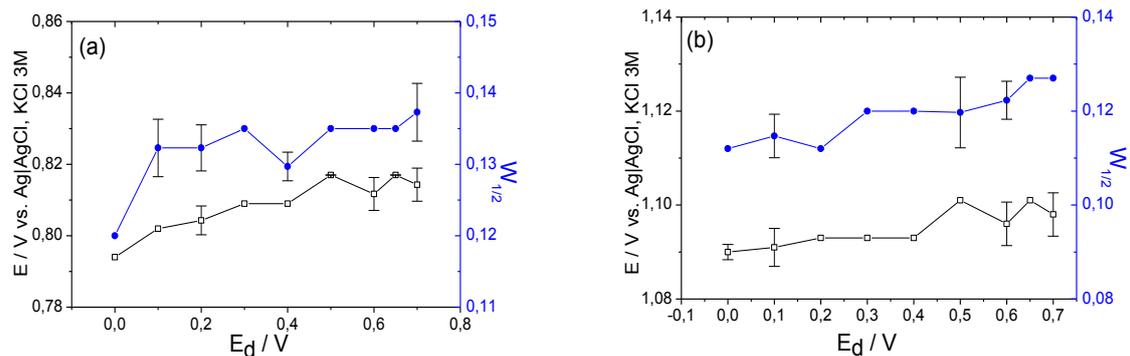


Figura 88. Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente E_d da técnica SWV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valor arbitrário de $t_d = 40 \text{ s}$. $E_d = 0,0 \text{ V}$ = sem depósito.

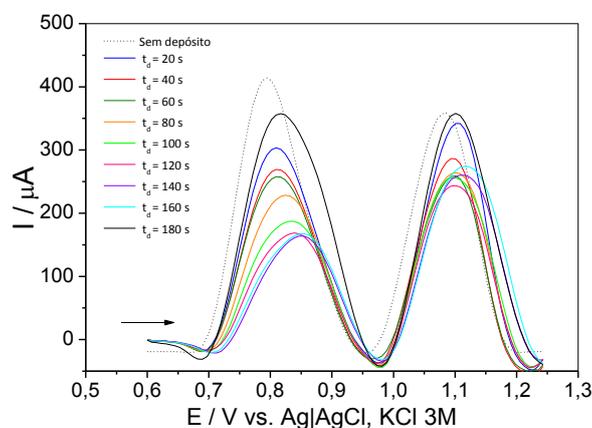


Figura 89. Voltamogramas referentes ao estudo da influência da aplicação de tempos de depósito, E_d , para a análise de uma solução de PRO ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) e THB ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) em KOH mol L^{-1} , por SWV, em CPE (75:25 / grafite:óleo mineral), valor otimizado de $E_d = 0,6 \text{ V}$.

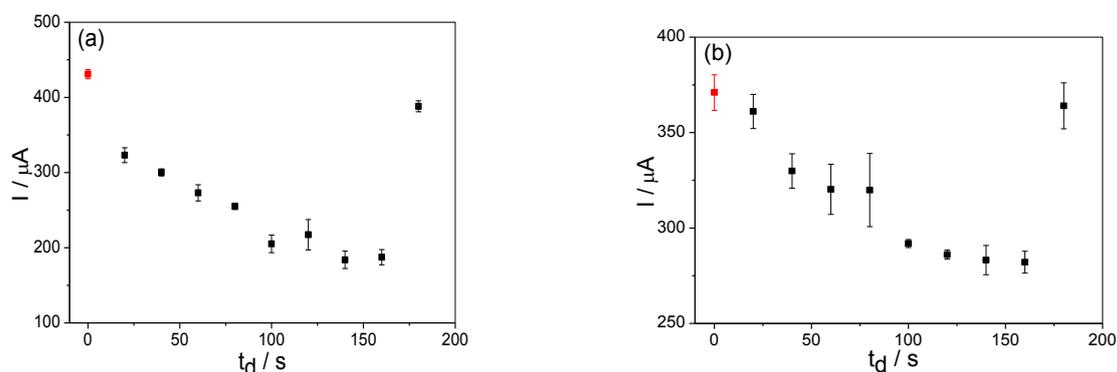


Figura 90. Gráficos do estudo da influência da aplicação do tempo de depósito, t_d , na resposta eletroquímica da análise por SWV, para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valor otimizado de $E_d = 0,6 \text{ V}$. (■) sem depósito.

