

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA – ICET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA PARA RECURSOS AMAZÔNICOS – PGCTRA

ELETRODO DE CARBONO VÍTREO APLICADO NA
DETERMINAÇÃO DE FUNGICIDA OXICLORETO DE COBRE
UTILIZADO POR AGRICULTORES DA VILA DO ENGENHO – AM

FÊNIX RAFAIELA FERNANDES DE SOUZA

ITACOATIARA - AM

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA – ICET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA PARA RECURSOS AMAZÔNICOS – PGCTRA

FÊNIX RAFAIELA FERNANDES DE SOUZA

ELETRODO DE CARBONO VÍTREO APLICADO NA
DETERMINAÇÃO DE FUNGICIDA OXICLORETO DE COBRE
UTILIZADO POR AGRICULTORES DA VILA DO ENGENHO – AM

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos do Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia como requisito para obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos pela Universidade Federal do Amazonas.

Orientador (a): Prof. Dra. Fabiana Maria Monteiro Paschoal.

ITACOATIARA - AM

2016

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

S729e Souza, Fênix Rafaiela Fernandes de
Eletrodo de carbono vítreo aplicado na determinação de fungicida oxicloreto de cobre utilizado por agricultores da Vila do Engenho - AM / Fênix Rafaiela Fernandes de Souza. 2016
68 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Fabiana Maria Monteiro Paschoal
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos) - Universidade Federal do Amazonas.

1. estudo eletroquímico. 2. oxicloreto de cobre. 3. eletrodo de carbono vítreo. 4. voltametria cíclica. I. Paschoal, Fabiana Maria Monteiro II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

FÊNIX RAFAIELA FERNANDES DE SOUZA

ELETRODO DE CARBONO VÍTREO APLICADO NA
DETERMINAÇÃO DE FUNGICIDA OXICLORETO DE COBRE
UTILIZADO POR AGRICULTORES DA VILA DO ENGENHO – AM

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos do Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia como requisito para obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos pela Universidade Federal do Amazonas.

Aprovado em 27 de Julho de 2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr^a. Fabiana Maria M. Paschoal
Universidade Federal do Amazonas – UFAM

Prof^a Dr^a. Márcia Cristina Bisinoti
Universidade Estadual Paulista – UNESP

Prof^a Dr. Valdomiro Lacerda Martins
Universidade Federal do Amazonas – UFAM

Dedico esse trabalho,

*À minha mãe Clarice Ribeiro Fernandes,
mulher sábia e de valor inestimável por quem
tenho grande admiração.*

*“Ela só lhe faz bem, e não mal, todos os dias
da sua vida” (Provérbios 31:12).*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por Seu infinito Amor, proteção, cuidado e socorro às minhas necessidades sem eu merecer! Cada gesto dEle para comigo, inclusive, Seu aparente “silêncio” também são respostas as minhas angústias, afinal Ele soube, sabe e sempre saberá o que é melhor para mim.

A professora Dra. Fabiana Maria Monteiro Paschoal pela orientação.

Aos parceiros de laboratório Ana Gracy e João Neto por toda ajuda e motivação no decorrer dessa pesquisa.

Ao parceiro de coletas de amostras na Vila do Engenho (zona rural de Itacoatiara – AM) Douglas Galvão da Rocha que deu suporte as visitas e ainda, intermediou o contato com os moradores da região.

Aos moradores e agricultores desse vilarejo por contribuírem com os propósitos da pesquisa, por nos receberem de forma atenciosa, pela sua alegria, dedicação de tempo e saberes compartilhados que foram de grande contribuição para a realização deste trabalho.

Aos membros da banca, prof. Dr^a. Márcia Cristina Bisinoti e prof. Dr. Valdomiro Lacerda Martins por aceitarem avaliar este trabalho.

A FAPEAM, pela bolsa concedida (Resolução n.º 007/2014, Decisão n.º 032/2014)

*Nada temos a temer quanto ao futuro, a menos que nos esqueçamos como Deus
tem nos conduzido no passado.*

– Ellen G. White

RESUMO

Palavras-chave: Estudo eletroquímico, Oxiclureto de cobre, eletrodo de carbono vítreo, voltametria cíclica.

Este trabalho apresenta o estudo eletroquímico do processo de oxirredução do fungicida Oxiclureto de cobre utilizado em cultivos da Vila do Engenho em Itacoatiara – AM. O estudo busca quantificar esse fungicida em formulação padrão e comercial utilizando a técnica de voltametria cíclica sobre a superfície eletródica do eletrodo de carbono vítreo em tampão Britton-Robinson como eletrólito suporte. As análises foram realizadas variando o pH do eletrólito entre 2 e 12; estudando janelas de potencial entre -1,0 a +1,0 V e -0,6 a +0,8 V; a velocidade de varredura nos intervalos de 5 a 500 mV/s e verificando os limites de detecção e quantificação. A metodologia desenvolvida foi aplicada em amostras de frutos e verduras cultivadas com o uso desse agrotóxico. Os resultados mostraram viabilidade da técnica no estudo do Oxiclureto de cobre e boa repetitividade. Nas amostras coletadas não foram encontrados traços desse fungicida sugerindo-se que sua possível presença estivesse em concentrações abaixo do limite de detecção da técnica.

ABSTRACT

Keywords: Electrochemical study, copper oxychloride, glassy carbon electrode, cyclic voltammetry.

This work presents the study of electrochemical redox process fungicide copper oxychloride used in crops of Mill Village in Itacoatiara - AM. The study seeks to quantify this fungicide in standard formulation and commercial using cyclic voltammetry technique on the electrode surface of the glassy carbon electrode in Britton-Robinson buffer as supporting electrolyte. The analyzes were performed by varying the pH of the electrolyte between 2 and 12; windows studying potential between -1,0 and -0,6 V to +1.0 V to +0,8 V; Scan speed in between 5-500 mV / s and checking the limits of detection and quantification. The methodology was applied to samples of fruits and vegetables grown with the use of this pesticide. The results showed technical feasibility copper oxychloride study and good repeatability. The samples were not found traces of this fungicide suggesting that his presence was possible at concentrations below the limit of detection technique.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural do fungicida Oxicloreto de Cobre.....	14
Figura 2: Típica célula eletrolítica.....	18
Figura 3: Sinal de excitação e voltamograma obtido em um experimento eletroanalítico.....	19
Figura 4: Voltamograma cíclico para uma solução de $K_3Fe(CN)_6$	21
Figura 5: Voltamogramas cíclicos representativos. (a) Processo reversível. (b) Processo irreversível. (c) Processo quase-reversível.....	22
Figura 7: Potenciostato acoplado ao computador com software Nova 1.10.....	28
Figura 8: (A) Eletrodo de Referência (Ag/AgCl); (B) Contra-eletrodo (fio de Platina); (C) célula eletroquímica; (D) Eletrodo de trabalho (carbono vítreo) e (E) célula eletroquímica equipada.....	28
Figura 9: Voltamograma cíclico para o eletrodo de carbono vítreo em Tampão Britton Robinson (0,04 mol/L).....	33
Figura 10: Voltamograma Cíclico obtido para o fungicida Oxicloreto de Cobre (1×10^{-4} mol/L) em tampão Britton-Robson no pH 2 e na velocidade de varredura de 80 mV/s.....	35
Figura 11: Voltamograma Cíclico obtido para o fungicida Oxicloreto de Cobre (1×10^{-4} mol/L) em tampão Britton-Robson no pH 2 e na velocidade de varredura de 80 mV/s e com N_2 borbulhado por 10 minutos.....	35
Figura 12: Voltamogramas Cíclicos para o Sulfato de Cobre (5×10^{-4} mol/L) e para o Oxicloreto de Cobre (5×10^{-4} mol/L) em tampão Britton-Robson no pH 2 e na velocidade de varredura de 80 mV/s e com N_2 borbulhado por 10 minutos.....	37
Figura 13: Voltamogramas Cíclicos obtidos para o fungicida Oxicloreto de Cobre em tampão Britton-Robson no pH 2, em diferentes concentrações (1×10^{-4} a 1×10^{-3} mol/L) sobre eletrodo de carbono vítreo na velocidade de varredura de 80 mV/s.....	38
Figura 14: Dependência dos picos de corrente anódica e catódica em função da concentração de Oxicloreto de cobre para os picos I, II e III.....	38
Figura 15a: Voltamogramas Cíclicos obtidos para o fungicida Oxicloreto de Cobre em tampão Britton-Robson no pH 2, em diferentes concentrações (1×10^{-4} a 1×10^{-3} mol/L) sobre eletrodo de carbono vítreo na velocidade de varredura de 80 mV/s.....	39
Figura 15b: Voltamogramas Cíclicos obtidos para o fungicida Oxicloreto de Cobre em tampão Britton-Robson no pH 4, em diferentes concentrações (1×10^{-4} a 1×10^{-3} mol/L) sobre eletrodo de carbono vítreo na velocidade de varredura de 80 mV/s.....	40

Figura 15c: Voltamogramas Cíclicos obtidos para o fungicida Oxicloreto de Cobre em tampão Britton-Robson no pH 6, em diferentes concentrações (1×10^{-4} a 1×10^{-3} mol/L) sobre eletrodo de carbono vítreo na velocidade de varredura de 80 mV/s.....	40
Figura 15d: Voltamogramas Cíclicos obtidos para o fungicida Oxicloreto de Cobre em tampão Britton-Robson no pH 8, em diferentes concentrações (1×10^{-4} a 1×10^{-3} mol/L) sobre eletrodo de carbono vítreo na velocidade de varredura de 80 mV/s.....	41
Figura 15e: Voltamogramas Cíclicos obtidos para o fungicida Oxicloreto de Cobre em tampão Britton-Robson no pH 10, em diferentes concentrações (1×10^{-4} a 1×10^{-3} mol/L) sobre eletrodo de carbono vítreo na velocidade de varredura de 80 mV/s.....	42
Figura 15f: Voltamogramas Cíclicos obtidos para o fungicida Oxicloreto de Cobre em tampão Britton-Robson no pH 12, em diferentes concentrações (1×10^{-4} a 1×10^{-3} mol/L) sobre eletrodo de carbono vítreo na velocidade de varredura de 80 mV/s.....	44
Figura 16: Efeito do pH na célula eletrolítica com formação de precipitado nos pH alcalinos.	
Figura 17: Dependência dos picos de corrente anódica para o pico I em função das faixas de pH 2 e 4, e da concentração de fungicida presente na célula.....	43
Figura 18: Dependência dos picos de corrente catódica para o pico II em função das faixas de pH 2 e 4, e da concentração de fungicida presente na célula.....	44
Figura 19: Dependência dos picos de corrente catódica para o pico III em função das faixas de pH 2 e 4, e da concentração de fungicida presente na célula.....	44
Figura 20a: Voltamogramas cíclicos da solução de oxicloreto de cobre na concentração de 7×10^{-4} mol/L nas faixas de 2,0 e pH 4,0 sobre eletrodo de carbono vítreo na velocidade de varredura de 80 mV/s.....	45
Figura 20b: Voltamogramas cíclicos da solução de oxicloreto de cobre na concentração de 8×10^{-4} mol/L nas faixas de 2,0 e pH 4,0 sobre eletrodo de carbono vítreo na velocidade de varredura de 80 mV/s.....	45
Figura 20c: Voltamogramas cíclicos da solução de oxicloreto de cobre na concentração de 9×10^{-4} mol/L nas faixas de 2,0 e pH 4,0 sobre eletrodo de carbono vítreo na velocidade de varredura de 80 mV/s.....	46
Figura 20d: Voltamogramas cíclicos da solução de oxicloreto de cobre na concentração de 1×10^{-3} mol/L nas faixas de 2,0 e pH 4,0 sobre eletrodo de carbono vítreo na velocidade de varredura de 80 mV/s.....	46
Figura 21: Voltamogramas Cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura entre 5 e 500mV/s sobre eletrodo de carbono vítreo em tampão B-R ajustado para o pH 2.....	47

Figura 22: Linearidade da corrente de pico anódico e catódico em função de diferentes velocidades de varredura (5 a 500 mV/s).....	48
Figura 23: Regressão linear da corrente de pico catódico em função de diferentes velocidades de varredura (5 a 500 mV/s).....	49
Figura 24: Voltamogramas cíclicos para amostras de frutos e leguminosas a fim de verificar a presença do Oxicloreto de cobre utilizando tampão B-R ajustado em pH 2, velocidade de varredura de 80 mV/s e janela de potencial de -0,6 a +0,8V.....	50
Figura 25: Curva analítica para estudo da sensibilidade da voltametria cíclica.....	51
Figura 26: Estudo de melhor frequência para a voltametria de onda quadrada na determinação do fungicida Oxicloreto de cobre.....	52
Figura 27: Estudo de melhor amplitude para a voltametria de onda quadrada aplicada na determinação do fungicida Oxicloreto de cobre.....	52
Figura 28: Curva analítica para estudo da sensibilidade da onda quadrada na determinação do Oxicloreto de cobre.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Testes de diagnósticos em VC para processos reversíveis, irreversíveis e quase-reversíveis.....	24
Tabela 2: Valores de potenciais e correntes de picos obtidos para os picos I, II e III presentes no voltamograma do Oxidocloreto de Cobre (1×10^{-3} mol/L) em diferentes velocidades de varredura, na faixa de -0,6 a +0,8 V.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

A: Área do eletrodo (cm^2)

Ag: Prata

AgCl: Cloreto de Prata

B-R: Tampão Britton Robinson

Ca: Cálcio

$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NaO}_7\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$: Corante Vermelho de alizarina S

$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$: Fórmula estrutural do Oxiclreto de Cobre

CE: Contra Eletrodo

C_0 : Concentração da espécie em solução (mol cm^{-3})

D_0 : Coeficiente de difusão (cm^2s^{-1})

$D^{1/2}$: Coeficiente de difusão (cm^2s^{-1})

E: Potencial

E_p : Potencial de pico

$E_{p/2}$: Potencial de meio pico

E_{pa} : Potencial de pico anódico

E_{pc} : Potencial de pico catódico

EQMs: Eletrodos Quimicamente Modificados

EPA: Proteção Ambiental dos Estados Unidos

ER: Eletrodo de Referência

H_2SO_4 : Ácido Sulfúrico

H_3BO_3 : Ácido Bórico

H_3COOH : Ácido Acético Glacial

H_3PO_4 : Ácido Fosfórico

$\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Cu}_4\text{O}_6$: Fórmula empírica do Oxiclreto de Cobre

i: Corrente

i_{pa} / i_{pc} : Razão entre a corrente de pico anódico e a corrente de pico catódico

i_{pa} : Corrente de pico anódico

i_{pc} : Corrente de pico catódico

$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$: Ferricianeto de Potássio

KCl: Cloreto de Potássio

LD: Limite de Detecção

mg: Miligrama

mV: Milivolt

n: Número de elétrons

NaOH: Hidróxido de sódio

N₂: Gás nitrogênio

P.A.: Para análise

ppb: Partes por bilhão

pH: Potencial hidrogeniônico

SWV: Square wave voltammetry

UNESP: Universidade Estadual Paulista

VAS: Corante vermelho de alizarina S

V: Volt

VC: Voltametria Cíclica

WE: Eletrodo de trabalho

v: Velocidade de varredura de potencial

α : Coeficiente de transferência

μ L: MicroLitro

ΔE_p : Diferença entre os potenciais dos picos anódico e catódico

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	11
1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Agrotóxicos no contexto geral	12
1.2 Agrotóxicos a base de cobre	13
1.2.3 Oxicloreto de Cobre	14
1.3 Métodos de determinação de agrotóxicos	15
1.3.1 Métodos de determinação de Oxicloreto de Cobre	16
1.4 Técnicas eletroanalíticas – Algumas Considerações	17
1.4.1 Potenciostato	17
1.4.2 Célula Eletroquímica, Solução Eletrolítica e eletrodos	18
1.4.3 Voltametria Cíclica	20
1.4.4 Voltametria de Onda Quadrada	25
1.5 Objetivos	26
1.5.1 Objetivo Geral	26
1.5.2 Objetivos específicos	26
CAPÍTULO 2	27
2 METODOLOGIA	28
2.1 Instrumentação	28
2.2 Reagentes e Soluções	29
2.2.1 Solução do Eletrólito Suporte	29
2.2.2 Solução utilizada para ajuste de pH do tampão B-R	29
2.2.3 Solução utilizada na limpeza do eletrodo de trabalho	29
2.2.4 Solução de Oxicloreto de cobre P.A.	30
2.2.5 Solução de Oxicloreto de cobre comercial (Cuprocarb 350®)	30
2.2.6 Gás Nitrogênio	30
2.3 Limpeza do eletrodo de trabalho	30
2.4 Medidas Eletroquímicas	30
2.4.3 Coleta e tratamento das amostras de frutos e verduras	31
CAPÍTULO 3	32
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
3.1 Janela de potencial do eletrodo de carbono vítreo	33
3.2 Comportamento voltamétrico do fungicida Oxicloreto de Cobre $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	34
3.3 Estudo da concentração do fungicida Oxicloreto de Cobre $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	37
3.4 Influência do pH na oxirredução do Oxicloreto de cobre $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	39

3.4.1 Estudo do fungicida Oxicloreto de Cobre $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ em pH 2 e pH 4	43
3.5 Efeito da Velocidade de Varredura	46
3.6 Aplicação da voltametria cíclica na determinação do fungicida Oxicloreto de cobre $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	49
3.7 Uso da voltametria de onda quadrada para aplicação no estudo do fungicida	51
CAPÍTULO 4.....	54
4 CONCLUSÃO.....	55
CAPÍTULO 5.....	56
5 REFERÊNCIAS	57

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO e OBJETIVOS

1 INTRODUÇÃO

1.1 Agrotóxicos no contexto geral

Os agrotóxicos são importantes agentes na erradicação de doenças endêmicas transmitidas por insetos; na proteção de florestas, plantações, fibras e na obtenção de altos índices de produtividade na agricultura (BLAIR et al., 2015; ECOBICHON, 2001; LONDRES, 2011).

Suas moléculas variadas lhes permitem apresentar distintas propriedades e diferentes graus de persistência ambiental, mobilidade, potencial tóxico, carcinogênico, mutagênico e teratogênico (CELLA, 2009).

O transporte e a dinâmica destes compostos, após aplicação, é muitas vezes difícil de determinar, pois esses insumos atravessam continentes chegando a lugares onde não foram aplicados e ainda, dependendo de suas características físico-químicas, permanecendo nestes ambientes por variados períodos de tempo (BERTI et al, 2009; CABRERA et al, 2008).

No que diz respeito ao seu surgimento, alguns autores (LONDRES, 2011; LEITE; TORRES, 2008) relatam que esses produtos já existiam no período das grandes guerras mundiais, onde eram utilizados como venenos e armas químicas durante os combates que ocorriam na época. Nesse contexto, o Manual de Vigilância da Saúde de populações expostas a agrotóxicos (1996) relata que durante esse período houve um grande consumo desses produtos, aumentando significativamente sua produção, que girava em torno de 2 milhões de toneladas ao ano.

