

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA PARA RECURSOS AMAZÔNICOS

DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE UMA
METODOLOGIA ELETROANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO
DO INSETICIDA THIOBEL 500 UTILIZANDO O ELETRODO DE
CARBONO VÍTREO.

JOÃO FERREIRA REIS NETO

ITACOATIARA – AM

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PARA RECURSOS AMAZÔNICOS

JOÃO FERREIRA REIS NETO

DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE UMA METODOLOGIA
ELETROANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DO INSETICIDA
THIOBEL 500 UTILIZANDO O ELETRODO DE CARBONO VÍTREO.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos pela Universidade Federal do Amazonas.

Orientador: Prof. Dr. Valdomiro Lacerda Martins

Co-Orientadora: Prof^a Dr^a Fabiana Maria Monteiro Paschoal

ITACOATIARA – AM

2020

Ficha Catalográfica

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

R375e Reis Neto, João Ferreira
Desenvolvimento e validação de uma metodologia eletroanalítica para determinação do inseticida Thiobel 500 utilizando o eletrodo de carbono vítreo / João Ferreira Reis Neto, Valdomiro Lacerda Martins. 2020
75 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Valdomiro Lacerda Martins
Coorientador: Fabiana Maria Monteiro Paschoal
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Carbamato . 2. Voltametria. 3. Figuras de Mérito. 4. Pesticida. I. Martins, Valdomiro Lacerda. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

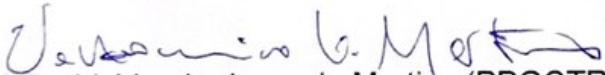
João Ferreira Reis Neto


Desenvolvimento e validação de uma metodologia eletroanalítica para a determinação do inseticida Thiobel 500 utilizando um eletrodo de carbono vítreo.


Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos da Universidade Federal do Amazonas, como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos, área de concentração Desenvolvimento Científico e Tecnológico em Recursos Amazônicos.

Aprovado(a) em 06 de março de 2020.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Valdomiro Lacerda Martins (PPGCTRA) (Presidente)
Universidade Federal do Amazonas


Prof. Dr. Geone Maia Corrêa (ICET)
Universidade Federal do Amazonas


Profa. Dra. Margarida Carmo de Souza (ICET)
Universidade Federal do Amazonas

Dedico este trabalho,

*À minha mãe Tereza Nelma Rodrigues Reis, mulher
guerreira, de inestimável valor, por quem tenho
enorme admiração.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, criador da vida e guia dos meus passos.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Valdomiro Lacerda Martins e Prof^a Dr^a Fabiana Maria Monteiro Paschoal, por terem acreditado em meu trabalho e me proporcionado todas as ferramentas necessárias para o desenvolvimento do projeto.

Ao professor Gerlândio Suassuna Gonçalves por ter cedido o inseticida para realização do projeto.

Aos membros da banca por aceitarem avaliar este trabalho.

Aos meus amigos e à minha família que direta ou indiretamente participou de cada etapa desta conquista, em especial a minha mãe, Tereza Nelma, meus irmãos, Otávio Reis e Thaynara Reis, minha tia, Tânia Maria, aos meus avós, Tereza Adagilda e João Reis e à minha amiga Maria Beatriz.

Às agências de fomento FAPEAM e CAPES pelo investimento e incentivo na pesquisa.

RESUMO

O uso indiscriminado de pesticidas tem se tornado um problema relacionado à saúde pública, devido à exposição de um grande número de pessoas a esses produtos, além de ser considerado um dos principais causadores de contaminação do solo e de águas superficiais e subterrâneas. O Thiobel 500 é um inseticida/fungicida de contato e ingestão, do grupo químico carbamato, utilizado em diversas culturas. Este trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho do eletrodo de carbono vítreo na determinação do Thiobel 500, através do estudo de parâmetros químicos e voltamétricos com auxílio das técnicas de voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada. Além disso, é apresentado o estudo das figuras de mérito, com intuito de validar a metodologia proposta para determinação do inseticida. A voltametria cíclica permitiu determinar a melhor faixa de potencial para determinação Thiobel 500, que foi de +1,0 V a +1,4 V, através dela definiu-se também o tampão acetato com pH 4,5 como parâmetro para determinação do inseticida. A partir do estudo da velocidade de varredura, na voltametria cíclica, foi possível observar que a natureza do processo eletródico do Thiobel 500 sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo é controlado por um processo de difusão das espécies eletroativas da solução para a superfície do eletrodo, o que foi confirmado no estudo de frequência através da voltametria de onda quadrada. Os melhores parâmetros definidos no estudo da voltametria de onda quadrada, para a determinação do inseticida, foram: frequência de 60 Hz, amplitude de 60 mV, incremento de potencial de 5 mV, potencial de pré-concentração de +0,9 V e tempo de pré-concentração de 60 s. A partir da otimização desses parâmetros realizou-se o estudo da concentração do inseticida, que permitiu a obtenção de uma curva de calibração para a quantificação do inseticida com comportamento linear e coeficiente de determinação de 0,99596. O estudo das figuras de mérito permitiu a obtenção do LD de 0,0403 ppm, LQ de 0,1343 ppm. A exatidão do sinal analítico foi avaliada pela repetibilidade e reprodutibilidade para uma solução 5 ppm de Thiobel 500, obtendo-se um coeficiente de variação de 2,14 e 3,41%, respectivamente. A recuperação aparente do inseticida foi avaliada através do método de adição de padrão, em duas amostras de água de torneira, obtendo valores de recuperação de 102,82 % e 101,71 %. Os valores obtidos demonstram a viabilidade do uso do eletrodo de carbono vítreo para determinação eletroquímica do inseticida Thiobel 500.

Palavras Chave: Carbamato, Voltametria, Figuras de Mérito, Pesticida.

ABSTRACT

The indiscriminate use of pesticides has become a problem related to public health, due to the exposure of a large number of people to these products, in addition to being considered one of the main causes of contamination of soil and surface and groundwater. Thiobell 500 is a contact and ingestion insecticide / fungicide, from the chemical group carbamate, used in several cultures. This work aims to evaluate the performance of the vitreous carbon electrode in determining the Thiobell 500, through the study of chemical and voltammetric parameters with the aid of cyclic voltammetry and square wave voltammetry. In addition, the study of the figures of merit is presented, in order to validate the proposed methodology for determining the insecticide. Cyclic voltammetry allowed the determination of the best potential range for determining Thiobell 500, which was from +1.0 V to +1.4 V, through which the acetate buffer with pH 4.5 was also defined as a parameter for determining the insecticide. From the study of the scanning speed, in cyclic voltammetry, it was possible to observe that the nature of the electrode process of Thiobell 500 on the surface of the glassy carbon electrode is controlled by a process of diffusion of the electroactive species of the solution to the electrode surface, which was confirmed in the frequency study using square wave voltammetry. The best parameters defined in the study of square wave voltammetry, for the determination of the insecticide, were: frequency of 60 Hz, amplitude of 60 mV, potential increase of 5 mV, pre-concentration potential of +0.9 V and time pre-concentration of 60 s. From the optimization of these parameters, the study of the concentration of the insecticide was carried out, which allowed the obtainment of a calibration curve for the quantification of the insecticide with linear behavior and coefficient of determination of 0.99596. The study of the figures of merit allowed obtaining the LD of 0.0403 ppm, LQ of 0.1343 ppm. The accuracy of the analytical signal was evaluated by repeatability and reproducibility for a 5 ppm solution of Thiobell 500, obtaining a coefficient of variation of 2.14 and 3.41%, respectively. The apparent recovery of the insecticide was evaluated using the standard addition method, in two samples of tap water, obtaining recovery values of 102.82% and 101.71%. The obtained values demonstrate the feasibility of using the vitreous carbon electrode for electrochemical determination of the insecticide Thiobell 500.