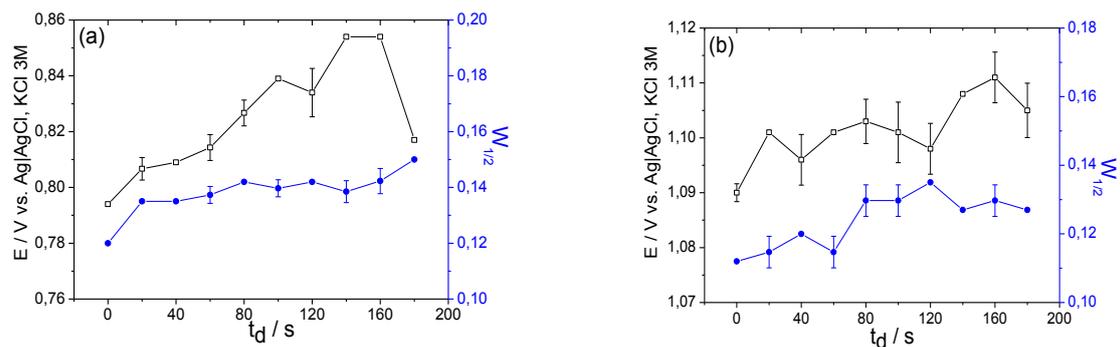


Figura 91. Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente t_d da técnica SWV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho CPE (75:25 / grafite:óleo mineral); valor otimizado de $E_d = 0,6$ V. $t_d = 0$ s = sem depósito.

ANEXO III

Estudo dos parâmetros da técnica voltamétrica DPV para análise de uma solução de PRO ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) e THB ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) em eletrólito de suporte KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando eletrodo de pasta de carbono modificado com nanotubos de paredes múltiplas (72,5 : 2,5 : 25 / grafite:MWCNT: óleo mineral).

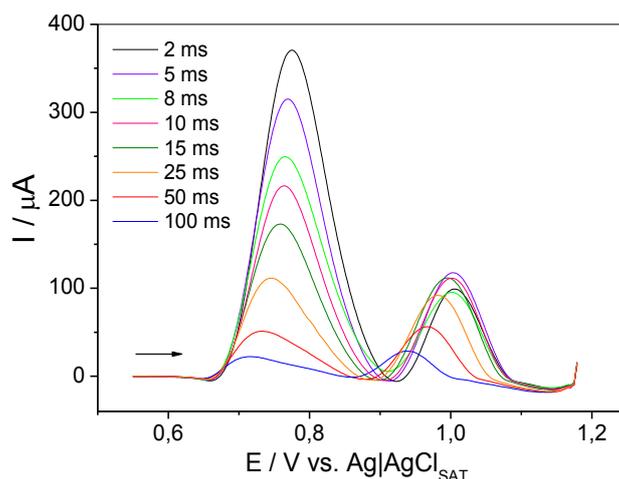


Figura 92. Voltamogramas referentes ao estudo da influência do tempo de pulso, t_p , da técnica DPV, na análise de uma solução de PRO ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) e THB ($1,00 \text{ mmol L}^{-1}$) em KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em MWCPE (72,5:2,5:25 / grafite:MWCNT:óleo mineral). Condições experimentais: valores arbitrários de $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e $A_p = 100 \text{ mV}$.