Passado esse período, as indústrias que produziam esses pesticidas não tinham mais onde inserir seus produtos, e então buscaram um novo mercado que pudesse consumir sua produção. Esse novo mercado foi encontrado na agricultura. A partir daí diversas políticas foram implantadas no mundo todo com a intenção de ampliar e assegurar cada vez mais este negócio (LONDRES, 2011).

Esta ação fez com que fosse estabelecido um padrão agrícola, no período pós Segunda Guerra Mundial, que teve como base tecnológica o uso de agrotóxicos, a mecanização do campo, cultivares de alto potencial de rendimento e técnicas de irrigação buscando à elevação dos índices de produtividade (LONDRES, 2011).

Com isso, a utilização de agrotóxicos como forma de subsídio na agricultura fez com que houvesse uma modificação radical na forma de produzir (SOUZA et al, 2011).

Contudo, se por um lado, houve aumento significativo da produtividade agrícola, por outro, a agricultura passou a ser altamente dependente desses insumos químicos (SOUZA et al, 2011) já que o grau de eficiência dos agrotóxicos tende a diminuir conforme se aumenta o número de aplicações (LEITE; TORRES, 2008).

De acordo com Berti et al (2009) e Prestes et al (2009) o uso dos agrotóxicos apresentam dois paralelos: de um lado benefícios que estes trouxeram, aumentando a produção agrícola, de outro, os desequilíbrios econômicos, sociais e ambientais, com a contaminação do solo, água e alimentos. E isso, é percebido também em agrotóxicos a base de substâncias benéficas à biota, como é o caso daqueles produzidos a base de cobre.

1.2 Agrotóxicos a base de cobre

Os agrotóxicos a base de cobre representam preocupações a saúde do homem e ao ambiente por contribuírem para a poluição de fontes aquíferas (KIAUNE; SINGHASEMANON, 2011; HASSE, 1998).

Estudos mostram que estes compostos tem a tendência de afetar uma variedade de organismos e conduzir muitos efeitos negativos ao ecossistema (BOOK; NETO 2000; JANCULA; MARŠÁLEK, 2011; OLIVEIRA-FILHO et al., 2004). No homem, o acúmulo deste metal em quantidades elevadas causa a inatividade de enzimas com grupos S-H gerando distúrbios do metabolismo e dando origem a enfermidades como a doença de Wilson chegando a causar até a morte (HASSE, 1998; SARGENTELLI et al, 1996).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 2009) diz que o cobre elementar, componente de interesse toxicológico em diversos agrotóxico com ação fungicida, tem uma elevada afinidade de adsorção com o solo, o sedimento e a matéria orgânica, sendo altamente reativo especialmente em ambientes aquáticos.

Estes fungicidas, além de trazerem malefícios diretos ao meio ambiente acarretam irritações severas e intoxicações agudas a saúde do homem principalmente quando as espécies de cobre ativas neles são advindas de compostos de classe toxicológica III (Extremamente tóxicos) como é o caso do sulfato de cobre penta-hidratado, do óxido cuproso, do cloreto de cobre e do 8-quinolinolato de cobre que são ingredientes ativos do fungicida Oxicleto de cobre (KIAUNE; SINGHASEMANON, 2011; ANVISA, 2015; EPA, 2009).

1.2.3 Oxicloreto de Cobre

O Oxicloreto de cobre (**Figura 1**) é um fungicida cúprico que também é utilizado como acaricida, algicida e bactericida conhecido quimicamente por dicopper chloride trihydroxide (ANVISA, 2015; THIER; KIRCHHOFF, 1985).

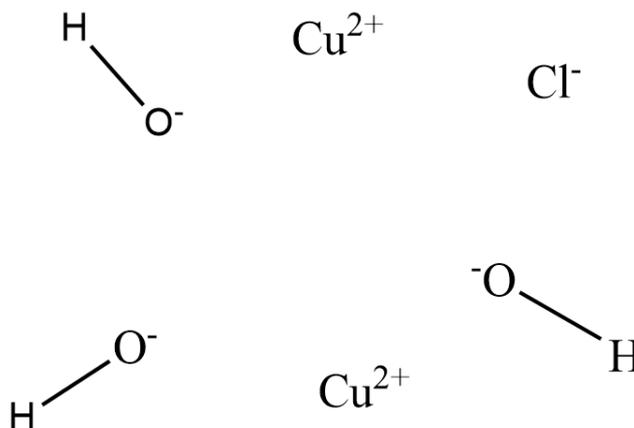


Figura 1: Fórmula estrutural do fungicida Oxicloreto de Cobre.

Fonte: SOUZA, 2016 adaptado de PPDB: Pesticide Properties DataBase (Estado general: *diagrama de la estructura dicopper (II) chloride trihydroxide*). Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/Reports/177.htm#none>. Acessado em julho de 2016.

É um composto inorgânico pertencente à classe toxicológica III da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA; é medianamente perigoso ao meio ambiente e possui fórmula empírica: $\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Cu}_4\text{O}_6$ e fórmula estrutural: $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (ANVISA, 2015; THIER; KIRCHHOFF, 1985; JANCULA; MARŠÁLEK, 2011; BOOK; NETO 2000)

Ele pode ser encontrado pelos nomes Cloreto básico de Cobre, Cloreto cúprico básico ou Oxicloreto cúprico básico e seu uso é recomendado para o controle de antracnose, requeima, ferrugem, míldio e outras doenças das culturas de algodão, batata, café, cana, citrus, feijão e tomate (ANVISA, 2015; BOOK; NETO 2000).

Quanto aos estudos envolvendo este fungicida, a literatura apresenta diversos trabalhos envolvendo finalidades distintas. Aqui são citados algumas dessas pesquisas:

- Ferreira e Minami (2000) estudaram a eficácia do Oxicloreto de cobre na qualidade da cebola aplicando-o nos bulbos e verificando ao término do experimento que este fungicida aumentou significativamente a resistência da casca dos bulbos, reduziu a perda de peso e incrementou a coloração dos mesmos, para todas as cultivares; no período de pré-colheita.

- Laviola et al., (2007) estudaram a dinâmica de alguns nutrientes (Ca e Mg) em três espécies de café utilizando o Oxicloreto de cobre como fertilizante para suprir a necessidade de micronutrientes deste fruto durante o experimento.
- Zavatti; Abakerli (1999) buscaram quantificá-lo em tomates utilizando o método de análise de *Steinwandter*, mas não encontraram nenhuma contaminação por este agrotóxico.
- Book e Neto estudaram, respectivamente, nos anos de 2000 e 2005 a toxicidade desse agrotóxico para duas variedades de peixes (*Tilápia Vermelha (oreochromis SP.)* e *Poecilia reticulata*). Em ambos os trabalhos foram observados acúmulo de cobre nas espécies por testes de bioacumulação, mas o metal foi eliminado pelos peixes expostos a concentrações menores (0,02 mg/L e 0,0006 mg/L).

Estes últimos dois exemplos mostraram o interesse dos autores em verificar a persistência do íon Cu^{2+} em frutos e em organismos aquáticos advindo do Oxicloreto de cobre utilizando metodologias diferentes.

Tal interesse mostra a preocupação do meio científico por esses produtos no ambiente em que são aplicados e/ou podem atingir após sua aplicação e ainda um questionamento sobre que metodologias utilizar, pois as diferentes propriedades físico-químicas que os agrotóxicos apresentam acabam tornando as análises complexas (DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 2000; CALDAS et al, 2011).

1.3 Métodos de determinação de agrotóxicos

A análise de resíduos de agrotóxicos, nas mais diferentes e matrizes, é tradicionalmente feita utilizando-se técnicas cromatográficas, que são de grande importância na análise química devido sua facilidade para efetuar separações, identificar e quantificar as espécies presentes na amostra (GALLI et al, 2006).

Além da utilização dessas técnicas Souza et al (2003) e (2004) apontaram o uso das técnicas voltamétricas de análise que de modo similar à cromatografia permitem a

determinação de uma variedade destes compostos em diversos meios e com limites de detecção comparados à esta metodologia.

As técnicas voltamétricas são técnicas rápidas; de curto tempo de realização; sensíveis; apresentam possibilidade de avaliação das espécies em estudo; possibilidade de realização de medidas sem a necessidade de etapas de pré-purificação ou de separações prévias; possibilidade de determinação da concentração de agrotóxicos diretamente na amostra, e a instrumentação, bem como, os materiais utilizados são de baixo custo quando comparados as técnicas cromatográficas (GARBELLINI et al, 2007; SOUSA et al, 2003).

A aplicação dessa técnica na determinação e quantificação de agrotóxicos tem crescido. Com ela já foram detectados e quantificados agrotóxicos como o Picloram em águas poluídas coletadas em riachos de São Carlos com Limite de Detecção (LD) entre 11 e 39 ppb; os Diclorvos em águas de córregos da região de São Carlos com LD entre 2,2 e 6, 6 ppb; e, o 4-Clorofenol em águas coletadas em diferentes pontos de São Carlos com LD variando entre 16,2; 17,0 e 21,5 ppb (SOUZA et al, 2004).

Além disso, para efeito de desenvolvimento de metodologias para a determinação destes compostos foram detectados e quantificados a Ametrina com LD = 4,3 ppb; a Atrazina com LD = 3,7 ppb; o Carbendazim com LD = $9,0 \times 10^{-9}$ mol/L; o Diquat (LD = $4,63 \times 10^{-7}$ mol/L); o Paraquat (LD = $9,60 \times 10^{-7}$ mol/L); o Pirimetanil (LD = $1,6 \times 10^{-8}$ mol/L) e a Simazina (LD = 7,5 pp) (GARBELLINI et al., 2007; LI; CHI, 2009; SILVA, 2011; YANG et al., 2015).

Para Galli et al (2006) a utilização das técnicas voltamétricas aplicada na determinação de agrotóxicos possibilita estudos de processos de degradação destes compostos e avaliação dos mecanismos de redução e/ou oxidação eletroquímica, permitindo assim verificar a formação de produtos intermediários tóxicos, ao homem e ao ambiente.

1.3.1 Métodos de determinação de Oxiclreto de Cobre

No fungicida Oxiclreto de cobre o que tem se monitorado são os íons Cu^{2+} presente na molécula desse composto (BOOK; NETO 2000; BOOK; NETO 2005; ZAVATTI; ABAKERLI, 1999). O monitoramento destes íons, de acordo com Hasse (1998), envolvem, em geral, o uso de medidas espectroscópicas ou eletroanalíticas, sendo os métodos eletroanalíticos muito mais vantajosos, principalmente em relação ao seu limite de detecção quando comparado com os métodos espectroscópicos.

Desta forma, recentemente, em estudos utilizando métodos eletroanalíticos Xing et al (2016) determinaram este metal utilizando eletrodos quimicamente modificados com íons de grafeno; Singh et al (2014) estudaram determinação de Cu^{2+} usando eletrodo de grafite com sensor seletivo de íons; Bandi et al (2014) determinaram Cu^{2+} em amostras de solo, água, plantas medicinais, vegetais e amostras de óleo comestível utilizando eletrodo de grafite quimicamente modificado com bases de Schiff ($\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{R}_3$) e, Shaikh et al (2011) fizeram estudo voltamétrico cíclico deste metal a fim de verificar seu comportamento redox em tampão Britton Robinson (B-R) como eletrólito suporte utilizando como eletrodo de trabalho o eletrodo de carbono vítreo.

1.4 Técnicas eletroanalíticas – Algumas Considerações

As técnicas eletroanalíticas são um conjunto de técnicas voltamétricas de análises que envolvem as medições de grandezas elétricas, como corrente, potencial e sua relação com os parâmetros químicos (SKOOG et al., 2009; WANG, 2000).

Estas técnicas possuem uma vasta gama de aplicações em áreas do conhecimento distintas tais como medicina, bioquímica, biologia molecular, química ambiental, química orgânica, química inorgânica, controle de qualidade industrial e análise biomédica (SOUZA et al, 2003; SKOOG et al., 2009; WANG, 2000).

Elas são utilizadas como ferramenta para estudos fundamentais de reações redox em vários meios, processos de adsorção em superfícies, mecanismos de transferências de elétrons em superfícies de eletrodos quimicamente modificados, permitindo assim a determinação de componentes eletroativos (SKOOG et al., 2009).

Dentre as técnicas eletroanalíticas estão as técnicas voltamétricas de análise que envolvem, tipicamente, o uso de um potenciostato, o uso de eletrodos (eletrodo de referência (ER), eletrodo de trabalho (WE) e o contra-eletrodo (CE)) e o uso de uma amostra de solução de contato (eletrólito suporte) que constituem a célula eletroquímica mostrados respectivamente nas **Figuras 2 e 3** (HARRIS, 2012; SKOOG et al., 2009; WANG, 2000).

1.4.1 Potenciostato

O **potenciostato** é um dispositivo ou instrumento eletrônico que controla o potencial aplicado de forma que o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de

referência seja mantido fixo em um determinado valor (SKOOG et al., 2009; HARRIS, 2012). O potenciostato utilizado na voltametria era, a princípio, um sistema simples e manual empregado no desenvolvimento de medidas voltamétricas de varredura linear.

Este sistema era composto por um voltímetro digital, um medidor de corrente e três eletrodos. O voltímetro digital impedia a passagem de corrente pelo circuito contendo o medidor e o eletrodo de referência e assim toda a corrente oriunda da fonte fluía entre o contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho (SKOOG et al, 2009).

O medidor de corrente registrava a corrente resultante em função do potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Nos pontos A e B desse sistema eram produzidos os sinais de excitação movendo-se o ponto C em uma velocidade constante. Neste ponto, que era constituído de uma bateira ligada a em uma serie com resistor variável R, eram registrados os voltamogramas (SKOOG et al, 2009).

1.4.2 Célula Eletroquímica, Solução Eletrolítica e eletrodos

A **célula eletroquímica** é um arranjo que consiste em dois ou três eletrodos em contato com uma solução denominada **solução eletrolítica** feita de um sal que neutra que não reage com o analito eletroativo ou com algum dos seus subprodutos na janela de potencial do eletrodo onde os estudos com o analito de interesse são realizados – **Figura 2** (SKOOG ET AL., 2009; AGOSTINHO; VILLAMIL, 2004).

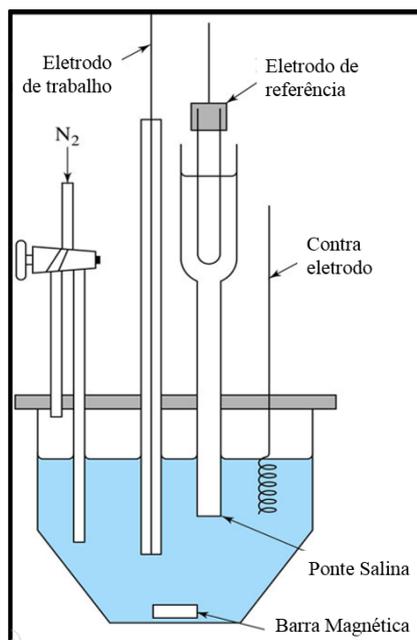


Figura 2: Típica célula eletrolítica.

Fonte: A autora, 2016 adaptado de SKOOG et al., 2009.

Nesta solução iônica os **eletrodos** de trabalho, de referência e o contra eletrodo são imersos e, por meio dela, haverá uma redução nos efeitos da migração do analito para a superfície do eletrodo e também uma diminuição da resistência da solução devido à sua alta concentração que é cem vezes maior que a da espécie eletroativa (SKOOG et al., 2009; AGOSTINHO; VILLAMIL, 2004).

O eletrodo de referência (RE) possui potencial constante, isto é, independente das propriedades da solução e permanece estável sob as condições do experimento; o contra-eletrodo (AE), frequentemente um fio de platina, faz fluir a corrente na célula eletroquímica e o eletrodo de trabalho (WE) responde ao analito (s) alvo, ou seja, é onde ocorre a reação e/ou processo redox de interesse da espécie estudada (HARRIS, 2012; SKOOG et al., 2009; WANG, 2000).

Quando o experimento se inicia é aplicado um potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência, variando o potencial a uma velocidade constante em função do tempo. O resultado desse experimento é um sinal analítico voltamétrico (**item a da Figura 4**) que corresponde a corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar e que se desenvolve em condições que estimulam a polarização do eletrodo de trabalho durante o processo de oxirredução da espécie estudada em uma célula eletroquímica (NASCIMENTO, 2013).

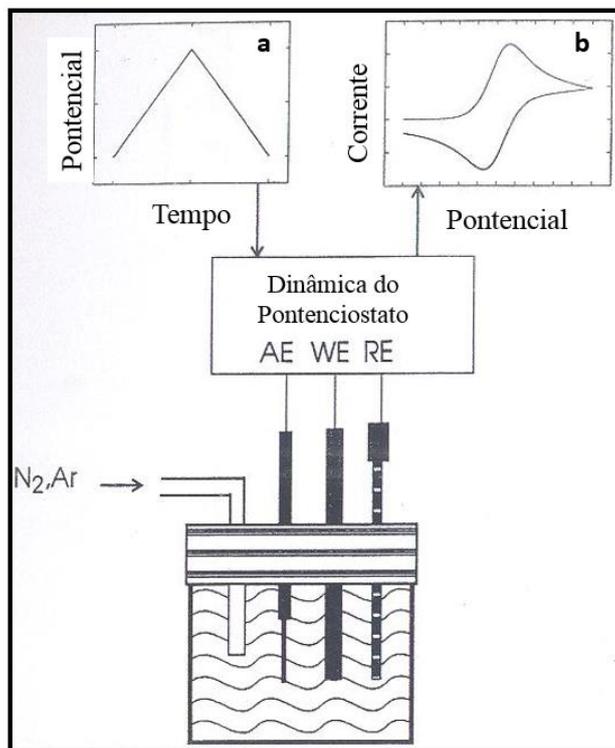


Figura 3: Sinal de excitação e voltamograma obtido em um experimento eletroanalítico.
Fonte: A autora, 2016 adaptado de JUNIOR, 1993.

Dessa forma, o potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente e o sinal analítico de excitação é expresso em um gráfico denominado voltamograma (**item b da Figura 4**) (SKOOG et al., 2009; NASCIMENTO, 2013).

Além disso, é importante falar da entrada de gás N₂ na célula eletroquímica, mostrada tanto na **Figura 3**, quanto na **Figura 4**. Essa entrada é chamada de purga que é por onde se faz o “borbulhamento” de um gás inerte de elevada pureza (normalmente o N₂) a fim de promover a remoção de oxigênio dissolvido tido como um interferente que produz ondas e/ou sinais que podem ser confundidos com um possível, segundo pico de redução da espécie estudada (SKOOG et al., 2009).

1.4.3 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é a técnica mais utilizada para a aquisição de informações qualitativas sobre as reações eletroquímicas sendo, frequentemente, o primeiro experimento realizado em um estudo eletroanalítico (WANG, 2000).

Essa técnica é relativamente simples e é capaz de fornecer informações sobre a dinâmica de processos redox, sobre a cinética das reações heterogêneas de transferência de elétrons, de reações químicas acopladas ou processos de adsorção (SKOOG et al, 2009; HARRIS, 2012; WANG, 2000).