Keywords: Carbamate, Voltammetry, Figures of Merit, Pesticide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Consumo de agrotóxicos e afins no Brasil	14
Figura 2 - Fórmula estrutural do Cloridrato de Cartape.....	19
Figura 3 - Programação de potencial imposta ao eletrodo de trabalho na voltametria cíclica	24
Figura 4 - Voltamograma obtido na voltametria cíclica	24
Figura 5 - Programação de potencial imposta ao eletrodo de trabalho na voltametria de onda quadrada	25
Figura 6 - Computador acoplado ao potenciostato e ao sistema de três eletrodos	32
Figura 7 - (A) Eletrodo de Referência (Ag/AgCl); (B) Contra-eletrodo (fio de platina); (C) Eletrodo de Trabalho (Carbono Vítreo); (D) Célula Eletroquímica e (E) Célula Eletroquímica equipada	32
Figura 8 - Teste de solubilidade para Thiobel 500	36
Figura 9 - Voltamograma cíclico para o eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de Bismuto em Tampão Acetato ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com pH 4,5	37
Figura 10 - Voltamograma Cíclico para o inseticida Thiobel 500 (3 ppm) em tampão Acetato com pH 4,5 e velocidade de varredura de 80 mVs^{-1}	38
Figura 11 - Voltamograma Cíclico para o inseticida Thiobel 500 (3 ppm) em tampão BR com pH 1,5 e velocidade de varredura de 80 mVs^{-1}	39
Figura 12 - Voltamogramas Cíclicos para o inseticida Thiobel (2 ppm) com velocidade de varredura de 80 mVs^{-1} em diferentes valores de pH utilizando o tampão acetato e o tampão BR	41
Figura 13 - Voltamograma Cíclico para o inseticida Thiobel (2 ppm) em tampão Acetato com pH 4,5 e para diferentes velocidades de varredura	42
Figura 14 - Relação entre o $\log I$ vs $\log v$	43
Figura 15 - Relação da corrente vs a raiz quadrada da velocidade de varredura	43
Figura 16 - Voltamogramas Cíclicos para diferentes concentrações do Thiobel 500 em tampão Acetato com pH 4,5 e velocidade de varredura de 80 mVs^{-1}	45
Figura 17 - Curva de calibração obtida a partir da variação da concentração do Thiobel 500 utilizando a voltametria cíclica.....	46
Figura 18 - Voltamograma de onda quadrada do estudo de frequência com amplitude fixada em 50 mV, potencial de pré-concentração de + 0,9 V e tempo de pré-concentração de 60 s para 3 ppm do Thiobel 500.....	47
Figura 19 - Variação da intensidade de corrente de pico anódico dos voltamogramas de voltametria de onda quadrada em função da frequência para a solução de Thiobel 500 na concentração de 3 ppm.....	48
Figura 20 - Relação da corrente vs a raiz quadrada da frequência	49
Figura 21 - Voltamograma de onda quadrada do estudo de amplitude com frequência fixada em 60 Hz, potencial de pré-concentração de + 0,9 V e tempo de pré-concentração de 60 s para 3 ppm do Thiobel 500	50
Figura 22 - Variação da intensidade de corrente de pico anódico dos voltamogramas de voltametria de onda quadrada em função da amplitude para a solução de Thiobel 500 na concentração de 3 ppm.....	51

Figura 23 - Voltamograma de onda quadrada do estudo de incremento de potencial com frequência fixada em 60 Hz, amplitude de 60 mV, potencial de pré-concentração de + 0,9 V e tempo de pré-concentração de 60 s para 3 ppm do Thiobel 500	52
Figura 24 - Variação da intensidade de corrente de pico anódico dos voltamogramas de voltametria de onda quadrada em função do incremento de potencial para a solução de Thiobel 500 na concentração de 3 ppm.....	53
Figura 25 - Voltamograma de onda quadrada do estudo do potencial de pré-concentração com amplitude de 60 mV, frequência de 60 Hz, incremento de potencial de 5mV e tempo de pré-concentração de 60 s para 3 ppm do Thiobel 500	54
Figura 26 - Variação da intensidade de corrente de pico anódico dos voltamogramas de Voltametria de onda quadrada em função do potencial de pré-concentração aplicado para a solução de Thiobel 500 na concentração de 3 ppm	55
Figura 27 - Voltamograma de onda quadrada do estudo do tempo de pré-concentração com amplitude fixada em 60 mV, frequência de 60 Hz e potencial de pré-concentração de + 0,9 V para 3 ppm do Thiobel 500.....	56
Figura 28 - Variação da intensidade de corrente de pico anódico dos voltamogramas de Voltametria de onda quadrada em função do tempo de pré-concentração aplicado para a solução de Thiobel 500 na concentração de 3 ppm	56
Figura 29 - Voltamogramas de Onda Quadrada para diferentes concentrações do inseticida Thiobel 500 em tampão Acetato com pH 4,5, frequência de 60 Hz, amplitude de 60 mV, potencial de pré-concentração de + 0,9 V e tempo de pré-concentração de 60 s.....	57
Figura 30 - Curva de calibração obtida a partir da variação da concentração do Thiobel 500 utilizando a voltametria de onda quadrada.....	58
Figura 31 - Estudo de Recuperação aparente do inseticida em eletrólito suporte por meio da técnica de voltametria de onda quadrada	63
Figura 32 - Estudo de Recuperação aparente do inseticida em amostra de água de torneira (A ₁) por meio da técnica de voltametria de onda quadrada	64
Figura 33 - Estudo de Recuperação aparente do inseticida em amostra de água de torneira (A ₂) por meio da técnica de voltametria de onda quadrada	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Teste de Repetibilidade do Thiobel 500	61
Tabela 2 - Teste de Reprodutibilidade do Thiobel 500.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS

A – Ampere

Ag – Prata

AgCl – Cloreto de Prata

b – Coeficiente angular

BR - Britton-Robinson

C₂H₅OH – Etanol

C₃H₆O – Acetona

CH₃OH – Metanol

CHCl₃ – Clorofórmio

CV – Coeficiente de Variação

E – Potencial

E_{p/2}: Potencial de meio pico

ECV – Eletrodo de Carbono Vítreo

F – Constante de Faraday

f – Frequência

H₂O – Água

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico

Hz – Hertz

I – Corrente

I_p_a – Corrente de Pico Anódica

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

M – Média

mL – Mililitro

mV – Milivolt

n – Número de elétrons

N₂ – Nitrogênio Gasoso

NaOH – Hidróxido de sódio

pH – Potencial hidrogeniônico

Pka – Constante de ionização

ppb – Parte por bilhão

ppm – Parte por milhão

R – Constante universal dos gases

s – Desvio padrão

s – segundo

T – Temperatura

v - Velocidade de Varredura

V - Volt

VC – Voltametria Cíclica

VOQ – Voltametria de Onda Quadrada

α – Coeficiente de transferência eletrônica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Pesticidas	16
1.2 Pesticidas Carbamatos	18
1.2.3 Thiobel 500	19
1.2.3 Métodos de Determinação de Pesticidas	20
1.3 Técnicas Voltamétricas	21
1.3.1 Voltametria Cíclica	23
1.3.2 Voltametria de Onda Quadrada	25
1.4 Eletrodo de Trabalho	26
1.5 Validação da Metodologia Analítica	27
1.5.1 Linearidade	28
1.5.2 Sensibilidade	28
1.5.3 Precisão	29
1.5.4 Exatidão	30
1.6 Objetivos	30
1.6.1 Objetivo Geral	30
1.6.2 Objetivos Específicos	31
2 METODOLOGIA	31
2.1 Instrumentação	31
2.2 Soluções e Reagentes	33
2.3 Solubilidade do Thiobel 500	33
2.4 Pré-Tratamento do Eletrodo	34
2.5 Metodologias Eletroanalíticas	34
2.5.1 Voltametria Cíclica	34
2.5.2 Voltametria de Onda Quadrada	35
2.6 Validação da metodologia analítica	35
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
3.1 Teste de Solubilidade	35
3.2 Voltametria Cíclica	36
3.2.1 Estudo da Janela de Potencial do Eletrodo de Trabalho	36
3.2.2 Estudo do comportamento voltamétrico do inseticida Thiobel 500	38

3.2.3 Estudo do pH do eletrólito suporte.....	40
3.2.4 Estudo da velocidade de varredura.....	41
3.2.5 Estudo da concentração do inseticida através da Técnica de Voltametria Cíclica..	45
3.3 Voltametria de Onda Quadrada.....	46
3.3.1 Estudo da Frequência.....	47
3.3.2 Estudo da Amplitude	50
3.3.3 Estudo da variação do incremento de potencial	52
3.3.4 Estudo do potencial de pré-concentração	54
3.3.5 Estudo do tempo de pré-concentração.....	55
3.3.6 Estudo da concentração do inseticida através da técnica de voltametria de onda quadrada.....	57
3.4 Determinação das Figuras de Mérito.....	58
3.4.1 Linearidade.....	59
3.4.2 Sensibilidade	59
3.4.3 Precisão	60
3.4.3 Exatidão	62
4 CONCLUSÃO	66
REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

As principais transformações ocorridas na agricultura mundial iniciaram com a Revolução Verde, após o fim da Segunda Guerra Mundial, e seguiu com as transformações mais recentes, em curso a partir do início dos anos 90, marcada pela globalização econômica e pela constituição de grandes empresas, agroindustriais e varejistas, que controlam o mercado mundial (NUNES, 2007).