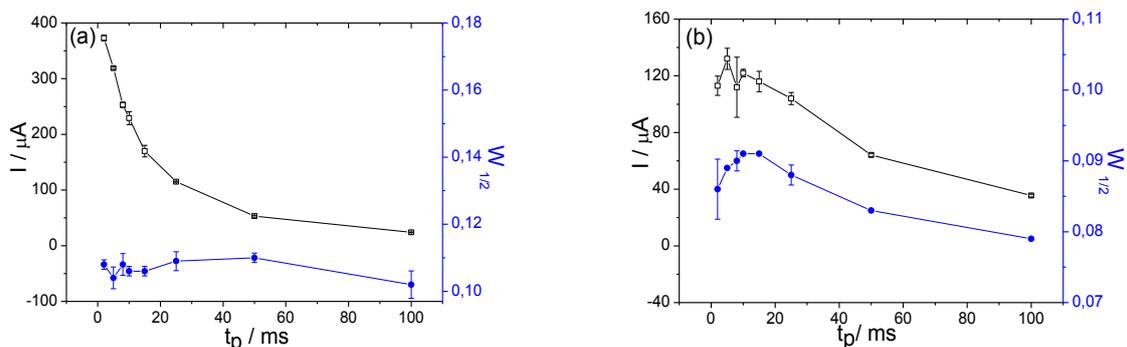


Figura 93. Gráficos das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente t_p da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$; eletrodo de trabalho em MWCPE (72,5:2,5:25 / grafite:MWCNT:óleo mineral); valores arbitrários de $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e $A_p = 100 \text{ mV}$.

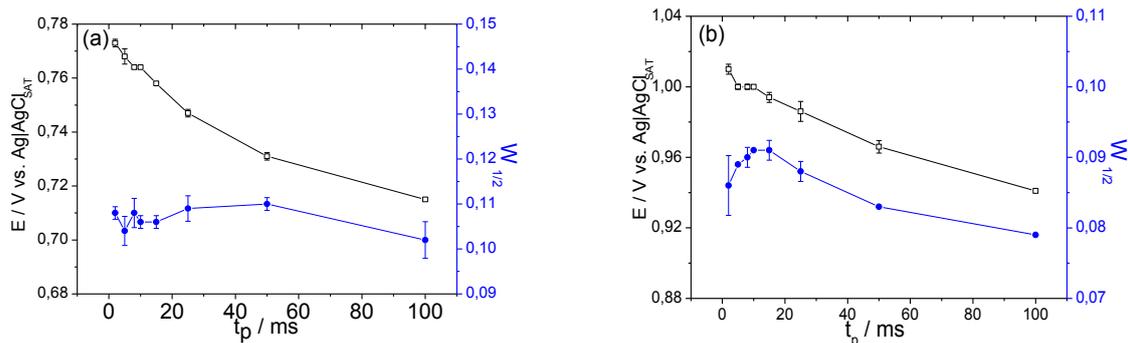


Figura 94. Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente t_p da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho em MWCPE (72,5:2,5:25 / grafite:MWCNT:óleo mineral); valores arbitrários de $v = 10\text{mV s}^{-1}$ e $A_p = 100\text{mV}$.

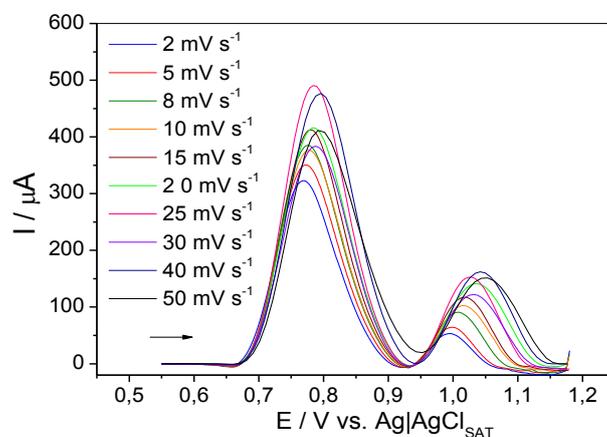


Figura 95. Voltamogramas referentes ao estudo da influência da velocidade de varredura, v , da técnica DPV, na análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e TBH (1,00 mmol L⁻¹) em KOH 0,10 mol L⁻¹ em MWCPE (72,5:2,5:25 / grafite:MWCNT:óleo mineral). Condições experimentais: valor ótimo de $t_p = 2$ ms e valor arbitrário de $A_p = 100\text{mV}$.