Essa técnica versátil, combinada com a facilidade de medida de parâmetros de interesse, tornou-se largamente utilizada em química orgânica, química inorgânica e bioquímica, no estudo de processos de adsorção, de transferência de elétrons em elétrodos semicondutores e em muitos outros tipos de processos dependentes do potencial (SKOOG et al, 2009).

Na voltametria cíclica é feita a varredura de potencial em uma direção e com uma segunda varredura, em outra direção, se mede a corrente. A partir disso obtém-se uma resposta na forma de um sinal de excitação que é uma onda triangular como aquele mostrado no item a da **Figura 3** que é de onde se obtém um voltamograma cíclico como o da **Figura 4**.

Nesse voltamograma, a parte inicial começando em **A** exibe uma *onda catódica* que de **B** à **D** mostram um rápido aumento de corrente nessa região. Ao chegar no topo (ponto **D**) dessa onda catódica, a *corrente catódica* ao invés de estabilizar, diminui (do ponto **D** à **F**) à medida que o potencial aumenta. Essa diminuição ocorre porque o analito fica em menor quantidade nas proximidades da superfície do eletrodo, e a difusão da

solução original é muito lenta para repor o analito próximo do eletrodo (HARRIS, 2012; SKOOG et al., 2009).

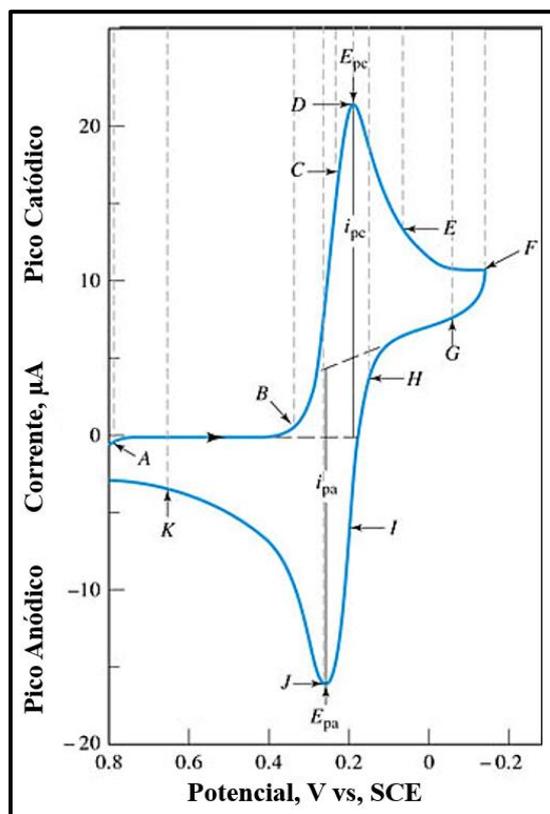


Figura 4: Voltamograma cíclico para uma solução de $K_3Fe(CN)_6$
Fonte: A autora, 2016 adaptado de SKOOG et al., 2009.

No instante do pico de potencial (ponto **F**) a corrente catódica diminui para um valor bem baixo e a direção da varredura é invertida. Então, o produto de redução próximo ao eletrodo é oxidado, dando origem a uma *onda anódica* e assim que o produto da redução se esgota, a *corrente anódica* diminui para o seu valor inicial e se torna anódica (ponto **K**) (HARRIS, 2012; SKOOG et al., 2009).

É importante lembrar que os parâmetros e as medidas importantes a serem observados neste e em qualquer outro voltamograma cíclico são o potencial de pico catódico, E_{pc} , o potencial de pico anódico, E_{pa} , a corrente de pico catódica, i_{pc} , e a corrente de pico anódica, i_{pa} mostrados na **Figura 5** (SKOOG et al., 2009).

Além disso, é cabível citar que os voltamogramas cíclicos podem ter três formatos diferentes, dependendo das taxas relativas de transferências de elétrons, transporte de massa e quaisquer reações que ocorram na superfície do eletrodo. Assim, tem-se voltamogramas reversíveis, irreversíveis ou quase-reversíveis conforme é mostrado na **Figura 5** (FRY, 1972).

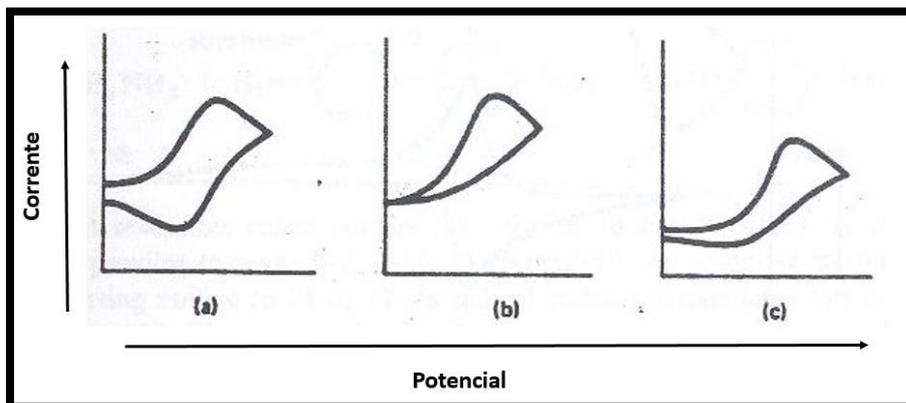


Figura 5: Voltamogramas cíclicos representativos. (a) Processo reversível. (b) Processo irreversível. (c) Processo quase-reversível.

Fonte: A autora, 2016 adaptado de FRY, 1972.

De acordo com Souza (2011) o tipo de voltamograma gerado depende do tipo de mecanismo redox que o composto estudado sofre na superfície eletrodo. No caso dos voltamogramas cíclicos reversíveis a velocidade da reação de transferência de carga é elevada e essa reação ocorre com velocidade suficientemente alta para estabelecer um equilíbrio dinâmico na interface do eletrodo (SOUZA, 2011).

Estes voltamogramas apresentam picos de corrente catódico e anódico aproximadamente iguais em valores absolutos, mas com sinais opostos (SKOOG et al., 2009). Para calcular a intensidade da corrente de pico (I_p) destes voltamogramas utiliza-se a equação de Randles-Sevcik demonstrada na **equação 1** (SOUZA, 2011; GREEF et al, 1985).

$$I_p = -(2,69 \times 10^5) n^{3/2} C_0^\infty A D^{1/2} v^{1/2} \quad \text{(equação 1)}$$

Onde: I_p é a intensidade de corrente de pico

$n^{3/2}$ é o número de elétrons envolvidos no processo

C_0^∞ é a concentração da espécie em solução (mol cm^{-3})

A é a área do eletrodo (cm^2)

$D^{1/2}$ é o coeficiente de difusão (cm^2s^{-1})

$v^{1/2}$ é a velocidade de varredura (Vs^{-1})

Assim, para sistemas considerados reversíveis, em uma determinada faixa de velocidade de varredura de potencial (v) devem ser observados os critérios de reversibilidade (SOUZA, 2011; GREEF et al, 1985):

1. A diferença entre os potenciais dos picos anódico e catódico ($\Delta E_p = E_p^A - E_p^C$) deve ser manter constante com o aumento da velocidade de varredura e o valor mais comumente adotado nos trabalhos científicos para ΔE_p , em um sistema reversível, corresponde a $59/n$ mV, sendo n o número de elétrons envolvidos.
2. O módulo das correntes de pico anódico e catódico devem ser iguais, independente da velocidade de varredura, isto é, $|I_p^A - I_p^C| = 1$.
3. A corrente de pico (I_p) varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, ou seja, $I_p \propto v^{1/2}$.
4. O potencial de pico (E_p) é independente da velocidade de varredura (v).

Para os voltamogramas cíclicos irreversíveis, a reação direta ou a inversa é tão lenta que pode ser considerada completamente desprezível (SKOOG et al., 2009), logo, as concentrações das espécies oxidadas e reduzidas nestes sistemas não serão mais funções apenas do potencial, de forma que esse não exhibe, portanto, um comportamento que segue a equação de Nernst (SOUZA, 2011).

Nessas condições, a equação que descreve a corrente de pico (**Equação 2**) é afetada pelo coeficiente de transferência (α) (SOUZA, 2011; GREEF et al, 1985):

$$I_p = (2,99 \times 10^5) n(\alpha n)^{1/2} A D_o^{1/2} C_o v^{1/2} \quad \text{(equação 2)}$$

Onde: I_p é a intensidade de corrente de pico

n é o nº de elétrons transferidos até o passo determinante da velocidade

α é o coeficiente de transferência

A é a área do eletrodo (cm^2)

D_o é o coeficiente de difusão (cm^2s^{-1})

C_o é a concentração da espécie em solução (mol cm^{-3})

v é a velocidade de varredura (Vs^{-1})

Nestes sistemas observa-se apenas um pico mal definido que tende a deslocar-se com o aumento da velocidade de varredura e que é afetado pelo o coeficiente de transferência catódica (α) e pela velocidade de transferência de carga (k_s) (SOUZA,

2011). Quanto aos critérios para se considerar um sistema irreversível, observa-se os seguintes (SOUZA, 2011; GREEF et al, 1985):

1. A ausência de pico (catódico) durante a varredura no sentido inverso como pode ser observado no voltamograma **b** da **Figura 6**.
2. Proporcionalidade entre a corrente de pico e a velocidade de varredura ($I_p^C \propto v^{1/2}$), observação esta, que está associada ao processo de adsorção de reagente na superfície do eletrodo.
3. O potencial de pico (E_p) varia com a velocidade de varredura. Este potencial, por um aumento de 10 vezes na velocidade varredura, será deslocado a $-30/\alpha_c n_\alpha \text{ mV}$ na direção catódica, sendo necessário existir uma relação linear entre o potencial de pico e o logaritmo da velocidade ($E_p \propto \log v$).
4. A expressão $|E_p - E_{p/2}| = (48/n\alpha)V$ é aplicável a esses sistemas. O α representa o coeficiente de transferência de carga e o $E_{p/2}$ o valor do potencial que é determinado à metade do valor da corrente de pico (I_p).

No que diz respeito aos voltamogramas cíclicos quase-reversíveis, estes ocorrem quando a reação envolvida acontece em uma determinada direção de modo muito mais lento que na outra direção (SKOOG et al., 2009). Nesses sistemas, a corrente é controlada tanto pela etapa de transferência de massa como pela etapa de transferência de carga e nesse caso a equação de Nernst é aproximadamente satisfeita (SOUZA, 2011).

A característica comum que os sistemas quase-reversíveis apresentam é o fato destes apresentarem a separação crescente entre E_{pa} e E_{pc} à medida que ocorre o aumento da velocidade de varredura, ou seja, o valor de ΔE_p varia com o aumento da velocidade (SOUZA, 2011; SKOOG et al., 2009). Um resumo sobre estes sistemas voltamétricos cíclicos é apresentado na **Tabela 1**:

Sistemas reversíveis	Sistemas irreversíveis	Sistemas quase-reversíveis
$ I_p^A - I_p^C = 1$	Ausência do pico reverso	$ I_p^A - I_p^C = 1; se \alpha = 1$
$I_p \propto v^{1/2}$	$I_p \propto v^{1/2}$	$I_p \propto v$

E_p independe de v	E_p depende de v	E_{pc} se desloca negativamente com o aumento de v
$\Delta E_p = 59/n \text{ mV}$	$ E_p - E_{p/2} = (48/n\alpha)V$	$\Delta E_p > 59/n \text{ mV}$

Tabela 1: Testes de diagnósticos em VC para processos reversíveis, irreversíveis e quase-reversíveis.

Fonte: SOUZA, 2011; GREEF et al, 1985.

1.4.4 Voltametria de Onda Quadrada

A voltametria de onda quadrada (“SWV – square wave voltammetry”) é uma técnica voltamétrica de pulso rápida e sensível com limites de detecção que podem ser comparados aos das técnicas cromatográficas e espectroscópicas (SOUZA et al., 2003). Nessa técnica o sinal de excitação, uma forma de onda, é proveniente da sobreposição da sequência de pulsos sobre o sinal na forma de escada (WANG, 2000; SOUZA et al., 2003; SOUZA et al., 2004; SKOOG et al., 2009).

A largura de cada degrau da escada e o período dos pulsos (τ) são idênticos; o potencial de cada degrau da escada ΔE_s é tipicamente de 10 mV e a grandeza do pulso $2E_{oq}$ geralmente é de 50 mV (SKOOG et al., 2009). A largura do pulso ($\tau/2$) é chamada t e a frequência de aplicação dos pulsos é chamada de f que é dada por ($1/t$) (SOUZA et al., 2003).

A velocidade efetiva é dada em função do incremento de varredura de potencial e a frequência de aplicação dos pulsos de potencial ($f\Delta E_s$); a corrente é medida ao final dos pulsos diretos e reversos e o sinal obtido, após derivação, é dado como uma intensidade da corrente resultante que apresenta excelente sensibilidade e alta rejeição a correntes capacitivas (SOUZA et al., 2003; SOUZA et al., 2004).

Entre as vantagens da SWV, em relação às outras técnicas voltamétricas, podem-se destacar: a ausência da interferência proveniente da corrente capacitiva; a sensibilidade analítica que possibilita a realização das análises em altas velocidades de varredura; a análise de componentes de corrente direta e reversa possibilita a obtenção de dados mecanísticos semelhantes àqueles obtidos por voltametria cíclica, porém com maior sensibilidade e ainda, a redução no ruído de fundo por meio de varreduras repetitivas (WANG, 2000; SOUZA et al., 2003; SOUZA et al., 2004).

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo Geral

Estudar o fungicida Oxicloreto de cobre sobre eletrodo de carbono vítreo utilizando a técnica de voltametria cíclica.

1.5.2 Objetivos específicos

- Fazer uma investigação eletroquímica do fungicida Oxicloreto de cobre sobre a superfície eletródica do carbono vítreo.
- Estabelecer condições experimentais e parâmetros instrumentais para desenvolvimento de método analítico para estudo do fungicida Oxicloreto de cobre utilizando a técnica de voltametria cíclica;
- Aplicar os procedimentos otimizados em amostras de alimentos nos quais este fungicida tenha sido aplicado.

CAPÍTULO 2
PARTE EXPERIMENTAL

2 METODOLOGIA

2.1 Instrumentação

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas no Potenciostato Galvanostato Autolab PGSTAT 302N da Metrohm acoplado a um computador com o software Nova 1.10 para obtenção dos voltamogramas (**Figura 7**). Estes experimentos foram feitos em uma célula eletroquímica equipada com uma tampa de Teflon® contendo orifícios para a entrada da purga (gás nitrogênio (N₂)), do eletrodo de referência (Ag/AgCl imerso em uma solução de KCl (3,0 mol/L)), do contra-eletródo (um fio de platina), e do eletrodo de trabalho (carbono vítreo) (**Figura 8**).



Figura 7: Potenciostato acoplado ao computador com software Nova 1.10.

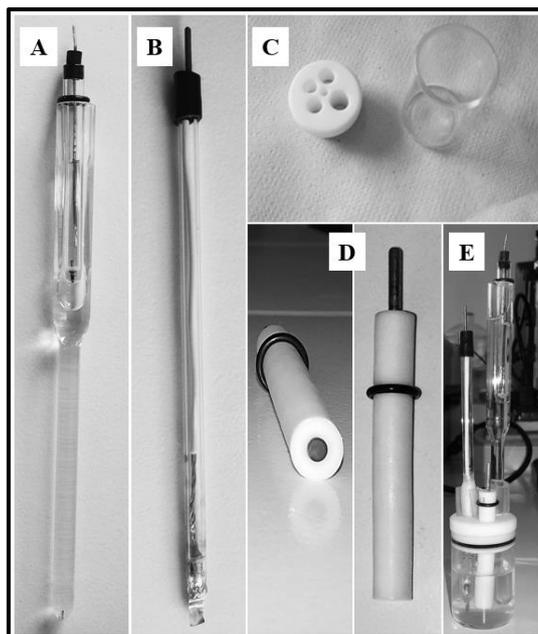


Figura 8: (A) Eletrodo de Referência (Ag/AgCl); (B) Contra-eletródo (fio de Platina); (C) célula eletroquímica; (D) Eletrodo de trabalho (carbono vítreo) e (E) célula eletroquímica equipada.

O ajuste do pH das soluções de estudo foi feito utilizando-se o pHmetro modelo PHS 3 BW da BANTE instrument e a homogeneização das soluções se deu com o agitador magnético modelo 751 da marca Fisaton.

2.2 Reagentes e Soluções

Com exceção do Oxidoreto comercial, o *Cuprocarb 350®*, adquirida da Oxiquímica Agrociência, os demais reagentes utilizados neste trabalho foram de pureza analítica.

- O ácido acético glacial (H_3COOH), o ácido fosfórico (H_3PO_4) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4) eram de procedência da marca Nuclear.
- O ácido bórico (H_3BO_3) da marca Cinética e o hidróxido de sódio (NaOH) eram da marca Cinética.
- O Oxidoreto de cobre da Sigma-Aldrich.
- Gás Nitrogênio super seco.

2.2.1 Solução do Eletrólito Suporte

Para o preparo do eletrólito suporte, o Tampão Britton-Robinson (B-R), realizou-se a dissolução de H_3COOH , H_3BO_3 e H_3PO_4 em água milli-Q obtendo-se uma concentração de 0,04 mol/L.

2.2.2 Solução utilizada para ajuste de pH do tampão B-R

Foi preparada uma solução de NaOH a 1 mol/L para ajuste do tampão B-R nas faixas de pH entre 2 e 12 para estudo da melhor condição analítica, em função desse parâmetro, no estudo do Oxidoreto de cobre.

2.2.3 Solução utilizada na limpeza do eletrodo de trabalho

Para a limpeza do eletrodo de trabalho baseada nas normas descritas por Fugivara e Benedetti (2014) para eletrodos de carbono vítreo embutidos em tarugos de Teflon® foi preparada uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 0,5 mol/L.

2.2.4 Solução de Oxidoreto de cobre P.A.

O preparo da solução do Oxidoreto de cobre P.A. foi feito a partir da dissolução de 5 mg do composto em tampão B-R obtendo-se uma concentração de $4,7 \times 10^{-4}$ mol/L.

2.2.5 Solução de Oxidoreto de cobre comercial (Cuproarb 350®)

A solução de Oxidoreto comercial foi feita na concentração de 1×10^{-2} mol/L mediante a dissolução deste fungicida em tampão B-R.

2.2.6 Gás Nitrogênio

A deaeração das soluções, isto é, a remoção de oxigênio dissolvido, nas medidas voltamétricas foram feitas empregando-se o gás nitrogênio super seco (WHITE MARTINS) durante 10 minutos.

2.3 Limpeza do eletrodo de trabalho

Antes e, após cada experimento era realizado a limpeza do eletrodo de trabalho. Esta limpeza era feita submetendo-se o eletrodo a um polimento em solução de alumina com granulometria de 0,3 μm em água destilada realizando-se movimentos em forma de “infinito”.