O impacto das atividades agrícolas, no que diz respeito à qualidade da água e do solo, tem despertado o interesse de pesquisadores no mundo inteiro. Práticas como fertilização, irrigação e aplicação de pesticidas são fontes com potencial para a introdução e o acúmulo de metais pesados e outros elementos em solos cultiváveis e água potável (MARTOS, 2014).

O mercado brasileiro de pesticidas cresceu rapidamente na última década, num ritmo de crescimento maior que o dobro do apresentado pelo mercado global (RIGOTTO *et al.*, 2014; BELCHIOR *et al.*, 2017). A utilização destes produtos ultrapassou a marca de 500 mil toneladas nos últimos anos (IBAMA, 2020), como mostra a **Figura 1**.

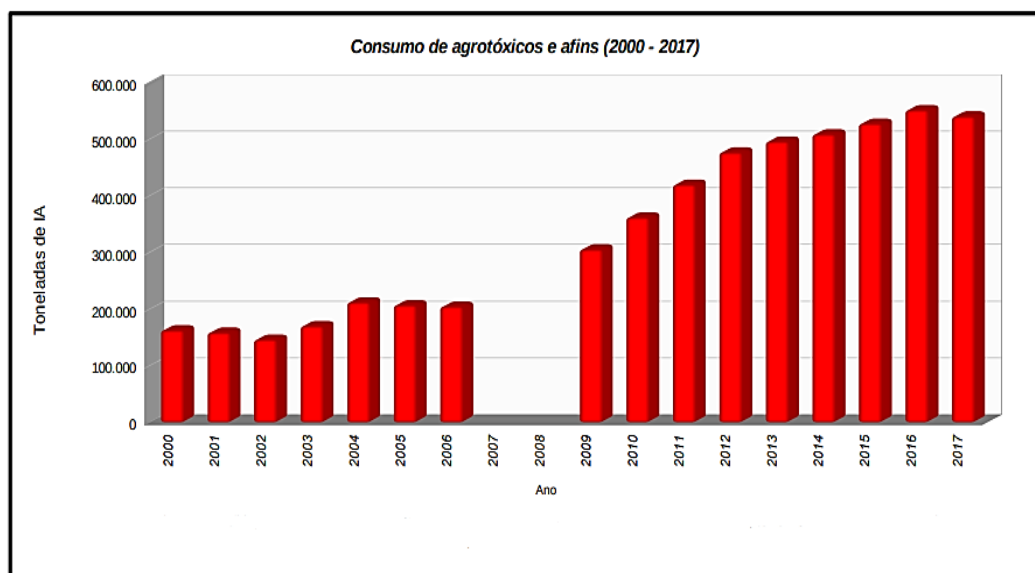


Figura 1 - Consumo de agrotóxicos e afins no Brasil
FONTE: IBAMA, 2020.

Devido à exposição de um grande número de pessoas a esses produtos, seja nas fábricas de pesticidas, nas suas proximidades, na aplicação destes na agricultura ou até mesmo no consumo de alimentos contaminados, os pesticidas têm se tornado um importante problema de saúde pública, que merece bastante atenção (RIGOTTO *et al.*, 2014).

Nos últimos 10 anos, cerca de 40 mil pessoas foram atendidas no sistema de saúde brasileiro devido ao uso inadequado de pesticidas. Desse total, 26 mil pacientes tiveram intoxicação confirmada por médicos, com sinais clínicos como náuseas, diarreias ou problemas respiratórios, ou mesmo alterações bioquímicas no sangue e urina, detectadas por exames laboratoriais. Segundo os registros, na maior parte dos casos o paciente foi curado. Mas há centenas de casos de mortes: 1.824 pessoas morreram devido à intoxicação e outras 718 pessoas permaneceram com sequelas, como insuficiência respiratória, problemas nos rins ou lesões no fígado. Os dados revelam também uma grande quantidade de tentativas de suicídio por agrotóxicos e milhares de envenenamentos no ambiente de trabalho (HRW, 2018).

O uso indiscriminado desses produtos é um dos principais causadores de contaminação de águas superficiais e subterrâneas devido a ação das chuvas e de irrigação, que fazem com que haja escoamento dos produtos aplicados nas plantações ou no solo fazendo com que estes cheguem aos reservatórios de água (GARCIA & ROLLEMBERG, 2007).

A necessidade do desenvolvimento de metodologias capazes de detectar substâncias nocivas ao meio ambiente, em baixas concentrações, tem sido um fator de grande interesse no campo da química analítica, pois mesmo contaminações em nível de traço podem ser perigosas para espécies que bioacumulam no ambiente e até mesmo em organismos vivos, como os metais pesados (OLIVEIRA, 2008).

Os principais métodos de análise de pesticidas são os cromatográficos, destacando-se a cromatografia líquida e gasosa. Tais métodos são precisos, seletivos e sensíveis, mas são

também muito caros e trabalhosos, exigindo laboratórios muito bem equipados e mão-de-obra qualificada (OLIVEIRA, 2004).

As técnicas eletroanalíticas também têm sido utilizadas para determinação do efeito de pesticidas em águas naturais, solos, frutas, etc. (CABRAL *et al.*, 2003; BARROSO *et al.*, 2006; GARBELLINI *et al.*, 2007; OLIVEIRA, 2008; AZAB *et al.*, 2012; COSTA *et al.*, 2017), essas técnicas relacionam medidas de quantidades elétricas, tais como, corrente, potencial e carga, com parâmetros químicos (VAZ *et al.*, 1996).

1.1 Pesticidas

O Art. 1º, Inciso IV, do Decreto n. 4.074, de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei n. 7.802, de 11 de julho de 1989, dispondo sobre os parâmetros de uso, produção, comercialização e fiscalização, define os agrotóxicos, pesticidas e afins como produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cujo objetivo seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de conservá-la da ação prejudicial de seres vivos considerados nocivos (MAPA, 2002).

As formulações de pesticidas são constituídas de princípios ativos, que é o termo usado para descrever os compostos responsáveis pela atividade biológica desejada. O mesmo princípio ativo pode ser vendido sob diferentes formulações e diversos nomes comerciais, também podemos encontrar produtos com mais de um princípio ativo (BRAIBANTE & ZAPPE, 2012). Basicamente os pesticidas são utilizados na agricultura com três objetivos, sendo eles: a obtenção de grandes produções, melhor qualidade das culturas e redução do trabalho e gastos com energia (BELLUCK *et al.*, 1991).

Apesar de essas substâncias serem desenvolvidas para agir em determinados tipos de organismos, são potencialmente prejudiciais para todos os organismos vivos expostos a esses produtos. Dependendo de sua toxicidade e do tempo que permanece disponível no meio ambiente (persistência), os pesticidas podem influenciar em processos básicos do ecossistema, como a respiração do solo, a ciclagem de nutrientes, a mortalidade de peixes ou aves, bem como a redução de suas populações, entre outros efeitos (REBELO *et al.*, 2010).

Os principais meios de contaminação humana por agrotóxicos são: ambiental, ocupacional e alimentar (MOREIRA *et al.*, 2002). O ser humano está sujeito a uma exposição direta e diária a esses compostos químicos nas áreas de produção, tratamento e armazenamento de produtos, e de modo indireto, mas com consequências não menos graves por estar exposto aos resíduos encontrados no meio ambiente e nos produtos consumidos (BELCHIOR *et al.*, 2017). A comunidade científica tem detectado a presença de resíduos de pesticidas em amostras de sangue humano, urina e leite materno (BELO *et al.*, 2012; PIGNATI *et al.*, 2012). Com isso, existe uma elevada possibilidade de ocorrência de anomalias congênitas, câncer, disfunções na reprodução humana, bem como distúrbios endócrinos, neurológicos e mentais (BELCHIOR *et al.*, 2017).