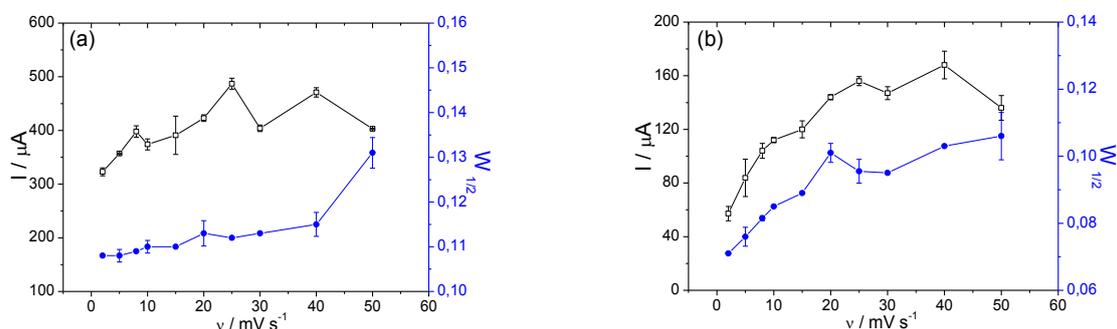


Figura 96. Gráficos das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente velocidade de varredura, v , da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho em MWCPE (72,5:2,5:25 / grafite:MWCNT:óleo mineral); valor ótimo de $t_p = 2$ ms e valor arbitrário de $A_p = 100\text{mV}$.

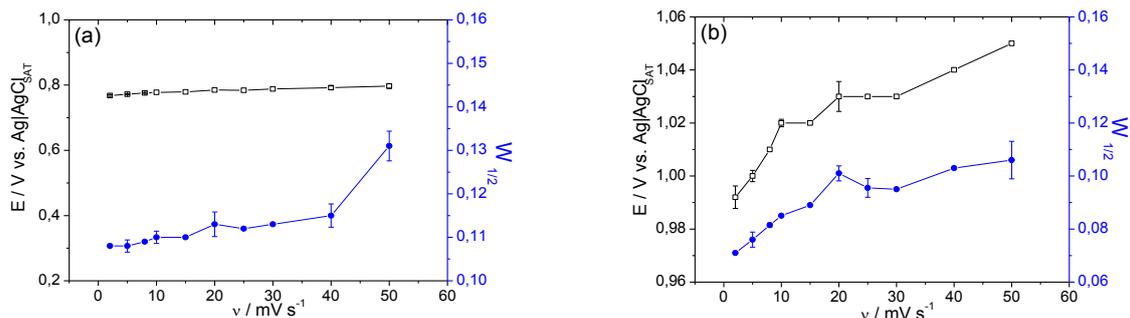


Figura 97. Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente velocidade de varredura, ν , da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho em MWCPE (72,5:2,5:25 / grafite:MWCNT:óleo mineral); valor ótimo de $t_p = 2$ ms e valor arbitrário de $A_p = 100$ mV.

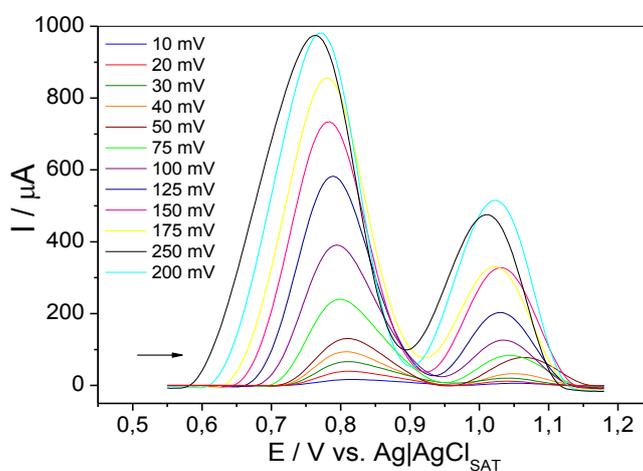


Figura 98. Voltamogramas referentes ao estudo da influência da amplitude de pulso, A_p , da técnica DPV, na análise de uma solução de PRO (1,00 mmol L⁻¹) e TBH (1,00 mmol L⁻¹) em KOH 0,10 mol L⁻¹ em MWCPE (72,5:2,5:25 / grafite:MWCNT:óleo mineral). Condições experimentais: valores ótimos de $t_p = 2$ ms e $\nu = 25$ mV s⁻¹.