Em seguida, para retirar qualquer impureza fortemente aderida à superfície do eletrodo, era feito um procedimento eletroquímico por voltametria cíclica onde eram feitas varreduras nos potenciais de -0,5 a +1,5 V com velocidade de varredura de 200 mVs^{-1} conforme indica Fugivara e Benedetti (2014). Como solução de limpeza utilizava-se H_2SO_4 a 0,5 mol/L.

2.4 Medidas Eletroquímicas

2.4.1 Estudos de Voltametria Cíclica

Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando-se o eletrólito suporte mencionado no item 2.2.1 e a instrumentação das **figuras 8 e 9**. Inicialmente

foram feitos ensaios de voltametria cíclica de janela de potencial no intervalo de -2,0 a +2,5 V com velocidade de varredura igual a 80 mV/s.

Após isso fez-se medições voltamétricas para o estudo do comportamento eletroquímico do fungicida Oxicloreto de cobre de padrão analítico (P.A.) com diferentes concentrações na célula eletroquímica (1×10^{-4} a 1×10^{-3} mol/L), em faixas de pH entre 2 e 12, com velocidades de varredura variando de 5 a 500 mV/s e com janela de potencial definida dentro do intervalo de -2,0 a +2,5 V.

Posteriormente fez-se ensaios voltamétricos cíclicos no fungicida Oxicloreto de cobre comercial e em amostras de frutos e verduras tratados com este fungicida. Também foram feitos ensaios de Voltametria de Onda Quadrada.

2.4.2 Estudos dos Parâmetros de Voltametria de Onda Quadrada

Os estudos voltamétricos de Onda Quadrada foram feitos variando-se os parâmetros que viessem a influenciar no sinal de corrente obtidos durante tais análises. Assim variou-se: potencial de deposição, tempo de deposição, frequência (f) e amplitude de pulso aplicado (ΔEp).

2.4.3 Coleta e tratamento das amostras de frutos e verduras

As amostras de frutos e verduras analisadas foram adquiridas em cultivos da Vila do Engenho, zona rural do município de Itacoatiara – Am.

Nesta Vila foi escolhido um cultivo onde o fungicida Oxicloreto de cobre é utilizado com frequência em cultivos de leguminosas e frutos, dos quais foram coletados pepino, pimenta cheirosa, feijão de corda, couve e mamão.

Estas amostras foram trituradas em uma centrífuga e algumas, antes do processo de trituração foram divididas e separadas em partes diferentes. O pepino foi dividido em casca, semente e polpa sem semente; a couve foi dividida em talo e partes das folhas sem o talo; o mamão foi dividido em caroço e massa do fruto sem vestígios do caroço.

Feito o processo de trituração as amostras foram pesadas (cerca de 10 g de cada uma), filtradas e, com determinada quantidade de tampão B-R, tiveram seu pH ajustado para 2,0.

CAPÍTULO 3
RESULTADOS E DISCUSSÃO

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Janela de potencial do eletrodo de carbono vítreo

A Janela de potencial, também denominada região de trabalho, é um parâmetro a ser analisado, pois define a faixa de potencial em que o eletrodo de trabalho permitirá a detecção de reações de oxirredução. Este teste foi realizado através da técnica de voltametria cíclica com varredura de potencial no intervalo de -2,0 a +2,5 V e velocidade de varredura de 80 mVs^{-1} para a solução do tampão Britton-Robson em $\text{pH} = 2,0$.

Na **Figura 9** podemos observar que a faixa de trabalho do eletrodo de carbono vítreo encontra-se aproximadamente no intervalo -1,12 a +2,00 V, ou seja, o eletrodo de carbono vítreo nesse intervalo de potencial, permite a detecção de substâncias que possuam potenciais mais positivos ou negativos sem que ocorra a interferência da eletrólise da água.

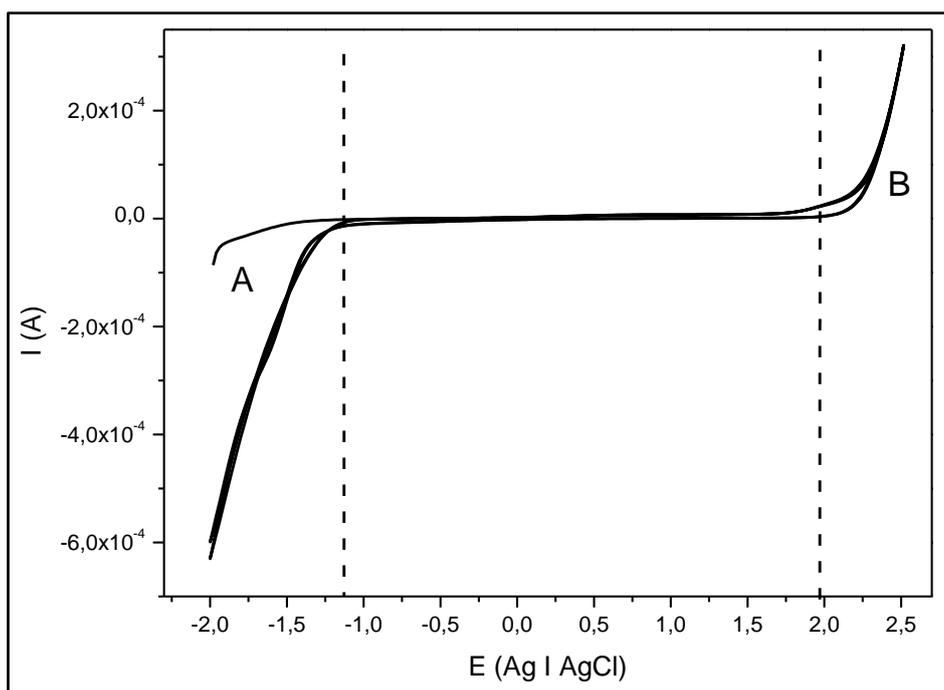
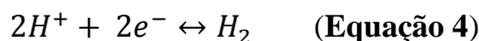
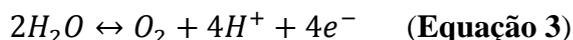


Figura 9: Voltamograma cíclico para o eletrodo de carbono vítreo em Tampão Britton Robinson (0,04 mol/L).

A partir deste experimento pôde-se verificar que o carbono vítreo possui uma janela de potencial de aproximadamente 3,0 V quando utilizando o tampão Britton-Robson como eletrólito como mostra a **Figura 9**. Podemos também observar nesta figura

as regiões A e B onde ocorrem os processos de redução e oxidação da água respectivamente conforme as equações 3 e 4.



Os sinais de correntes gerados nessas regiões podem mascarar o sinal de corrente gerado por qualquer analito que, por ventura, apresente potencial de oxidação e redução nessa região o que limita, impossibilitando e/ou interfere na detecção e quantificação do analito de estudo. Deste modo, a região de trabalho do carbono vítreo para análises quantificação do Oxicloreto de cobre utilizando tampão B-R foi de -1,12 a + 2,00 V.

3.2 Comportamento voltamétrico do fungicida Oxicloreto de Cobre $Cu_2(OH)_3Cl$

A oxidação e a redução eletroquímica do fungicida Oxicloreto de Cobre $Cu_2(OH)_3Cl$ (1×10^{-2} mol/L) foi investigada, através da técnica de voltametria cíclica, visando caracterizar o comportamento voltamétrico do fungicida sobre eletrodo de carbono vítreo já que esta técnica é antes de qualquer experimento eletroanalítico a metodologia indicada para diagnosticar qualitativamente os processos que acontecem na interface eletrodo/solução, bem como para diagnosticar o mecanismo de reações eletroquímicas de espécies presentes em solução (WANG, 2000).

Para tanto, o comportamento ciclo-voltamétrico do fungicida Oxicloreto de Cobre foi estudado, a princípio, em tampão Britton-Robson pH 2,0 monitorando-se a oxidação e redução eletroquímica e, este estudo foi feito inicialmente em potencial -1,0 e +1,0 V na velocidade de varredura de 80 mV/s e com o fungicida em uma concentração de 1×10^{-4} mol/L como pode ser observado no voltamograma da **Figura 10**.

No voltamograma obtido (**Figura 10**) foram observados picos referente ao processo de oxidação do fungicida a medida que a corrente anódica aumentava e que o potencial aplicado começava a caminhar para +1,0V. Outro possível pico próximo de 0 também foi observado. Esta foi a primeira resposta obtida do fungicida nas condições citadas.

Fez-se novos testes com a variação do potencial, utilizando a purga por 10 minutos e fixando-se a velocidade inicial (80 mV/s) e a faixa de pH do primeiro teste (pH 2,0), fez-se mais uma vez o monitoramento do fungicida. No potencial de -0,6 a +0,8 V obteve-se melhor resultado para estas condições, conforme mostra o voltamograma da **Figura 11**.

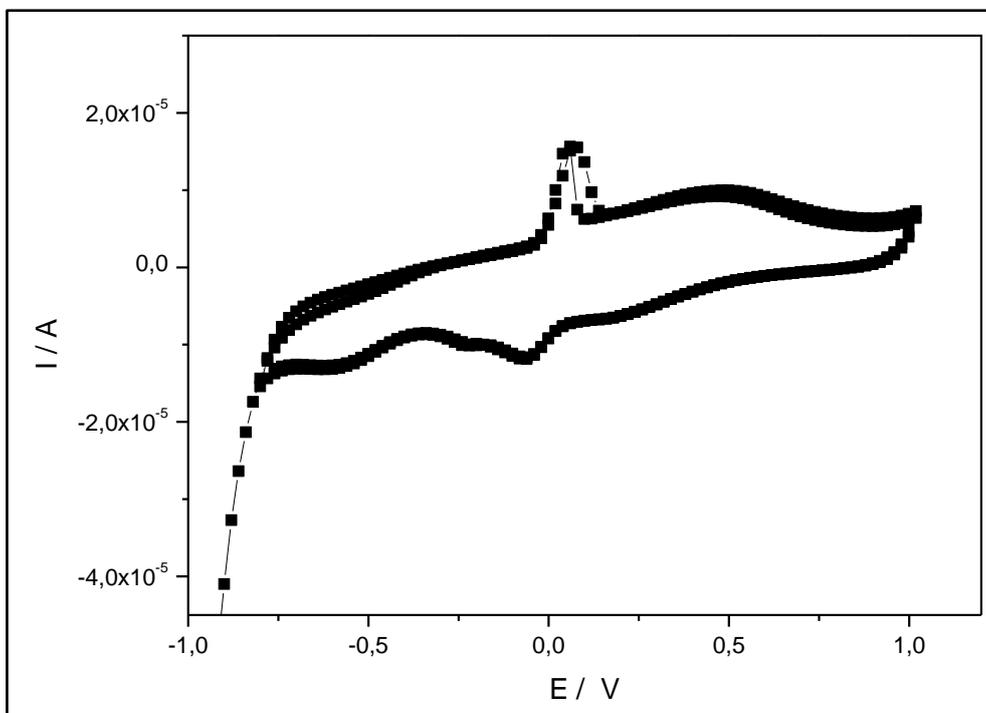


Figura 10: Voltamograma Cíclico obtido para o fungicida Oxicloreto de Cobre (1×10^{-4} mol/L) em tampão Britton-Robson no pH 2 e na velocidade de varredura de 80 mV/s.

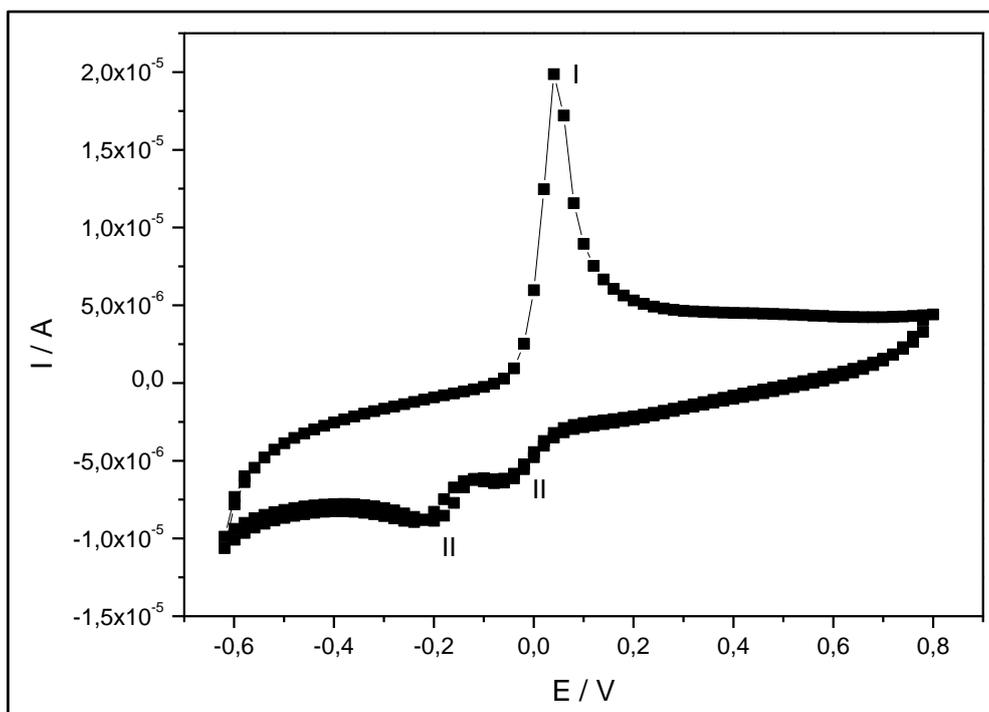


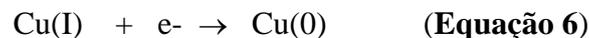
Figura 11: Voltamograma Cíclico obtido para o fungicida Oxicloreto de Cobre (1×10^{-4} mol/L) em tampão Britton-Robson no pH 2 e na velocidade de varredura de 80 mV/s e com N_2 borbulhado por 10 minutos.

O voltamograma da **Figura 11**, apresenta um pico anódico em +0,043V referente ao processo de oxidação do fungicida que surge quando a corrente anódica aumenta e o potencial aplicado começa a caminhar para +0,8V.

Os dois picos na varredura reversa apresentados nesse voltamograma são referentes a redução do composto que podem ser observados em -0,056V e -0,217 V, respectivamente. Estes são picos que surgem quando a corrente anódica começa a cair e o potencial deixa de aumentar, começando então a varredura no sentido inverso (de +0,8 a -0,6V).

Ao analisar a fórmula do Oxiclreto de Cobre $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ pode-se inferir este fungicida responde eletroquimicamente em função dos íons cobre presente nesta molécula e que o **pico I** refere-se, provavelmente, a oxidação e os **picos II e III**, provavelmente, a redução do cobre presente na estrutura da molécula do fungicida na superfície do eletrodo de carbono vítreo.

Este processo de redução eletroquímica do cobre em meio aquoso e não aquoso foi estudada por Shaikh, et al (2011) e pode ser visualizado nas equações 5, 6 e 7:



Com base no estudo desses autores atribuímos ao pico I como sendo o sinal do pico do Cu(II) e os picos II e III referentes a Cu (I) e Cu(0), respectivamente. Observa-se que a resposta que o eletrodo de carbono vítreo apresenta refere-se aos íons Cu da molécula do Oxiclreto de cobre em solução que podem, posteriormente, ser quantificados mediante o estudo de oxidação e/ou redução do cobre em meio aquoso.

Afim de corroborar com essa afirmativa analisou-se eletroquimicamente o sulfato de cobre (CuSO_4) para comparar com o sinal voltamétrico dos íons cobre do fungicida. Confrontando o voltamograma obtido para o sulfato de cobre com o voltamograma do Oxiclreto de cobre nota-se perfis semelhantes (**Figura 12**).

Observando-se os potenciais de cada pico no voltamograma de Shaikh, et al (2011) nota-se que o pico de oxidação está em +0,043 V, e os picos catódicos analisados e discutidos por estes autores são observados em -0,092 V e em -0,015 V. No voltamograma do sulfato de cobre, os potenciais observados estão em +0,1209 V para a oxidação e em -0,0432 V e -0,1351 V para a redução do cobre.

Estes dados corroboram positivamente para afirmarmos que de fato, este fungicida responde na voltametria em função do cobre presente na molécula que em meio aquoso apresenta-se nos estado de oxidação Cu(II), Cu (I) e Cu(0).

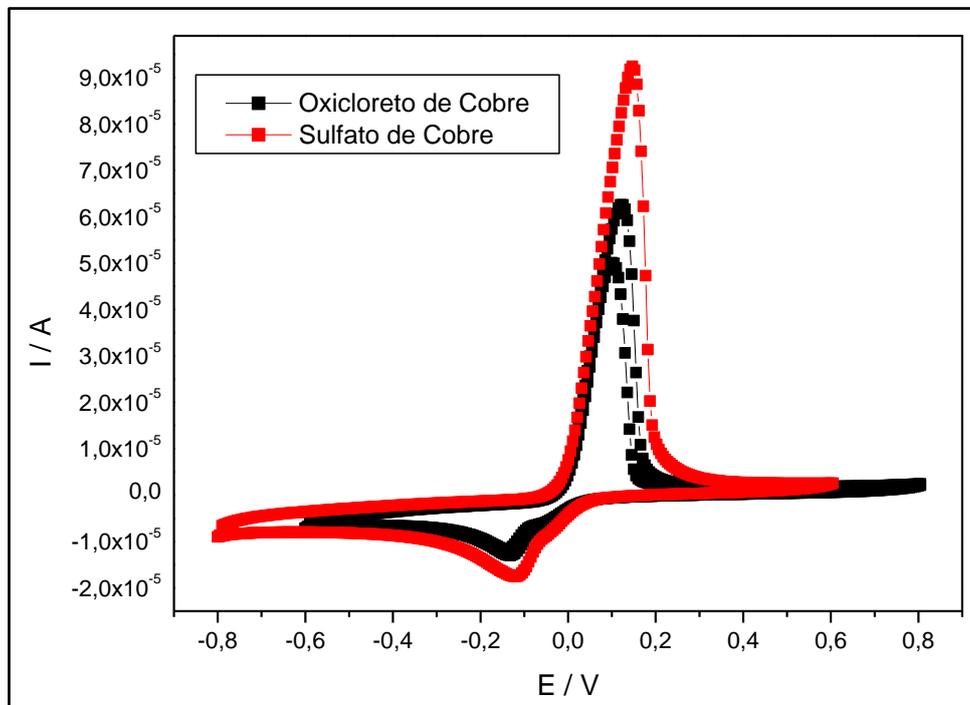


Figura 12: Voltamogramas Cíclicos para o Sulfato de Cobre (5×10^{-4} mol/L) e para o Oxichloride de Cobre (5×10^{-4} mol/L) em tampão Britton-Robson no pH 2 e na velocidade de varredura de 80 mV/s e com N_2 borbulhado por 10 minutos.