A classificação toxicológica dos pesticidas é feita com base nos resultados dos estudos toxicológicos agudos realizados com a formulação pretendida. No Brasil, essa classificação é realizada em função da toxicidade aguda dividindo em quatro classes: classe I – produto extremamente tóxico; classe II – produto altamente tóxico; classe III – produto moderadamente tóxico e classe IV – produto pouco tóxico (ANVISA, 2018).

O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) classifica os pesticidas quanto ao potencial de periculosidade ao meio ambiente, dividindo-os em quatro classes: classe I – produto altamente perigoso; classe II – produto muito perigoso; classe III – produto perigoso e classe IV – produto pouco perigoso (IBAMA, 2009).

Os pesticidas estão no mercado sob a forma de inseticidas, fungicidas, herbicidas, nematicidas, acaricidas, rodenticidas, moluscicidas e formicidas (BELCHIOR *et al.*, 2017).

A classe dos inseticidas é a terceira mais utilizada no Brasil (IBAMA, 2020), sendo empregada no controle de insetos que destroem as plantações na agricultura. Os principais inseticidas associados à intoxicação no ser humano têm sido os organoclorados, organofosforados e carbamatos, sendo responsáveis por milhares de mortes todos os anos (ÍNAM & BILGIN, 2013).

1.2 Pesticidas Carbamatos

Os carbamatos são pesticidas derivados do ácido carbâmico, podendo ser ésteres ou sais desse ácido, usados principalmente na agricultura como inseticidas, herbicidas, fungicidas e nematicidas (IUPAC, 2014; KINOSHITA *et al.*, 2007).

Suas estruturas são baseadas em ésteres de ácido carbâmico N-substituídos ($R_1OCONR_2R_3$). O grupo R_1 é tipicamente um fenil ou um anel aromático heterocíclico, o grupo R_2 é geralmente um metil substituinte, e o R_3 é um hidrogênio, metila ou um grupo mais complexo (NI *et al.*, 2005).

Os compostos carbamatos foram introduzidos como pesticidas no início dos anos 1950 e ainda são amplamente utilizados no controle de pragas, devido à sua vida útil relativamente curta, eficácia e amplo espectro de atividade biológica (NI *et al.*, 2004).

Os inseticidas carbamatos atuam como inibidores da acetilcolinesterase. No entanto, a fórmula geral destes compostos é distinta (ROTENBERG *et al.*, 1995). Estes inseticidas são absorvidos pelo organismo, pelas vias oral, respiratória e cutânea. A absorção por via oral ocorre nas intoxicações agudas acidentais, nas tentativas de suicídio, sendo, portanto, a principal via implicada nos casos atendidos nos serviços de emergência. A via dérmica,

contudo, é a via mais comum de intoxicações ocupacionais, seguida da via respiratória (CALDAS, 2000).

Os inseticidas carbamatos são utilizados em culturas com intuito de eliminar formigas, pulgas, grilos, moscas, baratas, pulgões, dentre outros insetos. O Carbaryl, introduzido em 1956, foi o primeiro inseticida do grupo químico carbamato (ÍNAM & BILGIN, 2013).

1.2.3 Thiobel 500

O Thiobel 500, que tem como princípio ativo o cloridrato de cartape (S,S'-(2-dimethylaminotrimethylene)bis(thiocarbamate) hydrochloride), cuja fórmula estrutural está representada na **Figura 2**, é um inseticida/fungicida de contato e ingestão, do grupo químico carbamato (ANVISA, 2019).

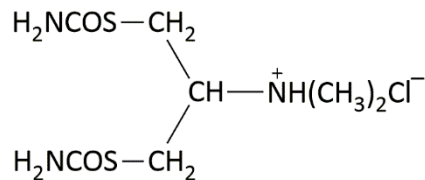


Figura 2 - Fórmula estrutural do Cloridrato de Cartape.

Tem como modalidade de emprego a aplicação foliar nas culturas de algodão, batata, café, couve, crisântemo, feijão, girassol, maracujá, melancia, melão, pepino, tomate e trigo (ANVISA, 2019).

Esse composto faz parte da classificação toxicológica de classe IV, considerado um composto pouco tóxico, e apresenta classificação ambiental de classe II, sendo um composto muito perigoso ao meio ambiente (AGROFIT, 2020).

1.2.3 Métodos de Determinação de Pesticidas

A análise de resíduos de pesticidas, nas mais diferentes matrizes, é geralmente realizada utilizando-se técnicas cromatográficas, que são utilizadas na análise química graças a sua facilidade para efetuar separações, identificar e quantificar as espécies presentes na amostra (GALLI *et al.*, 2006).

Além da utilização dessas técnicas são apontados nos trabalhos de Souza *et al.* (2003; 2004) o uso das técnicas voltamétricas de análise que de modo similar à técnicas cromatográficas possibilitam 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, sensíveis, além de apresentarem possibilidade de avaliação das espécies em estudo. Estas permitem também a realização de análises sem a necessidade de etapas de pré-purificação ou de separações prévias, além de possibilitar a determinação da concentração de pesticidas 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 pesticidas tem crescido. Com ela já foram detectados e quantificados pesticidas do grupo químico carbamato, como o Carbaril e o Carbofurano em vegetais, com utilização do eletrodo de carbono vítreo, obtendo limite de detecção de 0,1 ppm. O Tiran, em morango, utilizando o eletrodo de grafite modificado, obtendo limite de detecção de 0,0129 ppm, bem como o Promecarbe e o Propoxur, em vegetais, utilizando eletrodo de carbono vítreo, obtendo limite de detecção de 0,1 ppm (GALLI *et al.*, 2006).

Os eletrodos a base de carbono apresentam bons resultados no que diz respeito à determinação de pesticidas do grupo químico dos carbamatos. Ínam e Bilgin (2013), utilizaram

um eletrodo de nanotubos de carbono na determinação do inseticida metiocarbe, com auxílio da técnica de voltametria de onda quadrada, obtendo limite de detecção de 0,45 ppm.

Barroso *et al.* (2006), utilizaram o eletrodo de carbono vítreo no desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica para determinação do inseticida etiofencarb através da técnica de voltametria de onda quadrada, a metodologia se mostrou simples, eficiente e de baixo custo, permitindo detectar o inseticida em baixas concentrações.

Azab *et al.* (2012), utilizaram o eletrodo de carbono vítreo na determinação dos pesticidas metomil e aldicarbe, ambos carbamatos, com auxílio da voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial, e voltametria de onda quadrada o resultado foi uma nova metodologia, rápida e barata, que permite determinar tais pesticidas com limites de detecção na faixa de $\mu\text{mol L}^{-1}$.

1.3 Técnicas Voltamétricas

Os estudos sobre a eletroquímica iniciaram na Itália no final do século XVIII (1791), quando Luigi Galvani dessecava um sapo e, acidentalmente, percebeu que ao tocar com certas lâminas metálicas as terminações nervosas, os seus músculos se contraíam (PACHECO *et al.*, 2013).

As bases das técnicas voltamétricas surgiram com o estudo de Jaroslav Heyrovsky, em 1922, com o estudo de processos envolvendo íons metálicos em soluções, a partir da observação de parâmetros quantitativos e qualitativos, permitindo aplicação na identificação e quantificação de diferentes componentes em diversas matrizes (ZIMA E BAREK, 2003).

As técnicas voltamétricas permitem o estabelecimento de relações diretas entre a concentração do analito e algumas das propriedades elétricas como potencial, corrente, condutividade, resistência ou carga elétrica. Essas técnicas se apresentam como uma poderosa

ferramenta na resolução de problemas na química analítica, especialmente devido a algumas características vantajosas como elevada sensibilidade, rapidez nas determinações, custo moderado, confiabilidade e seletividade (SKOOG *et al.*, 2002).

A voltametria é uma técnica eletroanalítica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. Essa técnica é operada na presença de corrente elétrica ($i > 0$) que, por sua vez, é medida em função da aplicação de um potencial controlado (SKOOG *et al.*, 2002).

Essas técnicas são comumente realizadas com a utilização de três eletrodos: eletrodo de referência, contra-eletrodo e eletrodo de trabalho (SKOOG *et al.*, 2002). O eletrodo de referência, de área relativamente grande, tem como finalidade manter o potencial constante durante as medidas e o contra-eletrodo é utilizado para minimizar a passagem de corrente elétrica pelo eletrodo de referência (PACHECO *et al.*, 2013). O eletrodo de trabalho apresenta área relativamente pequena e é responsável por captar as reações de oxirredução envolvidas no sistema em estudo (OLIVEIRA, 2008).