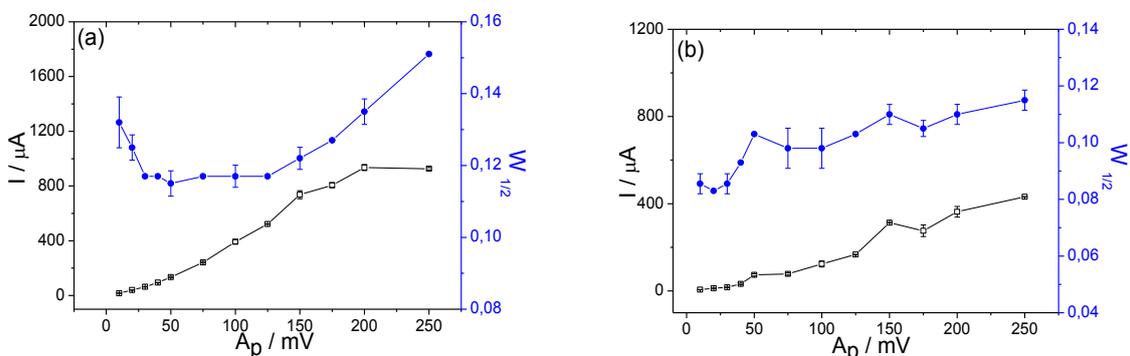


Figura 99. Gráficos das variáveis dependentes I_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente amplitude de pulso, A_p , da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho em MWCPE (72,5:2,5:25 / grafite:MWCNT:óleo mineral); valores ótimos de $t_p = 2$ ms e $\nu = 25$ mV s⁻¹.

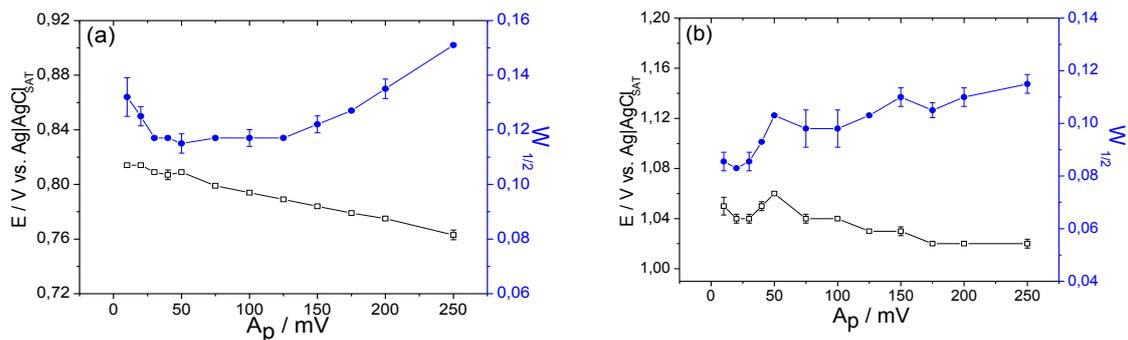


Figura 100. Gráficos das variáveis dependentes E_p e $W_{1/2}$ versus a variável independente amplitude de pulso, A_p , da técnica DPV para (a) PRO e (b) THB. Condições experimentais: eletrólito de suporte KOH 0,10 mol L⁻¹; eletrodo de trabalho em MWCPE (72,5:2,5:25 / grafite:MWCNT:óleo mineral); valores ótimos de $t_p = 2 \text{ ms}$ e $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$.