3.3 Estudo da concentração do fungicida Oxichloride de Cobre $Cu_2(OH)_3Cl$

Com a finalidade de verificar a comportamento eletroquímico do fungicida Oxichloride de Cobre $Cu_2(OH)_3Cl$ em relação a variação da concentração na célula eletroquímica e ainda verificar uma possível melhora na definição destes picos no voltamograma cíclico fez-se o estudo do fungicida em tampão Britton-Robson no pH 2 e na velocidade de varredura de 80 mVs^{-1} em diferentes concentrações variando de 1×10^{-3} a 1×10^{-4} mol/L.

Os voltamogramas obtidos são mostrados na **Figura 13**. Analisando-os nota-se que um pico anódico intenso no potencial de 0,1 V (pico I) cuja corrente de pico anódica aumenta com o aumento da concentração do fungicida e corresponde ao sinal de Cu (II) e observa-se também o deslocamento do potencial do pico anódico que, provavelmente, é decorrente da adsorção de íons Cu^{2+} na superfície do eletrodo.

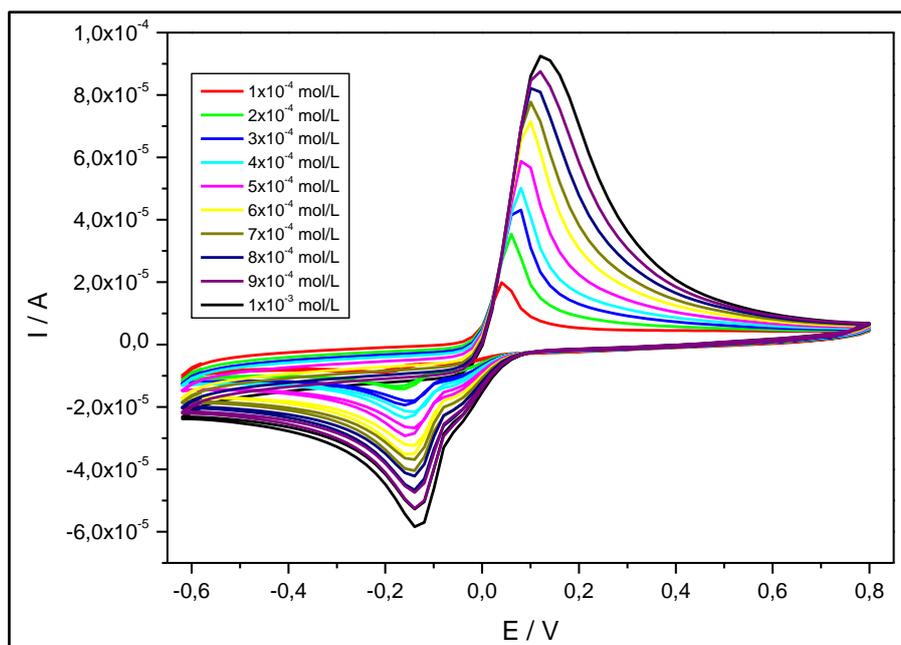


Figura 13: Voltamogramas Cíclicos obtidos para o fungicida Oxidol de Cobre em tampão Britton-Robson no pH 2, em diferentes concentrações (1×10^{-4} a 1×10^{-3} mol/L) sobre eletrodo de carbono vítreo na velocidade de varredura de 80 mV/s.

Para uma melhor visualização desse voltamograma foram feitos os gráficos da corrente de pico anódica (I_{pa}) e da corrente de pico catódica (I_{pc}) versus a concentração do fungicida para os picos I, II e III conforme é mostrado na **Figura 14**.

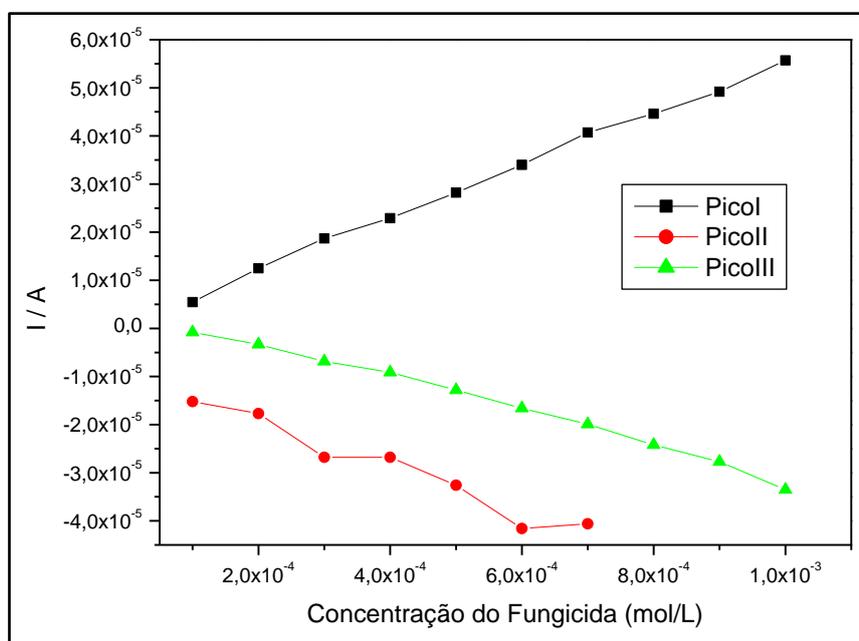


Figura 14: Dependência dos picos de corrente anódica e catódica em função da concentração de Oxidol de cobre para os picos I, II e III.

A **Figura 14** mostra a dependência dos picos de corrente anódica e catódica em função da concentração de Oxidol de cobre presente na célula eletroquímica.

Nos picos I e III uma proporcionalidade do aumento do pico em reação ao aumento da concentração de fungicida. Já no pico II nota-se uma proporcionalidade inversa, pois há uma diminuição deste tendendo ao seu desaparecimento conforme a concentração do fungicida aumenta o que de acordo com Shaikh, el al., 2011 acontece devido a formação de uma quantidade muito pequena de Cu(I) que é uma espécie eletroativa intermediária.

Para Shaikh, el al., 2011 a medida que o pico I se forma (pico anódico, I_{pa}) há a formação de Cu (I) mediante a oxidação de Cu(II) e a medida que os picos II e III (picos catódicos, I_{pc}) são formados o que ocorre é a redução de Cu (II) a Cu(I) e de Cu(I) a Cu (0) conforme mostram as equações 4, 5 e 6.

3.4 Influência do pH na oxirredução do Oxicloreto de cobre $Cu_2(OH)_3Cl$

A fim de verificar o comportamento ciclo voltamétrico do fungicida Oxicloreto de cobre em relação a basicidade ou acidez, este foi submetido a estudo em diferentes faixas de pH (2, 4, 6, 8, 10 e 12) em solução tampão Britton-Robson, no intervalo de potencial de -0,6 a 0,8 V em diferentes concentrações conforme pode ser observado nas **Figuras 15a a 15f**.

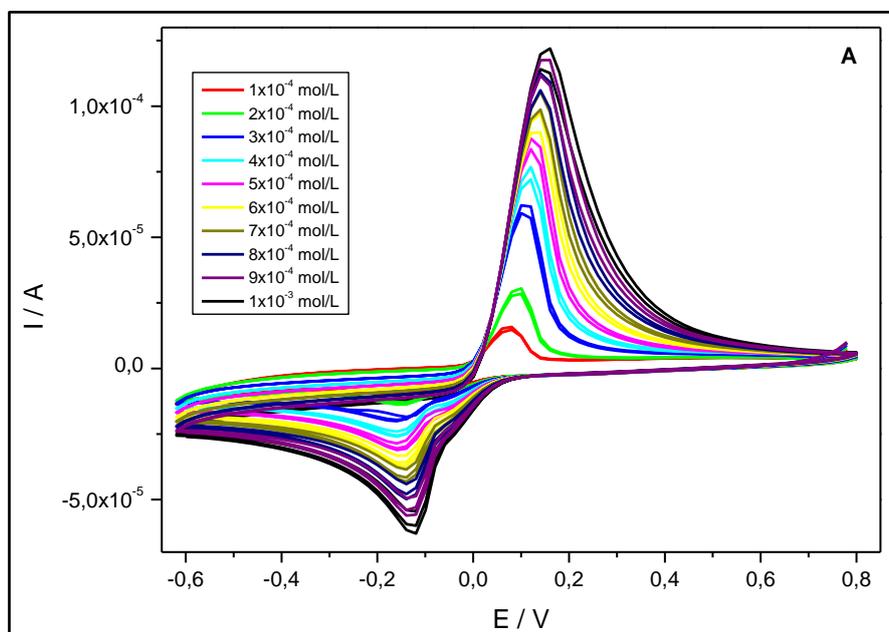


Figura 15a: Voltamogramas Cíclicos obtidos para o fungicida Oxicloreto de Cobre em tampão Britton-Robson no pH 2, em diferentes concentrações (1×10^{-4} a 1×10^{-3} mol/L) sobre eletrodo de carbono vítreo na velocidade de varredura de 80 mV/s.

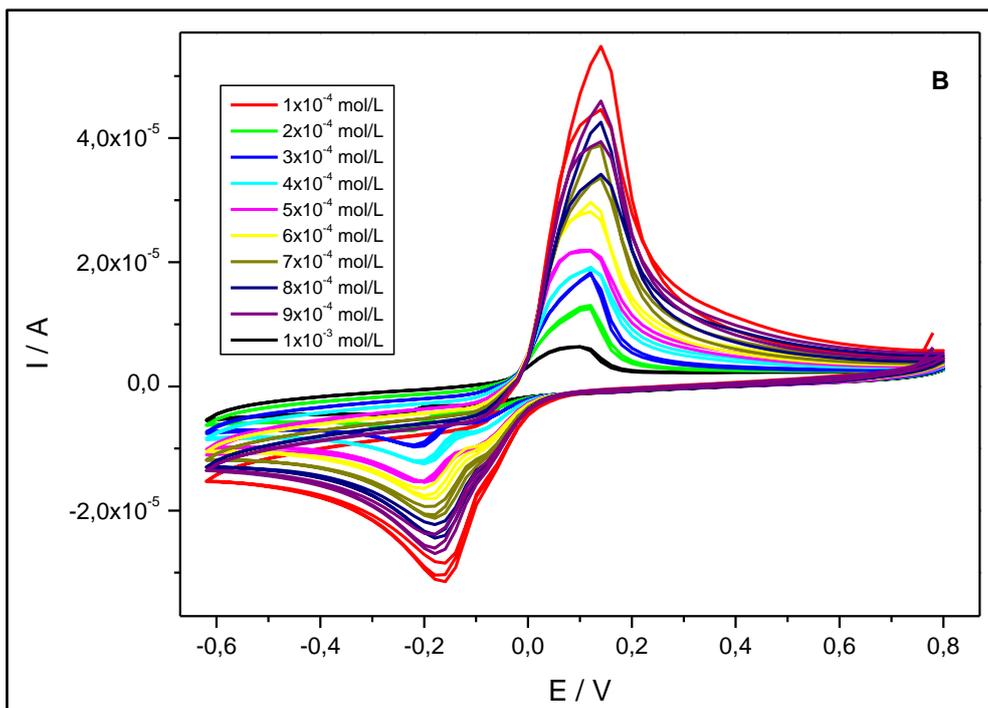


Figura 15b: Voltamogramas Cíclicos obtidos para o fungicida Oxiclureto de Cobre em tampão Britton-Robson no pH 4, em diferentes concentrações (1×10^{-4} a 1×10^{-3} mol/L) sobre eletrodo de carbono vítreo na velocidade de varredura de 80 mV/s.

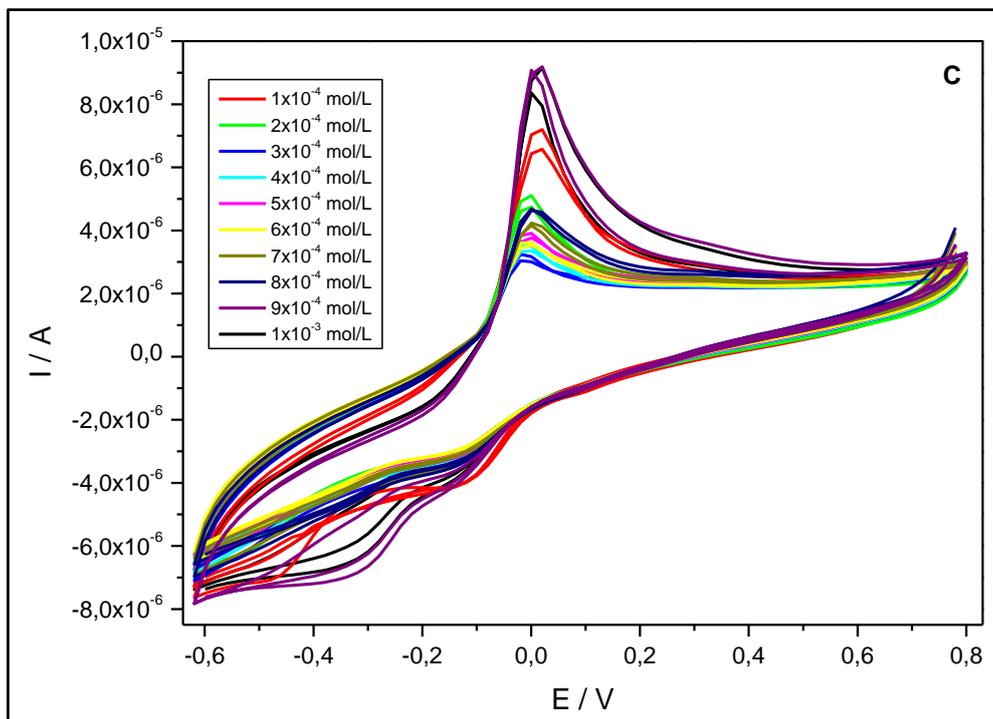


Figura 15c: Voltamogramas Cíclicos obtidos para o fungicida Oxiclureto de Cobre em tampão Britton-Robson no pH 6, em diferentes concentrações (1×10^{-4} a 1×10^{-3} mol/L) sobre eletrodo de carbono vítreo na velocidade de varredura de 80 mV/s.

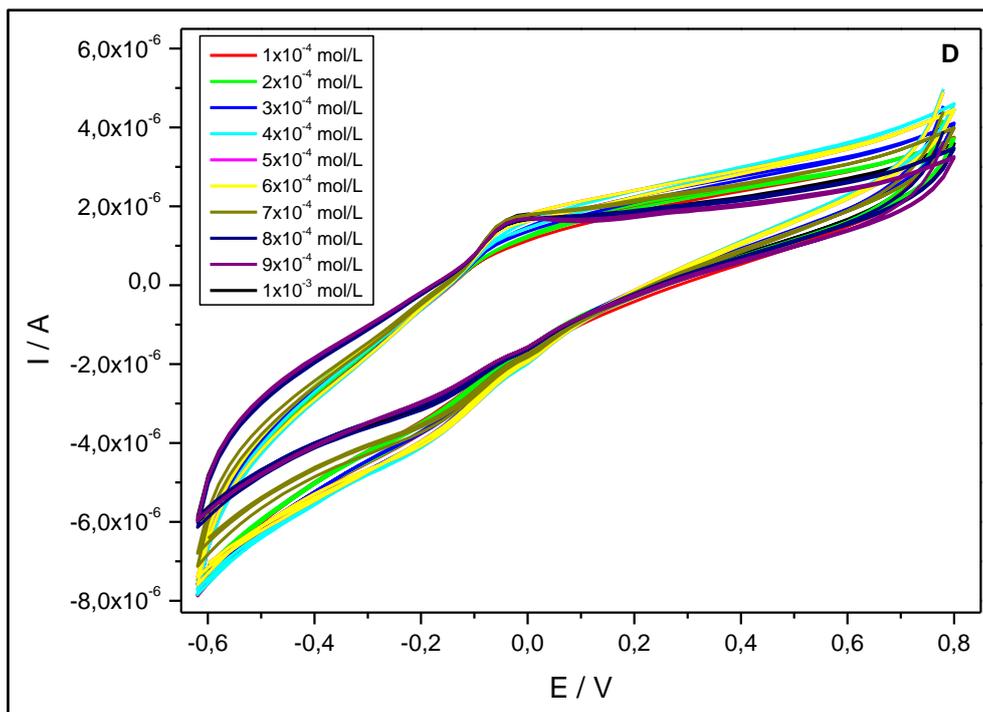


Figura 15d: Voltamogramas Cíclicos obtidos para o fungicida Oxiclureto de Cobre em tampão Britton-Robson no pH 8, em diferentes concentrações (1×10^{-4} a 1×10^{-3} mol/L) sobre eletrodo de carbono vítreo na velocidade de varredura de 80 mV/s.

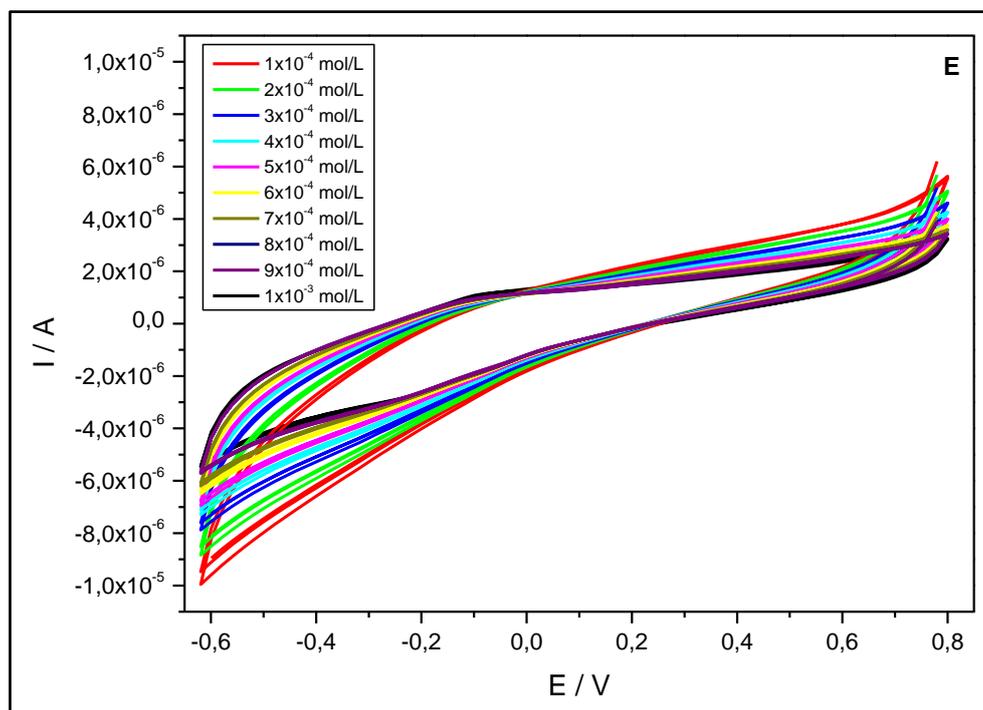


Figura 15e: Voltamogramas Cíclicos obtidos para o fungicida Oxiclureto de Cobre em tampão Britton-Robson no pH 10, em diferentes concentrações (1×10^{-4} a 1×10^{-3} mol/L) sobre eletrodo de carbono vítreo na velocidade de varredura de 80 mV/s.