As informações sobre o analito são obtidas por meio da avaliação da corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência (PACHECO *et al.*, 2013).

A corrente elétrica gerada depende de processos como a transferência de massa, transferência de carga e das reações químicas que ocorrem antes ou depois da transferência de elétrons na superfície do eletrodo de trabalho, que podem por sua vez, ser homogêneos (protonação, dimerização, etc.) ou heterogêneos (decomposições catalíticas, adsorção, dessorção, cristalização) (WANG, 2001; SKOOG *et al.*, 2002).

O transporte de massa em voltametria pode ocorrer por três formas: migração, convecção e difusão, de forma que as condições experimentais são adaptadas para que o transporte por migração e convecção sejam minimizados. No caso da migração, o uso de excesso de eletrólito

não reativo na solução ou eletrólito impede a formação de um campo elétrico devido a um gradiente de cargas. Já o transporte convectivo é minimizado cessando o distúrbio mecânico da solução (agitação mecânica e borbulhamento de gás) antes de se aplicar o potencial de trabalho (DOS SANTOS *et al.*, 2011; SKOOG *et al.*, 2002).

Dessa forma, em voltametria, o transporte de massa é feito basicamente por difusão, que é a movimentação espontânea da espécie química devido à formação de um gradiente de concentração do analito de interesse (SKOOG *et al.*, 2002).

Uma das principais vantagens dessas técnicas é a possibilidade da análise ser realizada diretamente na amostra solubilizada sem a necessidade de extrações prévias. Ainda é possível a análise de amostras coloridas ou contendo partículas sólidas (MARTOS, 2014).

Essas técnicas se apresentam como uma boa alternativa para muitas aplicações em química analítica, seja no controle de qualidade de produtos farmacêuticos, controle de qualidade de produtos alimentícios, estudos ambientais, análise de combustíveis entre outras (PACHECO *et al.*, 2013). As técnicas voltamétricas utilizadas no trabalho foram a voltametria cíclica e a voltametria de onda quadrada.

1.3.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) é, na maioria das vezes, a primeira técnica escolhida para investigar as reações envolvidas em um sistema, é empregada principalmente no estudo de diagnósticos, com intuito de obter informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos do sistema em estudo (SKOOG *et al.*, 2002).

A eficiência desta técnica se dá devido seu rápido fornecimento de informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos (WANG, 2001).

Neste tipo de voltametria a resposta da corrente é registrada quando um pequeno eletrodo estacionário, colocado em uma solução sem agitação, é excitado por uma onda triangular de potencial. O potencial varia linearmente em uma direção até um dado valor, com uma velocidade constante, a direção da varredura é invertida e o potencial volta ao valor inicial aplicado, como mostrado na **Figura 3**, os potenciais nos quais ocorrem essa reversão recebem o nome de potenciais de inversão (WANG, 2001). O potencial e a corrente são registrados simultaneamente, resultando em uma curva chamada voltamograma, representado na **Figura 4** (SKOOG *et al.*, 2002).

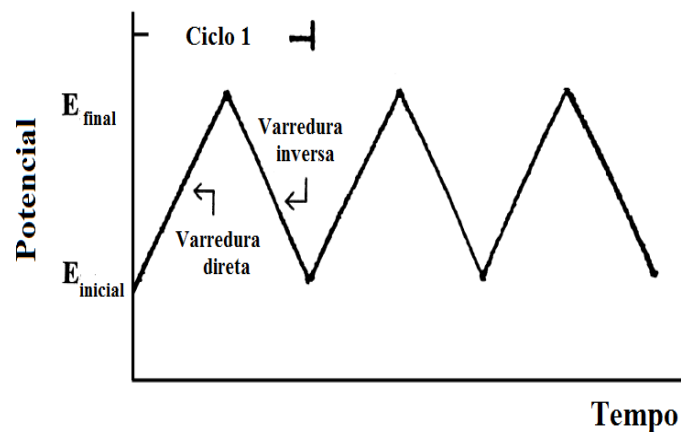


Figura 3 - Programação de potencial imposta ao eletrodo de trabalho na voltametria cíclica

FONTE: PACHECO *et al.*, 2013.

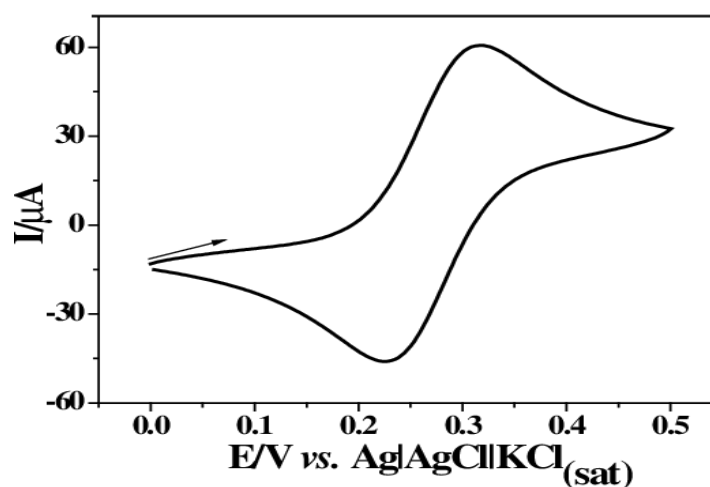


Figura 4 - Voltamograma obtido na voltametria cíclica

FONTE: PACHECO *et al.*, 2013.

Geralmente a variação da velocidade de varredura no perfil do voltamograma é estudada para obtenção de parâmetros cinéticos e de reversibilidade do sistema eletroquímico, além de determinar o processo pelo qual as espécies chegam à superfície do eletrodo e na identificação de reações homogêneas acopladas (PACHECO *et al.*, 2013).

1.3.2 Voltametria de Onda Quadrada

Na voltametria de onda quadrada (VOQ) a varredura de potenciais é feita a partir da superposição de uma onda quadrada de potenciais, onde a frequência e amplitudes devem ser definidas, e um degrau de potencial com um valor de potencial constante a cada ciclo da onda, como representado na **Figura 5** (OLIVEIRA, 2008).

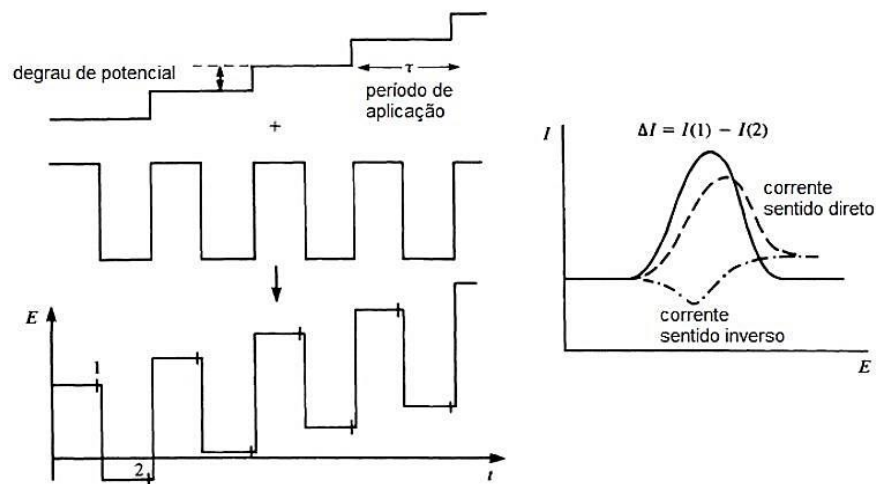


Figura 5 - Programação de potencial imposta ao eletrodo de trabalho na voltametria de onda quadrada

FONTE: PACHECO *et al.*, 2013.

Nesse tipo de voltametria a corrente é amostrada duas vezes, uma ao final do pulso direto e outro ao final do pulso reverso, onde a direção do pulso é contrária à direção da varredura. Esta dupla amostragem da corrente garante uma minimização da contribuição da corrente capacitiva sobre a corrente total medida. O voltamograma resultante consiste na

diferença entre estas duas correntes *versus* a rampa de potencial aplicado (PACHECO *et al.*, 2013).

Uma das principais características desta técnica é a possibilidade de sua utilização para a avaliação do mecanismo de reação envolvido no processo eletródico em estudo e do seu comportamento cinético, além disso, é uma das técnicas mais rápidas e sensíveis, seu limite de detecção do analito é comparado com as técnicas cromatográficas (SOUZA *et al.*, 2004).

Pode-se dizer que a maior vantagem da voltametria de onda quadrada é a possibilidade de se obter correntes de pico bem definidas em experimentos realizados em alta velocidade de varredura, melhorando, assim, a sensibilidade da técnica. Além disto, por tratar-se de uma técnica de pulso, a corrente faradaica (corrente desejável) pode ser coletada em um intervalo de tempo adequado para que a contribuição da corrente capacitiva (ruído) seja minimizada (WANG, 2001).

Outra vantagem apresentada por esta técnica consiste na diminuição do ruído de fundo por meio de varreduras repetitivas. Além disso, é possível, pela observação dos sinais das varreduras direta e inversa, obter informações análogas àquelas obtidas utilizando-se a voltametria cíclica, porém com uma sensibilidade maior devido à minimização da contribuição da corrente capacitiva (SOUZA *et al.*, 2003).

1.4 Eletrodo de Trabalho

Em 1922, o professor Jaroslav Heyrovsky realizou o primeiro experimento com a utilização de um eletrodo, o eletrodo gotejante de mercúrio. Essa técnica, conhecida como polarografia, mostrou notável capacidade de se ajustar às crescentes demandas de sensibilidade e seletividade e por muito tempo os eletrodos de mercúrio foram considerados os melhores sensores para medições eletroanalíticas (ZIMA E BAREK, 2003).

O eletrodo de mercúrio foi amplamente utilizado como eletrodo de trabalho, pois apresenta propriedades analíticas que promovem um excelente desempenho em análises eletroquímicas, em contrapartida a sua alta toxicidade restringiu seu uso como material de eletrodo (WANG, 2001), com isso têm-se investigado outros materiais que apresentem a mesma eficiência que o eletrodo de mercúrio para utilização em análises voltamétricas (JORGE *et al.*, 2007).

Nascimento e Angnes (1998) determinam que as principais características para que um material possa ser empregado na construção de eletrodos para utilização em análises voltamétricas são: elevada inércia química, elevado sobrepotencial para evolução de hidrogênio e oxigênio, baixa corrente residual, alta condutividade elétrica e permitir uma fácil regeneração de sua superfície. Tais características justificam o amplo emprego de materiais a base de carbono como eletrodo de trabalho em determinações eletroquímicas.

Dentre os eletrodos a base de carbono destaca-se o eletrodo de carbono vítreo (ECV), suas principais vantagens incluem sua baixa porosidade, permeabilidade e taxa de oxidação, favorecendo assim seu uso em determinações voltamétricas. Na literatura, encontra-se uma grande diversidade de estudos que demonstram a utilização do ECV na determinação de compostos, orgânicos e inorgânicos, bem como para modificações em sua superfície. (MARTOS, 2014).

1.5 Validação da Metodologia Analítica

O desenvolvimento de uma metodologia analítica envolve processo de avaliação que estime sua eficiência na rotina do laboratório. Este processo costuma ser denominado de validação, cujo objetivo consiste em demonstrar que o método analítico é adequado para seu propósito. Sendo assim, linearidade, sensibilidade (limite de detecção (LD) e limite de

quantificação (LQ)), precisão (repetibilidade e reprodutibilidade) e exatidão (teste de recuperação aparente), são parâmetros que constituem as figuras de mérito essenciais a validação de métodos analíticos (AMARANTE *et al.*, 2001).

1.5.1 Linearidade

A linearidade permite demonstrar que os resultados obtidos, para uma metodologia, são diretamente proporcionais à concentração do analito em um intervalo de concentração definido. Para esse parâmetro deve-se utilizar pelo menos cinco concentrações diferentes do analito em estudo. A relação matemática entre o sinal e a concentração do analito é chamada de curva de calibração. A linearidade pode ser verificada pelo coeficiente de determinação, R^2 , resultante da regressão para, no mínimo, cinco concentrações diferentes (LEITE, 2008).

1.5.2 Sensibilidade

A sensibilidade pode ser definida como a capacidade que a metodologia possui, em determinado nível de confiança, de distinguir duas concentrações próximas. A sensibilidade pode ser obtida através da curva de calibração, por meio do valor do coeficiente angular, quanto maior o ângulo de inclinação, mais sensível é a metodologia desenvolvida. Este critério indica a capacidade do método de discriminar concentrações de um analito muito próximas (LEITE, 2008).

A sensibilidade da metodologia é avaliada pelo cálculo do LD e LQ, conforme **Equações 1 e 2**, respectivamente (BRITO *et al.*, 2003).

$$LD = \frac{3s}{b} \quad (\text{Equação 1}) \quad \text{e} \quad LQ = \frac{10s}{b} \quad (\text{Equação 2})$$

s é o desvio-padrão da média do sinal do branco em eletrólito suporte e b o coeficiente angular da curva analítica em determinado nível de significância.

O LD é a menor concentração do analito que pode ser detectada e é responsável por um sinal que é igual a três vezes o nível de ruído da linha de base, não sendo necessariamente quantificado. Já o LQ consiste na menor concentração do analito, que pode ser quantificada na amostra, com precisão e exatidão aceitáveis, sob as condições em que os ensaios foram estabelecidos (BRITO *et al.*, 2003). Os cálculos para determinação dos valores destes parâmetros serão realizados conforme as **Equações 1 e 2**.

1.5.3 Precisão

O parâmetro que avalia a proximidade entre várias medidas efetuadas na mesma amostra é a precisão do processo analítico, que está relacionado com a repetitividade e reprodutibilidade do mesmo. Usualmente, é expressa como o desvio-padrão, variância ou coeficiente de variação (CV) de diversas medidas.

A precisão é avaliada com base no nível de repetibilidade (diferença máxima aceitável entre as repetições dos voltamogramas em um mesmo nível de concentração da amostra) e de reprodutibilidade (diferença máxima aceitável entre resultados obtidos para o registro do voltamograma em amostras diferentes), conforme a **Equação 3**, onde s é o desvio padrão das recuperações e M a média das mesmas (BRITO *et al.*, 2003).

$$CV \% = \frac{s}{M} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

1.5.4 Exatidão

A exatidão de uma metodologia analítica pode ser definida como o grau de proximidade entre o valor médio obtido de uma série de resultados e o valor de referência aceito. Esta pode ser demonstrada pela comparação dos resultados obtidos com material de referência certificado ou com outro método já validado. Outra forma de investigação é o estudo de recuperação de quantidades conhecidas do analito adicionado em uma matriz da amostra (LEITE, 2008).

A exatidão pode ser determinada através do cálculo da porcentagem de recuperação de uma quantidade conhecida do analito adicionado à amostra, ou pela diferença percentual entre as médias e o valor de referência, de acordo com a Equação 4 e 5, respectivamente (BRITO *et al.*, 2003).

$$Rec (\%) = \frac{|\text{valor obtido} - \text{valor de referência}|}{\text{valor de referência}} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

$$Compatibilidade (\%) = \frac{\text{média dos valores obtidos}}{\text{valor de referência}} \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

1.6 Objetivos

1.6.1 Objetivo Geral

Desenvolver e validar uma metodologia eletroanalítica para determinação do inseticida Thiobel 500, utilizando o eletrodo de carbono vítreo.

1.6.2 Objetivos Específicos

- ✓ Estudar a solubilidade do Thiobel 500 em diferentes solventes.
- ✓ Estudar as propriedades eletroquímicas da técnica de voltametria cíclica: janela de potencial de oxirredução, influência da velocidade de varredura, pH do eletrólito suporte e estudo da concentração do inseticida.
- ✓ Estudar os parâmetros voltamétricos da técnica de voltametria de onda quadrada: frequência, amplitude, incremento de potencial, potencial e tempo de pré-concentração e estudo da concentração do inseticida.
- ✓ Determinar as figuras de mérito da metodologia proposta: limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), linearidade, precisão e exatidão.

2 METODOLOGIA

2.1 Instrumentação

As medidas de pH das soluções analisadas foram realizadas em um pHmetro microprocessado (PHS-3BW, BANTE instrument, Xangai, China) equipado com um eletrodo de vidro combinado, após prévia calibração com padrões de pH 4 e 7.