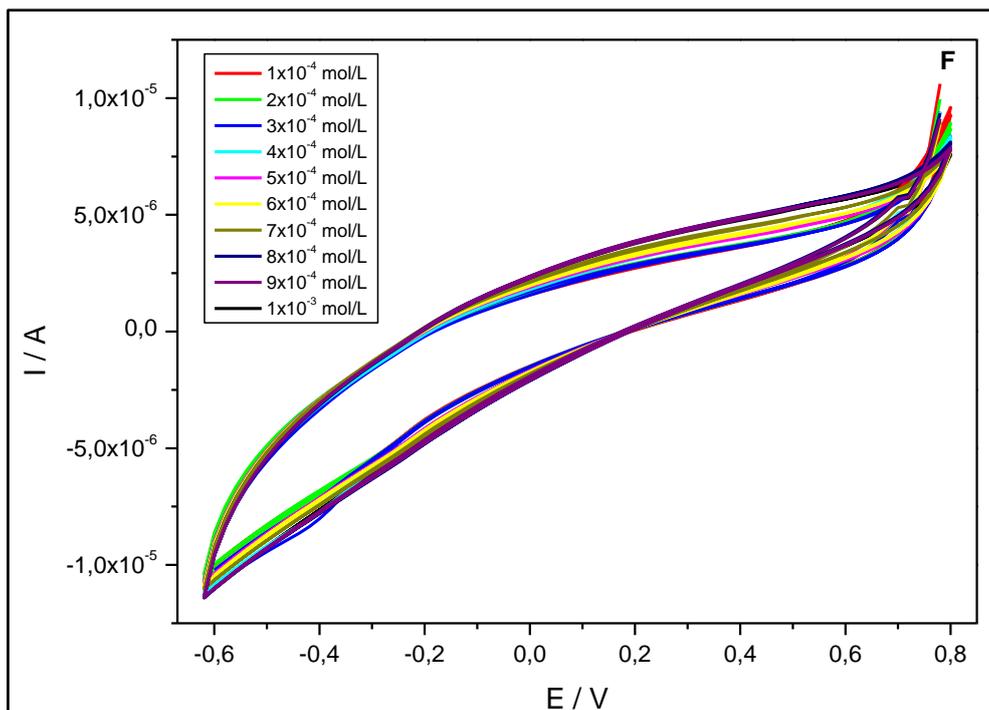


Figura 15f: Voltamogramas Cíclicos obtidos para o fungicida Oxidolone de Cobre em tampão Britton-Robson no pH 12, em diferentes concentrações (1×10^{-4} a 1×10^{-3} mol/L) sobre eletrodo de carbono vítreo na velocidade de varredura de 80 mV/s.

As figuras de **15a** a **15f** mostraram que conforme o pH vai aumentando (pH de 2 a 12) tanto a corrente de pico anódica quanto a catódica vão diminuindo de intensidade até o desaparecimento total dos picos, conforme pode ser observado mais nitidamente nos voltamogramas de pH 8, 10 e 12.

Isto pode acontecer em resposta à distribuição das espécies de cobre em solução, em diferentes valores de pH. Logo, dependendo a concentração do cobre poderá haver hidrólise parcial (pH = 6,0) ou total (pH = de 8,0 a 12,0) deste íon metálico conforme pode ser observado nas equações 8 e 9 que sugerem tal diminuição na concentração de cobre (II) livre e conseqüentemente diminuição do sinal analítico (JANEGITZ et al, 2007).



Para Janegitz et al (2007) isto se deve a formação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ que tende a precipitar em solução. De fato, neste trabalho, observou-se que com o aumento de pH da solução eletrólito suporte na célula eletrolítica foi observado experimentalmente a

formação de uma espécie insolúvel nas paredes e no fundo da célula conforme mostra a **Figura 16**.

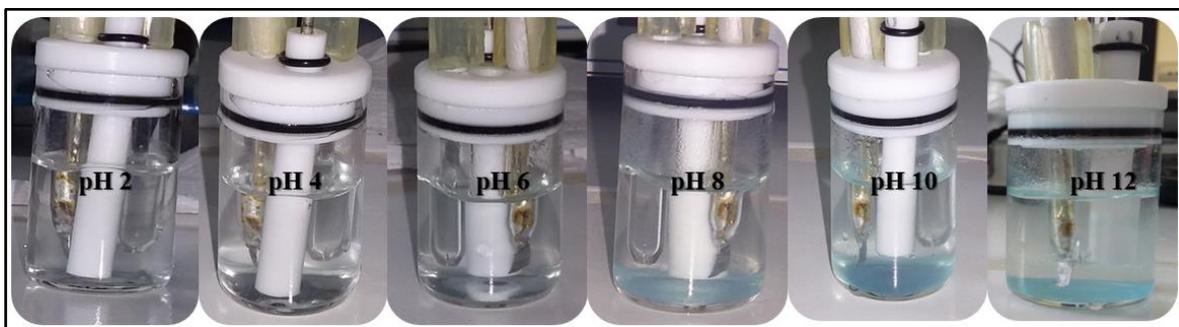


Figura 16: Efeito do pH na célula eletrolítica com formação de precipitado nos pH alcalinos.

3.4.1 Estudo do fungicida Oxicloreto de Cobre $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ em pH 2 e pH 4

A fim de otimizar o método de estudo do fungicida Oxicloreto de cobre por voltametria cíclica e verificar ainda a afirmativa de Janegitz et al (2007) de que em pH acima de 3,5 há diminuição do sinal analítico do cobre estudou-se os picos anódico e catódico em função das faixas de pH e das concentrações nas quais o fungicida foi estudado. O resultado desta análise é observado nas **Figuras 17, 18 e 19**.

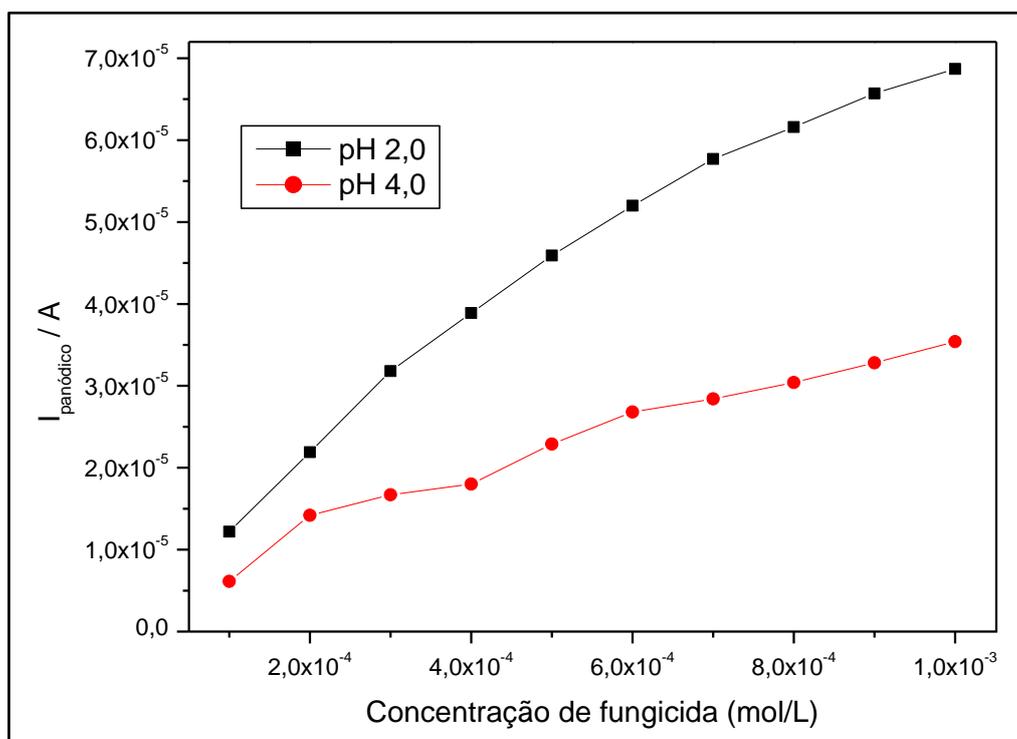


Figura 17: Dependência dos picos de corrente anódica para o pico I em função das faixas de pH 2 e 4, e da concentração de fungicida presente na célula.

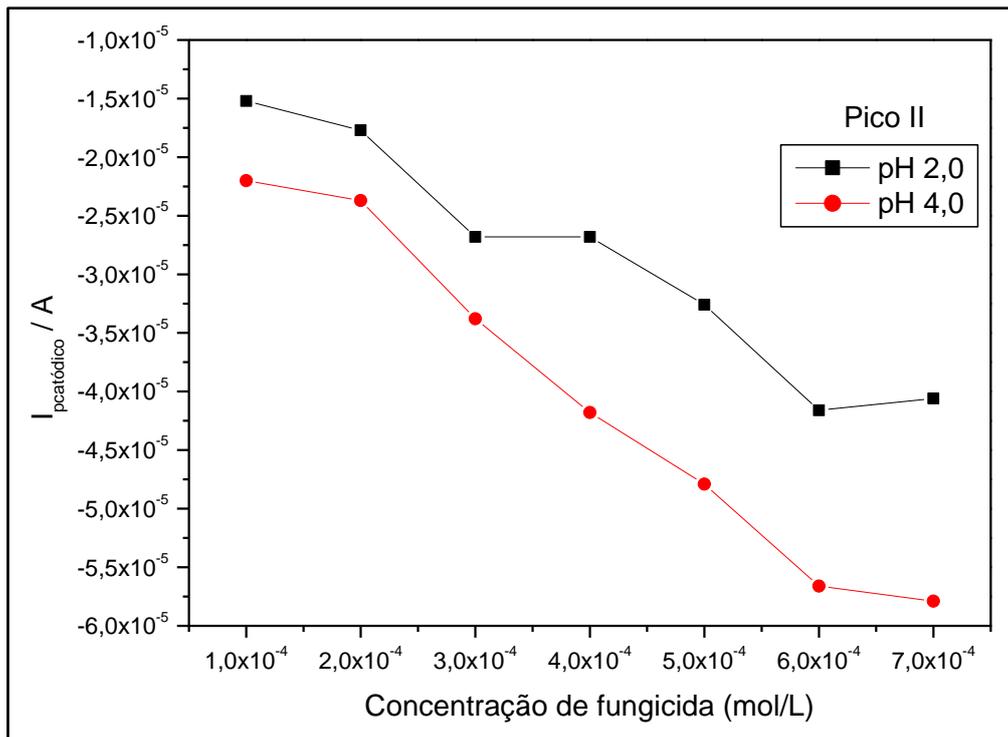


Figura 18: Dependência dos picos de corrente catódica para o pico II em função das faixas de pH 2 e 4, e da concentração de fungicida presente na célula.

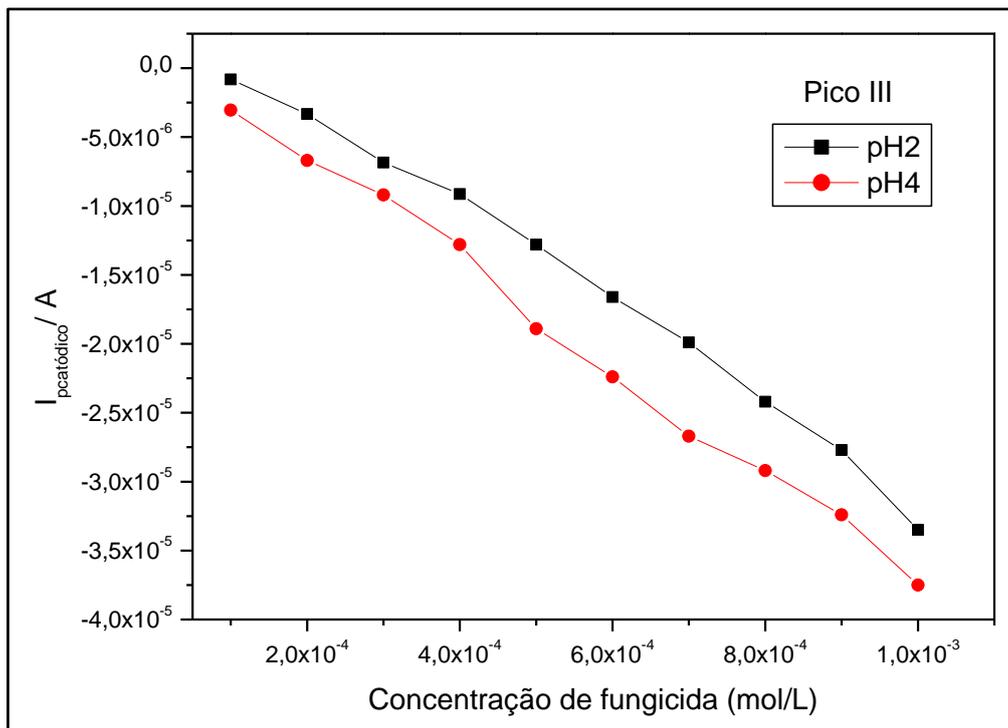


Figura 19: Dependência dos picos de corrente catódica para o pico III em função das faixas de pH 2 e 4, e da concentração de fungicida presente na célula.

Os gráficos de dependência das correntes de pico anódica e catódica mostram relativa diminuição da corrente em função do pH e da concentração do fungicida na célula

no pH 4 quando comparado ao pH 2 que visualmente apresentaram melhores respostas analíticas.

Além disso, observa-se ainda, tanto nas **Figuras 17, 18 e 19** quanto na **Figura 13** que o pico catódico II nas concentrações acima de 6×10^{-4} mol/L diminui sua intensidade de corrente grosseiramente formando a partir de 7×10^{-4} mol/L um único pico (pico III) em ambas as faixas de pH e isto pode ser melhor observado nas **Figuras 20a a 20d** onde os voltamogramas nas concentrações de 7×10^{-4} mol/L a 1×10^{-3} mol/L foram plotados nas faixas de pH 2 e 4.

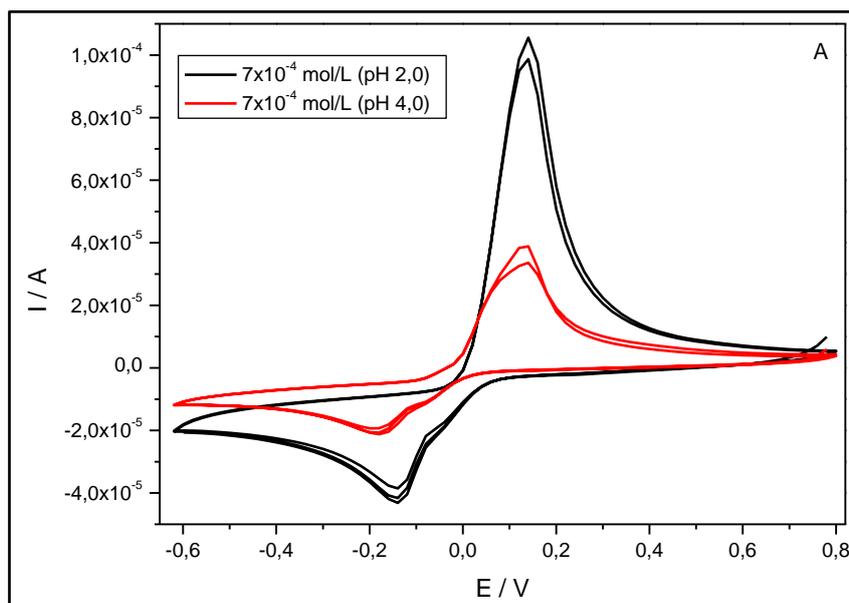


Figura 20a: Voltamogramas cíclicos da solução de oxiclureto de cobre na concentração de 7×10^{-4} mol/L nas faixas de 2,0 e pH 4,0 sobre eletrodo de carbono vítreo na velocidade de varredura de 80 mV/s.

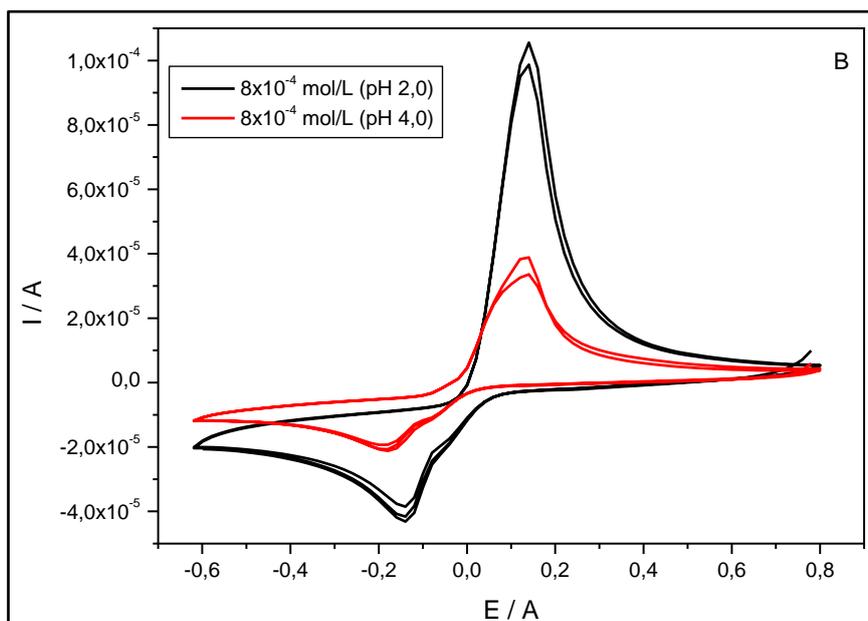


Figura 20b: Voltamogramas cíclicos da solução de oxiclureto de cobre na concentração de 8×10^{-4} mol/L nas faixas de 2,0 e pH 4,0 sobre eletrodo de carbono vítreo na velocidade de varredura de 80 mV/s.

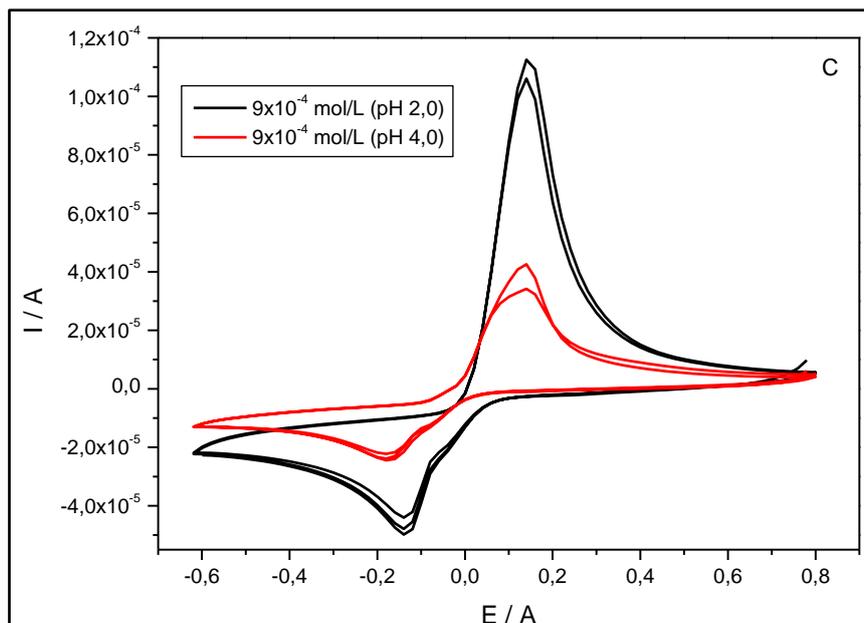


Figura 20c: Voltamogramas cíclicos da solução de oxiclreto de cobre na concentração de 9×10^{-4} mol/L nas faixas de 2,0 e pH 4,0 sobre eletrodo de carbono vítreo na velocidade de varredura de 80 mV/s.