As leituras das análises voltamétricas foram efetuadas em um potenciostato/galvanostato (AUTOLAB PGSTAT 302N, Metrohm, Barendrecht, Holanda) interfaciado a um microcomputador, com o software Nova (Metrohm, 2013, versão 2.1.2), acoplado a um sistema de três eletrodos, **Figura 6**. Os eletrodos utilizados foram: eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹), **Figura 7A**, como referência, um eletrodo de fio de platina, **Figura**

7B, como contra-eletrodo e o eletrodo de carbono vítreo ($0,035 \text{ cm}^2$ de área), **Figura 7C**, como eletrodo de trabalho.



Figura 6 - Computador acoplado ao potenciostato e ao sistema de três eletrodos

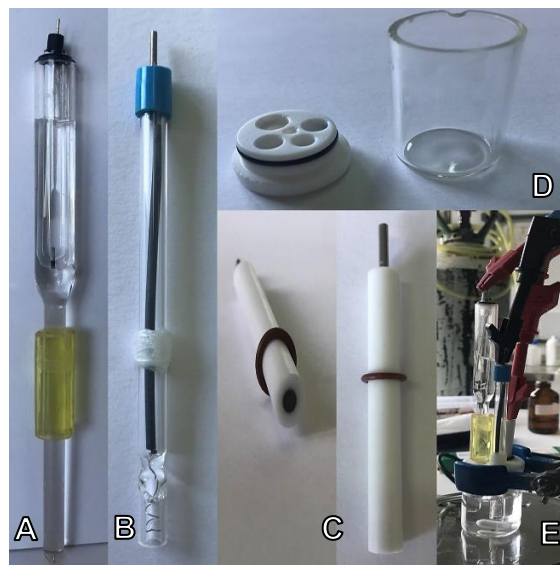


Figura 7 - (A) Eletrodo de Referência (Ag/AgCl); (B) Contra-eletrodo (fio de platina); (C) Eletrodo de Trabalho (Carbono Vítreo); (D) Célula Eletroquímica e (E) Célula Eletroquímica equipada

A célula eletroquímica utilizada para as análises de voltametria cíclica e de onda quadrada, **Figura 7D**, consiste em uma célula convencional de vidro, com capacidade para 20 mL, de compartimento único com orifícios para encaixe dos três eletrodos.

2.2 Soluções e Reagentes

A água utilizada para preparo das soluções durante todo o estudo foi purificada em sistema milli-Q e todos os reagentes utilizados no trabalho foram de pureza analítica.

Uma solução estoque do inseticida na concentração de 100 ppm foi preparada pela dissolução direta do mesmo em água milli-Q. As soluções de trabalho foram preparadas pela transferência de alíquotas da solução estoque do analito para um volume final apropriado na célula eletroquímica, juntamente com 10 mL do eletrólito suporte.

O eletrólito suporte utilizado foi o tampão acetato na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, o tampão Britton-Robinson com mesma concentração foi utilizado para estudo de pH para o inseticida. O ajuste de pH de ambos os eletrólitos foi realizado com hidróxido de sódio na concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para estudo do melhor pH para determinação do inseticida.

Para o pré-tratamento do eletrodo de trabalho utilizou-se uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a $0,5 \text{ mol/L}$.

2.3 Solubilidade do Thiobel 500

Antes de iniciar a etapa de análises voltamétricas do pesticida, realizou-se o teste de solubilidade, com o objetivo de definir o melhor solvente para preparo da solução do Thiobel 500. Este teste foi realizado em tubos de ensaio, nos quais foram adicionados 0,1 g do inseticida juntamente com 1 mL dos solventes citados anteriormente, avaliando então a solubilidade do inseticida em cada solvente.

2.4 Pré-Tratamento do Eletrodo

Antes e após cada análise realizou-se a limpeza do eletrodo de trabalho. Esta limpeza consistiu em submeter o eletrodo a um polimento em papel A4, realizando-se movimentos repetidos em forma de “infinito”. Em seguida, para retirar qualquer impureza aderida à superfície do eletrodo, realizou-se um procedimento eletroquímico por voltametria cíclica onde eram realizados dez ciclos com varredura nos potenciais de $-0,5\text{ V}$ a $+1,5\text{ V}$ com velocidade de varredura de 200 mVs^{-1} conforme metodologia descrita por Fugivara e Benedetti (2014).

Como solução de limpeza utilizou-se H_2SO_4 a $0,5\text{ mol L}^{-1}$. Após a limpeza do eletrodo a superfície do mesmo era ativada submetendo-o a dez varreduras cíclicas no próprio eletrólito suporte utilizando os mesmos parâmetros descritos na etapa da limpeza do eletrodo.

2.5 Metodologias Eletroanalíticas

2.5.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica foi a primeira técnica selecionada, pois auxilia no fornecimento de informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos envolvidos no sistema em estudo. Essas informações são úteis na etapa do estudo do pesticida através da técnica de onda quadrada.

Para a obtenção de resultados reprodutíveis e confiáveis foram estudados parâmetros voltamétricos e químicos dos pesticidas, sendo eles: janela de potencial de oxirredução, velocidade de varredura, pH do eletrólito suporte e concentração do inseticida. As medidas voltamétricas foram realizadas em 10 mL de eletrólito suporte.

2.5.2 Voltametria de Onda Quadrada

Além dos parâmetros estudados na técnica de voltametria cíclica, os parâmetros da voltametria de onda quadrada, tais como frequência (f), amplitude (A), potencial e tempo de pré-concentração, incremento de potencial e concentração do inseticida foram cuidadosamente otimizados, buscando a melhor resposta do mesmo sobre o eletrodo de carbono vítreo.

2.6 Validação da metodologia analítica

A validação da metodologia proposta foi realizada através do estudo de linearidade, sensibilidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e exatidão, através dos melhores parâmetros obtidos para determinação do inseticida pela técnica de voltametria de onda quadrada.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Teste de Solubilidade

O teste de solubilidade, **Figura 8**, mostra que o Thiobel 500 foi solúvel para todos os solventes utilizados, no entanto, ao utilizar a água, observou-se a formação de uma solução com menor turbidez, sendo por este motivo escolhida como solvente para o preparo da solução do inseticida. Outra vantagem deste solvente é que ele apresenta maior abundância e facilidade de acesso quando comparado aos demais solventes utilizados.

Outro fator que corrobora com essa escolha é a resistência da célula, quando ela aumenta, como no caso da utilização de meio não aquoso, aumentará a corrente que passará

através dos eletrodos, o que provocará distorções nos voltamogramas, tornando inviável a utilização da técnica nessas condições (PACHECO *et al.*, 2013).

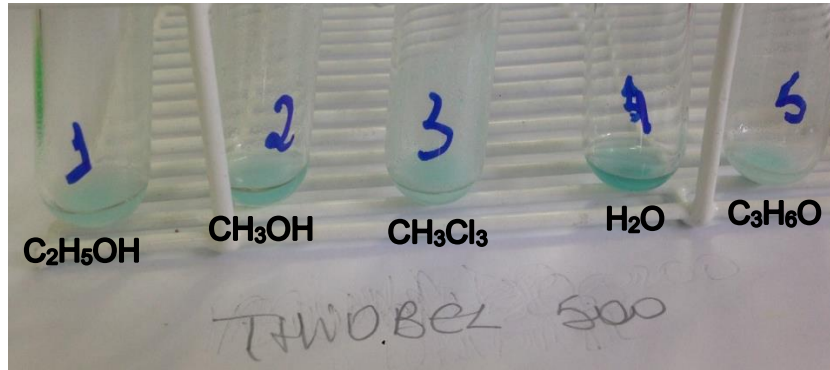


Figura 8 - Teste de solubilidade para Thiobel 500

3.2 Voltametria Cíclica

3.2.1 Estudo da Janela de Potencial do Eletrodo de Trabalho

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 permite a detecção das reações de oxirredução.

O estudo desse parâmetro foi realizado com auxílio da técnica de voltametria cíclica com varredura de potencial no intervalo de $-2,0$ a $+2,0$ V e velocidade de varredura de 80 mVs^{-1} para a solução do Tampão Acetato com $\text{pH} = 4,5$.

Na **Figura 9** podemos observar que a janela de potencial do eletrodo de carbono vítreo encontra-se aproximadamente no intervalo de $-1,5$ a $+1,5$ V, ou seja, o eletrodo permite, nessa faixa de potencial, a detecção de substâncias que possuam potenciais mais positivos ou negativos sem que ocorra a interferência da eletrólise da água.