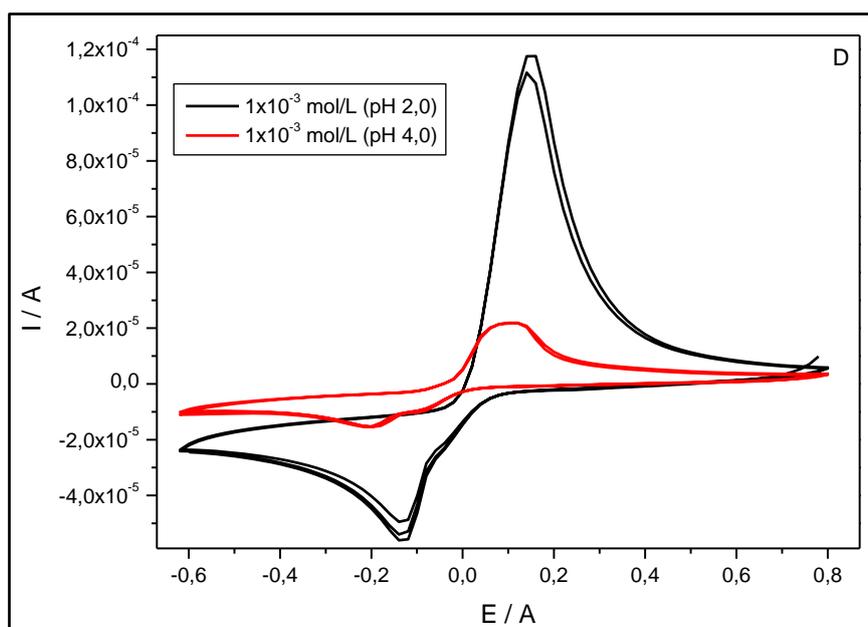


Figura 20d: Voltamogramas cíclicos da solução de oxiclreto de cobre na concentração de 1×10^{-3} mol/L nas faixas de 2,0 e pH 4,0 sobre eletrodo de carbono vítreo na velocidade de varredura de 80 mV/s.

3.5 Efeito da Velocidade de Varredura

Definido o pH de análise (pH 2) estudamos a influência da velocidade de varredura de potencial sobre a oxirredução do Oxiclreto de cobre em tampão B-R que foi obtido para a solução do fungicida na concentração de 1×10^{-3} mol/L e para as variações de velocidades de varredura de 5, 10, 20, 30, 50, 80, 100, 200, 300, 400 e 500mV/s apresentados na **Figura 21**.

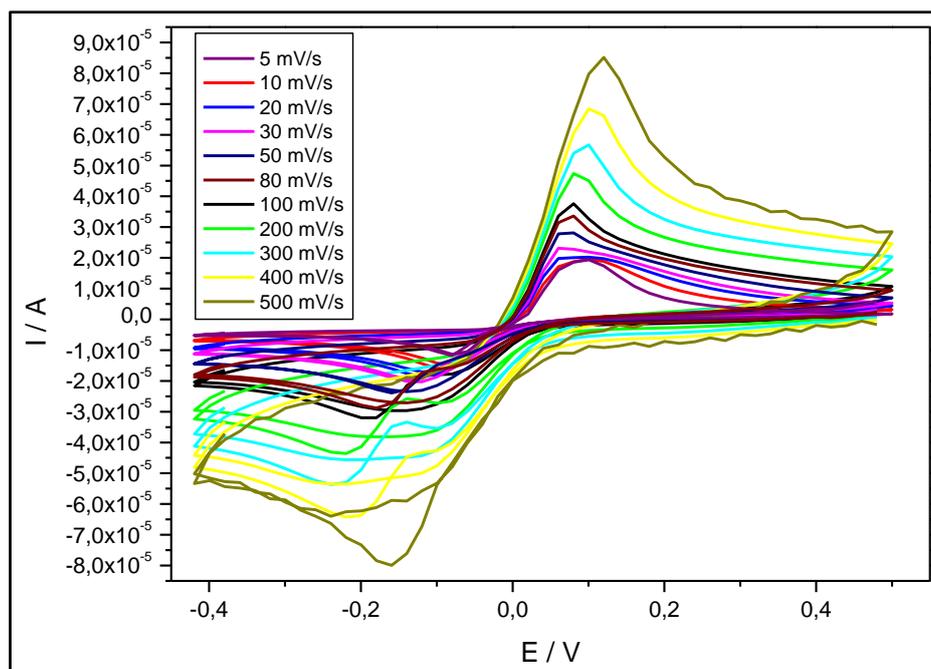


Figura 21: Voltamogramas Cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura entre 5 e 500mV/s sobre eletrodo de carbono vítreo em tampão B-R ajustado para o pH 2.

Neste experimento, conforme a velocidade de varredura era aumentada ocorria também aumento na intensidade da corrente e deslocamento dos picos anódico e catódico, o que pode ser melhor visualizado na tabela, **tabela 2**, onde estão expostos os valores de pico anódico (I_{pa}), pico catódico (I_{pc}) e potenciais anódico e catódico (E_{pa} e E_{pc}) para estas velocidades.

v (mV/s)	$I_{pac/I}$ (A)	$I_{pc/II}$ (A)	$I_{pc/III}$ (A)	$E_{pa/I}$ (V)	$E_{pc/II}$ (V)	$E_{pc/III}$ (V)
5	1,8553E-05	-	-1,1301E-05	0,0929	-	-0,0799
10	1,9065E-05	-	-1,5869E-05	0,0919	-	-0,0980
20	2,0129E-05	-	-1,8706E-05	-0,0905	-	-0,1219
30	2,2689E-05	-	-1,9511E-05	0,0845	-	-0,1311
50	2,7809E-05	-	-2,0389E-05	0,0769	-	-0,1225
80	3,2929E-05	-1,5222E-05	-2,3286E-05	0,0769	-0,0779	-0,1549
100	3,6514E-05	-1,7708E-05	-2,8342E-05	0,0784	-0,0872	-0,1831
200	4,6755E-05	-2,6893E-05	-3,2084E-05	0,0829	-0,0942	-0,1892
300	5,5972E-05	-2,6892E-05	-4,3325E-05	0,0935	-0,0893	-0,2238
400	6,7237E-05	-4,2681E-05	-6,4450E-05	0,1071	-0,1032	-0,2106
500	8,4134E-05	-	-7,9920E-05	0,1191	-	-0,1598

Tabela 2: Valores de potenciais e correntes de picos obtidos para os picos I, II e III presentes no voltamograma do Oxidocloreto de Cobre (1×10^{-3} mol/L) em diferentes velocidades de varredura, na faixa de -0,6 a +0,8 V.

Na tabela 2, é observado que a corrente do pico anódico aumenta de intensidade sugerindo uma relação linear entre corrente de pico (I_p) vs velocidade de varredura (v) característico de comportamento de processo eletroquímico de transferência de carga controlado por adsorção (BARD & FAULKNER, 1980). Na **Figura 22** mostra-se tal linearidade para o pico I.

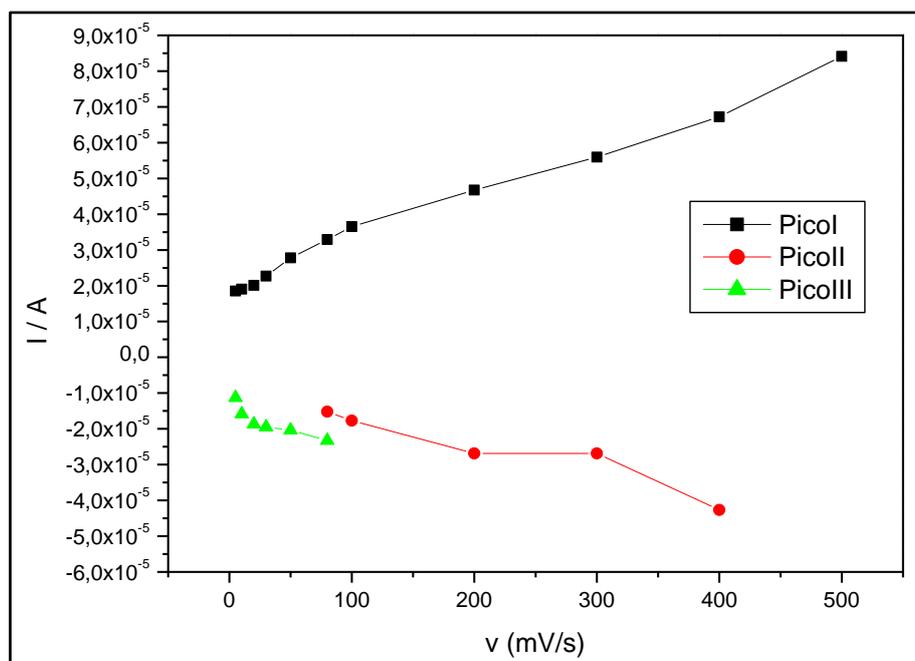


Figura 22: Linearidade da corrente de pico anódico e catódico em função de diferentes velocidades de varredura (5 a 500 mV/s).

Nesta figura também são mostrados os picos de redução que tem seu comportamento analisado usando-se a tabela 2 e critérios como: 1) ΔE_p aumenta com V ; 2) I_p aumenta com raiz quadrada da velocidade, mas a relação não é proporcional e o 3) E_{pc} altera-se negativamente com o aumento de V o que define o processo de oxirredução do fungicida Oxicloreto de cobre como um processo quase reversível.

Ainda estudando os picos de redução, isolados do pico anódico na **Figura 23**, é possível observar que os valores de velocidade de varredura de 100 mV/s é a velocidade limite entre dois processos de adsorção que ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho. Do modo que quando se aumenta a velocidade de varredura para valores acima de 100 mVs⁻¹ começa a perder resolução dos picos, embora a corrente de pico seja maior.

A partir disso optou-se por trabalhar na velocidade de varredura de 80 mV/s que é um valor de velocidade dentro da linearidade, sendo relativamente rápida quando

comparada com os valores de 5 a 50 mV/s e que apresentou um maior valor de corrente de pico anódica.

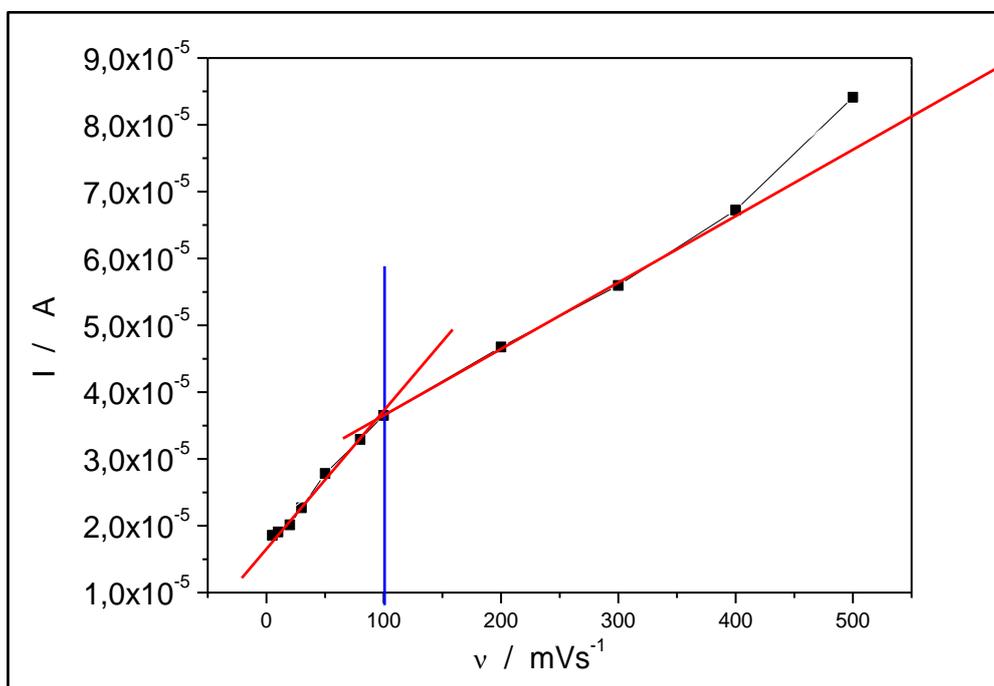


Figura 23: Regressão linear da corrente de pico catódico em função de diferentes velocidades de varredura (5 a 500 mV/s).

3.6 Aplicação da voltametria cíclica na determinação do fungicida Oxicloreto de cobre $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

Buscando verificar a presença do fungicida Oxicloreto de cobre em matrizes nos quais ele havia sido aplicado analisou-se amostras de frutos (pimenta, couve, pepino e feijão de corda) cultivados na zona rural de Itacoatiara – AM, na vila do Engenho, onde os agricultores desta região afirmaram ter aplicado esse fungicida nos cultivos dias antes da coleta das amostras.

Destas amostras utilizou-se, individualmente, cerca de 10 g trituradas de cada uma em pH ajustado para 2,0 no tampão B-R. Os resultados obtidos podem ser observados na **Figura 24**.

Estes resultados mostraram que não foi possível observar nenhum pico referente a oxidação e nem a redução do fungicida Oxicloreto de cobre o que nos leva a crer que, em caso da presença deste agrotóxico nestas matrizes, deve ocorrer em uma quantidade abaixo do limite de detecção da voltametria cíclica estando havendo, possivelmente, a

necessidade de se fazer um pré-tratamento da amostra antes de analisá-las para poder quantificar o fungicida.

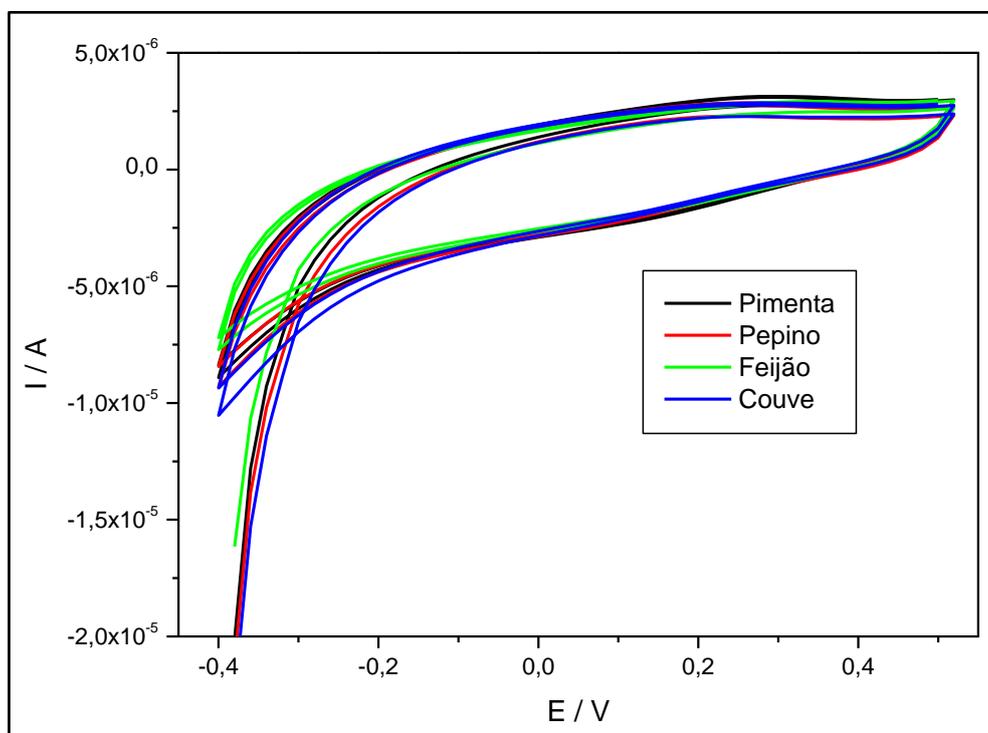


Figura 24: Voltamogramas cíclicos para amostras de frutos e leguminosas a fim de verificar a presença do Oxidoredox de cobre utilizando tampão B-R ajustado em pH 2, velocidade de varredura de 80 mV/s e janela de potencial de -0,6 a +0,8V.

Levando isso em consideração, construiu-se uma curva analítica colocando-se em gráfico o valor da corrente do pico anódico versus a concentração da solução de Oxidoredox de cobre na célula obtidos a partir da otimização da metodologia, isto é: solução tampão Britton-Robson em pH 2,0; janela de potencial de -0,6 a +0,8 V e velocidade de varredura de 80mV/s sobre eletrodo de carbono vítreo vs Ag/AgCl sat.

A curva analítica é mostrada na **Figura 25** e esta é linear em todo o intervalo, segundo a equação:

$$I_{pa} = 0,0833 C + 7,0 \times 10^{-6} e,$$

$$R = 0,9945.$$

Sendo I_{pa} = corrente do pico anódico, C = concentração (mol/L) e R = coeficiente de correlação linear.

A sensibilidade do método expressa pelo coeficiente angular é de $7,0 \times 10^{-6}$ e o limite de detecção foi obtido através da fórmula:

$$LD = 3SD / B$$

Em que SD é o desvio padrão e B é o coeficiente angular da reta obtido através do gráfico de regressão linear sendo encontrado valores de $1,8 \times 10^{-5}$ mol/L.

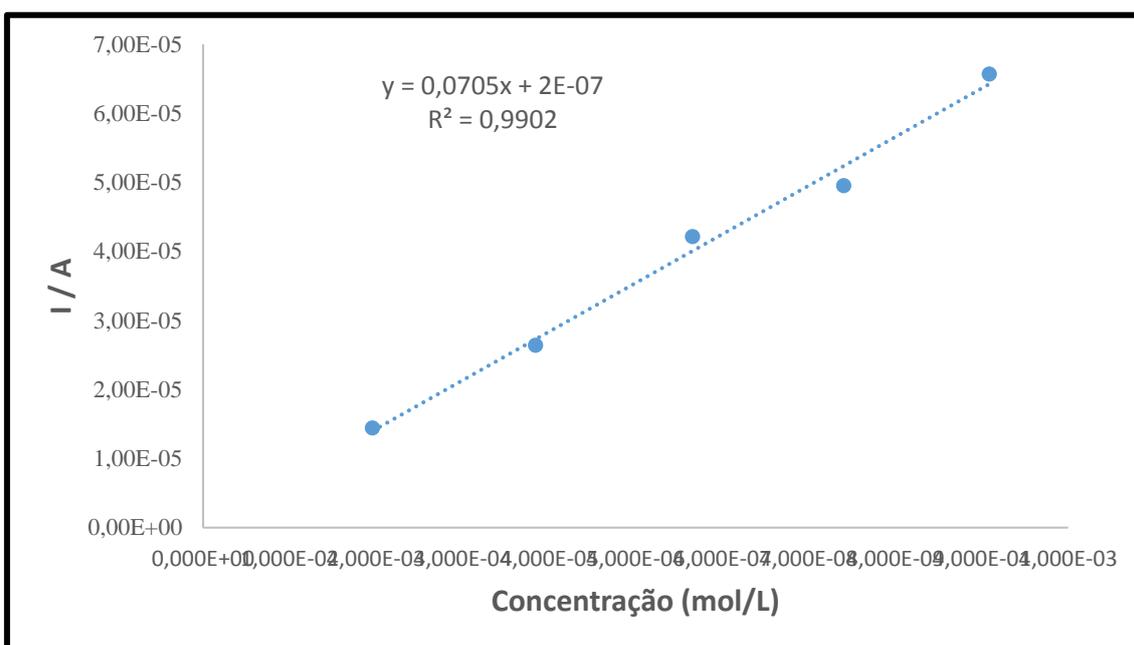


Figura 25: Curva analítica para estudo da sensibilidade da voltametria cíclica.

3.7 Uso da voltametria de onda quadrada para aplicação no estudo do fungicida

Para o Oxiclureto de cobre (5 mg/L) de grau analítico foi aplicado a técnica voltamograma de onda quadrada (SWV) sobre eletrodo de carbono vítreo em tampão Britton-Robson ajustado no pH 2 variando-se amplitude (de 10 a 100 mV) e frequência (entre 30 a 140 Hz).

A princípio foi fixado a frequência em 90 Hz e variou-se a amplitude. Os resultados podem ser observados na **Figura 26** que mostra o valor da amplitude definido em 50 mV. Nesta amplitude foram estudadas as frequências entre 30 a 140 Hz observando-se a frequência de 90 Hz como o melhor parâmetro para o estudo deste fungicida conforme mostra a **Figura 27**.

Foi feito também uma curva analítica para o método a partir da concentração de fungicida versus as correntes de picos anódico e catódico. Esta curva se mostrou é linear em todo o intervalo, segundo a equação:

$$I_{pa} = 0,0705 C + 2,0 \times 10^{-7} e, R = 0,9902.$$

Sendo I_{pa} = corrente do pico anódico, C = concentração (mol/L) e R = coeficiente de correlação linear conforme mostra a **Figura 29**.

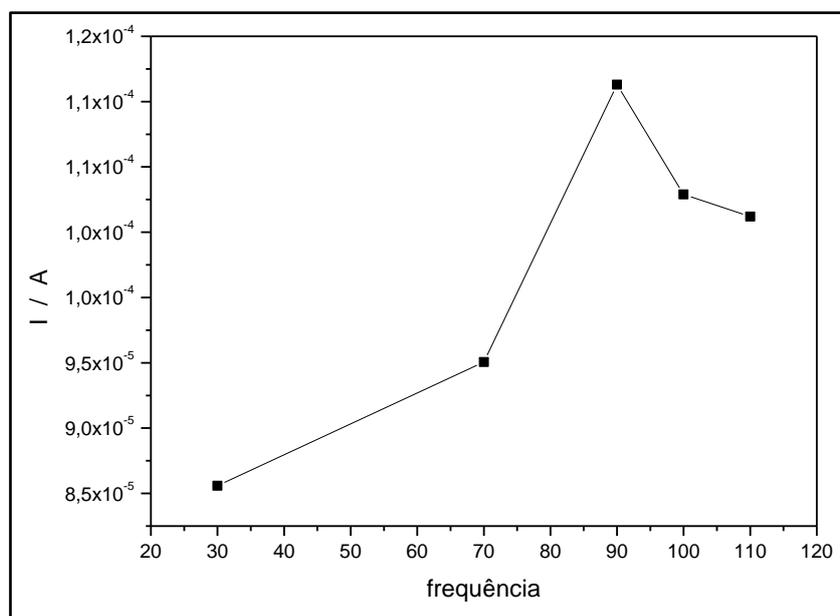


Figura 26: Estudo de melhor frequência para a voltametria de onda quadrada na determinação do fungicida Oxicloreto de cobre.

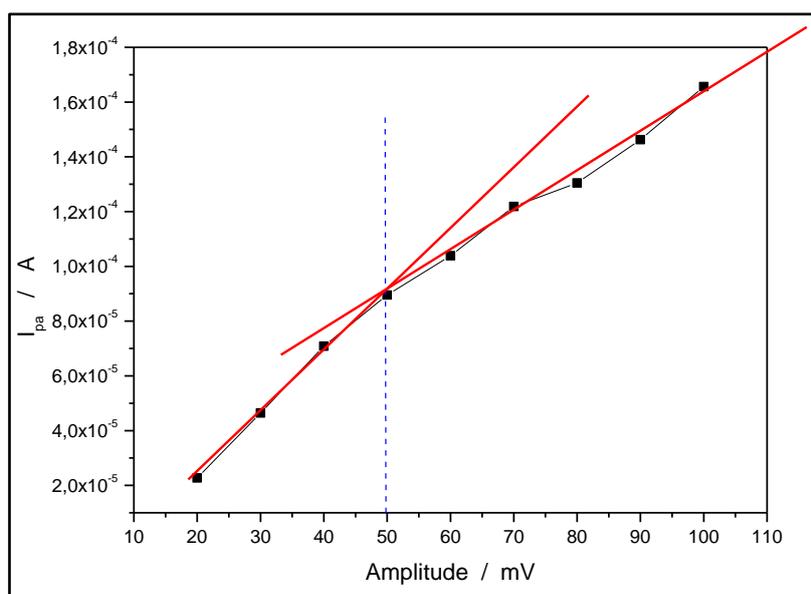


Figura 27: Estudo de melhor amplitude para a voltametria de onda quadrada aplicada na determinação do fungicida Oxicloreto de cobre.

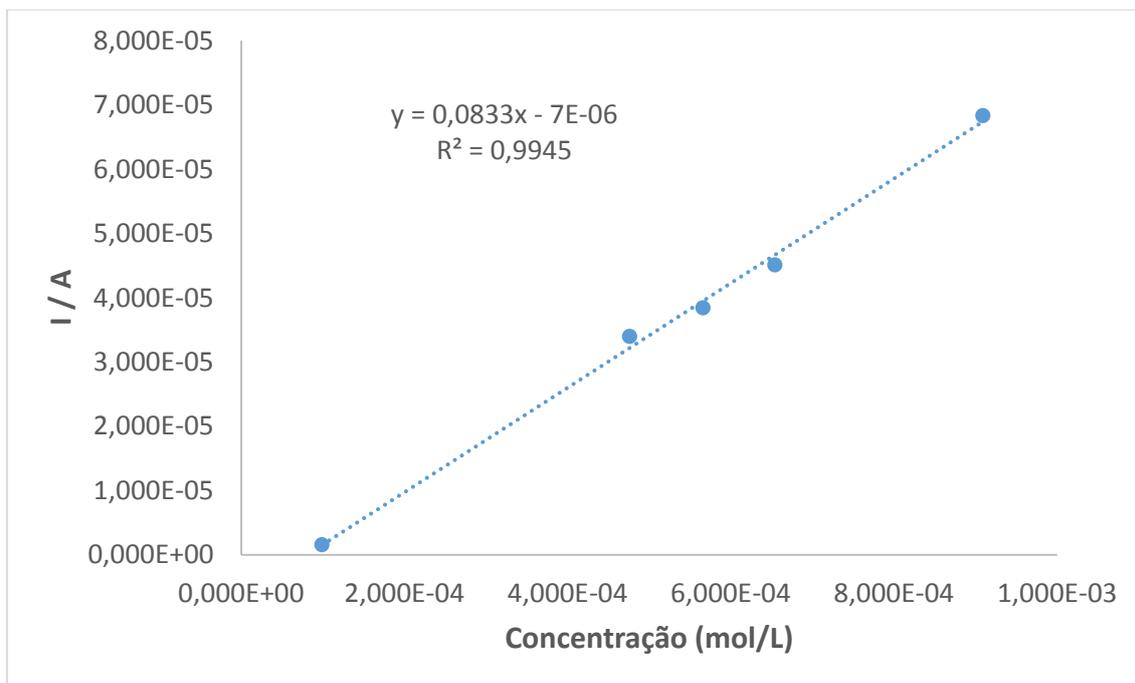


Figura 28: Curva analítica para estudo da sensibilidade da onda quadrada na determinação do Oxicloreto de cobre.

A sensibilidade do método expressa pelo coeficiente angular é de $2,0 \times 10^{-7}$ e o limite de detecção foi obtido através da fórmula:

$$LD = 3SD / B$$

Em que SD é o desvio padrão e B é o coeficiente angular da reta obtido através do gráfico de regressão linear sendo encontrado valores de $4,26 \times 10^{-5}$ mol/L para o limite de detecção do fungicida.

CAPÍTULO 4
CONCLUSÃO

4 CONCLUSÃO

O presente trabalho mostrou a viabilidade do uso da técnica de voltametria cíclica sobre o comportamento eletroquímico do fungicida Oxidloreto de Cobre utilizando o eletrodo de carbono vítreo. Esse estudo permitiu verificar que, nas condições trabalhadas, eletroquimicamente o composto responde em função dos íons cobre presentes em sua molécula.

Foi possível identificar variáveis como pH ideal (pH 2), velocidade de varredura (85 mV/s) e potencial (-0,6 a +0,8 V) onde se verificou intensidades de picos anódico e catódico para o processo redox envolvido no Oxidloreto de cobre. Além disso, identificou-se a reversibilidade do processo como quase-reversível e controlado por adsorção.

Quanto a aplicação da metodologia em amostras de frutos e verduras, os resultados mostraram a necessidade de tratamento das amostras e/ou a aplicação de outros métodos voltamétricos com maior sensibilidade que a voltametria cíclica.

CAPÍTULO 5
REFERÊNCIAS

5 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. **Monografias de agrotóxicos**. Atualizado em 08 de dezembro de 2015. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Monografias+de+Agrotoxicos/Monografias>. Acesso em 18 de Dezembro de 2015.

AGOSTINHO, S. M. L.; VILLAMIL, R. F. V. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, Vol. 27, n. 5, p. 813-817, 2004

BANDI, K. R. et al. Electroanalytical and naked eye determination of Cu^{2+} ion in various environmental samples using 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol based Schiff bases. **Materials Science and Engineering C**, Vol. 34, n. 1, p. 149–157, 2014.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods fundamentals and applications**. New York: John Wiley & Sons, 1980.

BLAIR, A.; et al. Pesticides and human health. **Occup Environ Med**, vol. 72, n. 2, p. 81-83, 2015.

BERTI, A. P. et al. Efeitos da contaminação do ambiente aquático por óleos e agrotóxicos. **Revista de Saúde e Biologia**, Vol. 4, n. 1, p. 45-51, 2009.

BOOCK, M. V.; NETO, J. G. M. Estudos toxicológicos do oxicloreto de cobre para tilápia vermelha (*Oreochromis sp.*). **Arquivos do Instituto Biológico**, Vol. 67, n. 2, p. 215-221, 2000.

_____. Estudos sobre a toxicidade aguda do oxicloreto de cobre para o peixe *Poecilia reticulata*. **Boletim do Instituto de Pesca**, Vol. 31, n. 1, p. 29 - 35, 2005.

CABRERA et al. Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do estado do RS. **Química Nova**, vol. 31, n. 8, p. 1982-1986, 2008.

CALDAS, S. S. et al. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, vol. 34, n. 9, p. 1604-1617, 2011.

CELLA, A. L. **Ecotoxicologia do agrotóxico fipronil em pacu (*Piaractus mesopotamicus* Holmerg) e paulistinha (*Danio rerio*) e resíduos de agrotóxicos na bacia do rio Corumbataí**. 2009. 93 p. Tese (Doutorado em Química na agricultura e no meio ambiente) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade Estadual de São Paulo, Piracicaba.

DORES, E. F. G. de 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**, vol 24, n. 1, p. 27-36, 2001.

ECOBICHON, D. J. Pesticide use in developing countries. **Toxicology**, Vol. 160, n. 1, p. 27-33, 2001.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA (2009). **Reregistration Eligibility Decision (RED) for Coppers**. EPA 738-R-09-304, 176 p. 2009.

FERREIRA, M. D.; MINAMI. K. Qualidade de bulbos de cebola em consequência de tratamentos pré-colheita. **Scientia Agricola**, Vol.57, n.4, p.693-701, 2000.

FILHO, V. E. M.; CHIERICE. G. O. Estudo voltamétrico do complexo de cobre(II) com o ligante vermelho de Alizarina S, adsorvido na superfície do eletrodo de grafite pirolítico. **Química Nova**, Vol, 22, n. 3, p. 312-315, 1999.

FRY, A. J. **Synthetic organic electrochemistry**. 1ª edição. Harper&Row Publishers, New York, 1972.

FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. **Normas de uso de eletrodos no Laboratório de Eletroquímica do Instituto de Química-UNESP**. São Paulo: jul. 2014.

GALLI, A. et al. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. **Química Nova**, vol. 29, n. 1, p. 105-112, 2006.

GARBELLINI, G. S. et al. Metodologias eletroanalíticas para a determinação de herbicidas triazínicos por voltametria de onda quadrada e técnicas de deconvolução. **Química Nova**, Vol. 30, n. 8, p. 2025-2034, 2007.

GREEF, R. et al. **Instrumental Methods in Electrochemistry**. 1ª edição. Ellis Horwood Ltd, Publisher: Nova York, p. 179 – 228, 1985.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 8ª edição, LTC, Rio de Janeiro, 2012.

HASSE, E. E. S. **Remoção de Cobre (II) em eletrodos de platina-polipirrol e carbono vítreo reticulado**. 1998. 102 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

JANCULA, D.; MARŠÁLEK, B. Critical review of actually available chemical compounds for prevention and management of cyanobacterial blooms. **Chemosphere**, Vol. 85, n. 9, p. 1415–1422, 2011.

JANEGITZ, B. C. Determinação voltamétrica por redissolução anódica de Cu(II) em águas residuárias empregando um eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana. **Química Nova**, Vol. 30, n. 7, p. 1673-1676, 2007

KIAUNE, L.; SINGHASEMANON, N. Pesticidal Copper (I) Oxide: Environmental Fate and Aquatic Toxicity. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, Vol. 1, n. 1, p. 1-26, 2011.

LAVIOLA, B. G. et al. Dinâmica de cálcio e magnésio em folhas e frutos de *Coffea arabica*. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Vol. 31, n.1, p. 319-329, 2007.

LEITE, K. C.; TORRES, M. B. R. O uso de agrotóxicos pelos trabalhadores rurais do assentamento Catingueira Baraúna - RN. **Revista Verde de agroecologia e desenvolvimento sustentável**, Vol.3, n. 4, p. 06-28, 2008.

LI, J.; CHI, Y. Determination of carbendazim with multiwalled carbon nanotubes-polymeric methyl red film modified electrode. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, Vol. 93, p. 101–104, 2009.

LONDRES, F. **Agrotóxicos no Brasil**: um guia para ação em defesa da vida. 1ª edição. AS-PTA – Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa: Rio de Janeiro, 2011.

Manual de Vigilância da Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos. Brasília, 1996. OPAS/OMS. Representação do Brasil. Disponível em <http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/livro2.pdf>. Acessado em 03/07/2016.

NASCIMENTO, D. S. DO. **Determinação simultânea de Cu, Pb, Cd, Ni, Co e Zn em etanol combustível por voltametria de redissolução adsorptiva e calibração multivariada**. 2013. 85 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2013.

OLIVEIRA-FILHO, E. C. et al. Comparative study on the susceptibility of fresh water species to copper-based pesticides. **Chemosphere**, Vol. 56, n. 4, p. 369–374, 2004.

PPDB: **Pesticide Properties DataBase. Oxidoreto de Cobre**. Estado general: ¿Es el diagrama de la estructura dicopper (II) chloride trihydroxide/imagen disponible? Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/Reports/177.htm#none> Acessado em Julho de 2016.

PRESTES, O. D. et al. Quechers: Um método moderno de preparo de amostra para determinação multirresíduos de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Química Nova**, Vol. 32, n. 6, p. 1620-1634, 2009.

SARGENTELLI, V. et al. Aspectos do metabolismo do cobre no homem. **Química Nova**, Vol. 19, n. 3, p. 290-293, 1996.

SAWYER, D. T.; ROBERT JR, J. L. **Experimental Electrochemistry for Chemistry**. John Willey & Sons, p. 66 – 69, 1974.

SHAIKH, A. A. et al. A cyclic voltammetric study of the influence of supporting electrolytes on the redox behavior of Cu(II) in aqueous medium. **Journal of Bangladesh Chemical Society**, Vol. 24, n. 2, p. 158-164, 2011.

SILVA, Z. A. DA. **Determinação simultânea de pesticidas utilizando métodos eletroanalíticos e quimiométricos**. 2011. 120 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, 2011.

SINGH, A. K. et al. Electroanalytical studies on Cu (II) ion-selective sensor of coated pyrolytic graphite electrodes based on N₂S₂O₂ and N₂S₂O₃ heterocyclic benzothiazol ligands. **Materials Science and Engineering C**, Vol. 41, n. 1, p. 206–216, 2014.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8^a edição, Cengage Learning, São Paulo, 2009.

SOUZA, M. DE F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova**, Vol. 20 n. 2, p. 191-195, 1997.

SOUZA, P. H. M. DE. **Estudos eletroquímicos de complexos de Cu(II) de antibióticos da classe das fluorquinolonas**. 2011. 119 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

SOUZA, D. et al. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, Vol. 26, n. 1, p. 81-89, 2003.

_____. Voltametria de onda quadrada. Segunda: Aplicações. **Química Nova**, Vol. 27, n. 5, p. 790-797, 2004.

_____. Utilização de eletrodos sólidos de amálgama para a determinação analítica de compostos orgânicos e inorgânicos. **Química Nova**, Vol. 34, n. 3, p. 487-496, 2011.

THIER, H. P.; KIRCHHOFF, J. **Manual of pesticide: Residue analysis**. Vol. I and II, DFG: Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1985.

WANG, J. **Analytical electrochemistry**. 2^a edição, Wiley VCH, New York, 2000.

XING, H. et al. Highly sensitive simultaneous determination of cadmium (II), lead (II), copper (II), and mercury (II) ions on N-doped graphene modified electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Vol. 760, n. 1, p. 52–58, 2016.

YANG, J. et al. An electrochemical fungicide pyrimethanil sensor based on carbon nanotubes/ionic-liquid construction modified electrode. **Food Chemistry**, Vol. 187, n. 1, p. 1–6, 2015.

ZAVATTI, L. M. S.; ABAKERLI, R. B. Resíduos de agrotóxicos em frutos de tomate. **Pesquisa agropecuária brasileira**, Vol.34, n.3, p. 473-480, 1999.