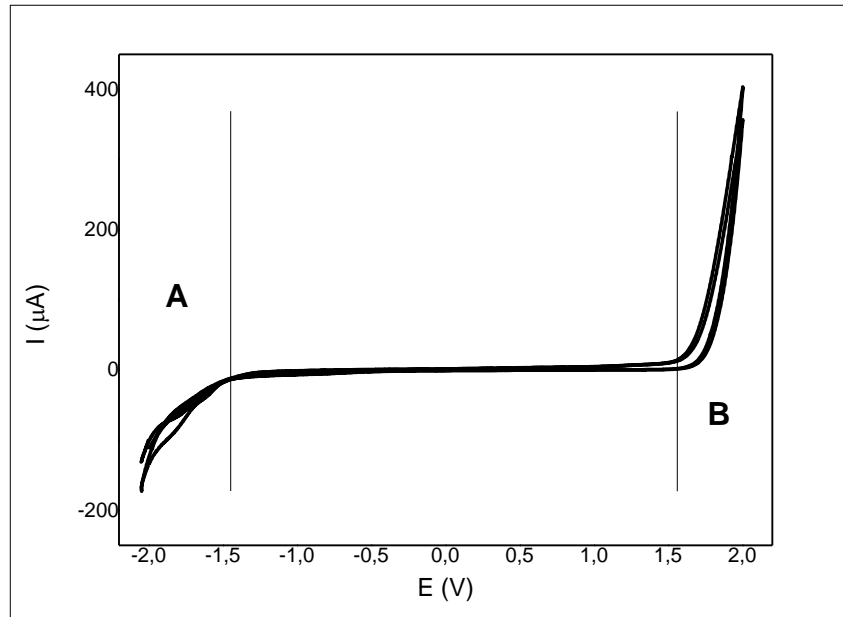


Figura 9 - Voltamograma cíclico para o eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de Bismuto em Tampão Acetato ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com pH 4,5

A partir desse estudo também é possível verificar que para valores mais negativos e mais positivos que a janela de potencial, regiões A e B, ocorrem os processos de redução e oxidação da água respectivamente, conforme as equações 6 e 7.



Os sinais de correntes gerados nas regiões A e B da **Figura 9** podem mascarar o sinal de corrente gerado por qualquer analito que, porventura, apresente potencial de oxidação e redução nessa região o que limita ou até mesmo impossibilita a detecção e quantificação do mesmo.

Essa mesma faixa de potencial do eletrodo de carbono vítreo com utilização do tampão acetato foi encontrada no trabalho de Baio *et al.*, (2014), no qual foi realizada a investigação da janela de potencial dos eletrodos de carbono vítreo e de grafite utilizando diferentes eletrólitos suporte.

3.2.2 Estudo do comportamento voltamétrico do inseticida Thiobel 500

A oxirredução eletroquímica do inseticida Thiobel 500 foi investigada através da técnica de voltametria cíclica, visando caracterizar o comportamento voltamétrico do mesmo sobre eletrodo de carbono vítreo, o estudo foi realizado na faixa de potencial de $-1,1$ a $1,5$ V, com velocidade de varredura de 80 mVs^{-1} e tampão acetato com pH 4,5, a resposta obtida está representada na **Figura 10**, onde apresenta-se também o voltamograma do eletrólito suporte, com os mesmos parâmetros, sem a presença do inseticida.

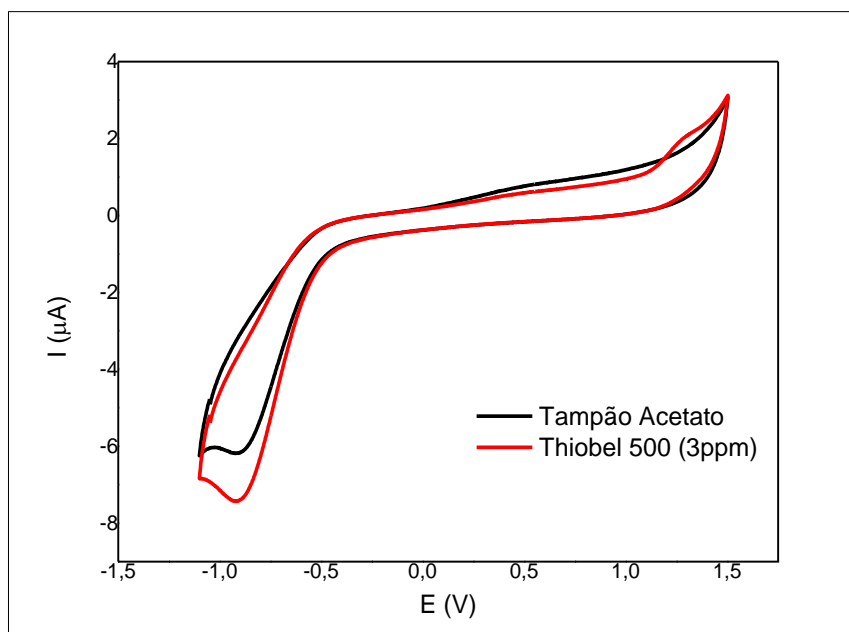


Figura 10 - Voltamograma Cíclico para o inseticida Thiobel 500 (3 ppm) em tampão Acetato com pH 4,5 e velocidade de varredura de 80 mVs^{-1}

Na **Figura 10** pode-se verificar um pico na varredura direta (A) que é atribuído ao processo de oxidação do inseticida, uma vez que foi observado apenas ao adicionar o pesticida na célula. Outro pico (B) foi observado na varredura reversa, que é atribuído ao eletrólito utilizado, e não ao inseticida, uma vez que o mesmo foi obtido nos dois voltamogramas.

O estudo do comportamento voltamétrico do inseticida também foi realizado com a utilização do tampão BR com pH 1,5 como eletrólito suporte, com os mesmos parâmetros descritos anteriormente, cujo voltamograma obtido está representado na **Figura 11**.

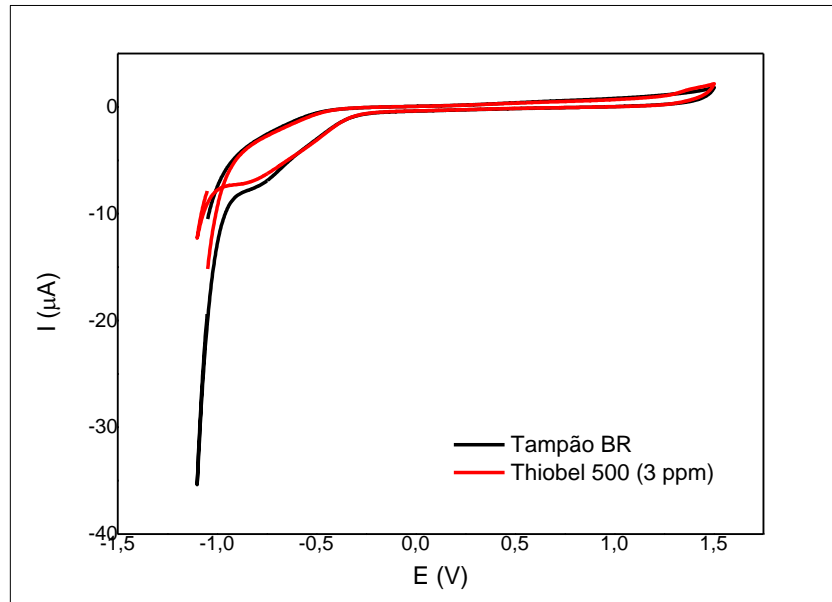


Figura 11 - Voltamograma Cíclico para o inseticida Thiobel 500 (3 ppm) em tampão BR com pH 1,5 e velocidade de varredura de 80 mVs^{-1}

Nos voltamogramas da **Figura 11**, pode-se observar a presença de um suave pico (A) na varredura direta (na presença do inseticida), em aproximadamente + 1,3 V, de menor intensidade em comparação com o obtido ao utilizar o tampão acetato, atribuído ao processo de oxidação do inseticida. Observa-se também a presença de um pico (B) na varredura reversa, em aproximadamente - 0,9 V, tanto na presença quanto na ausência do inseticida, podemos então inferir que este é atribuído ao eletrólito suporte utilizado.

Dessa forma seguiu-se o estudo utilizando apenas a faixa positiva de potencial, a qual permite a obtenção do pico de oxidação do Thiobel 500 (varredura direta). A ausência de pico catódico na varredura reversa é indicativa de um sistema irreversível (SOUZA, 2011; GREEF *et al.*, 1985).

No trabalho de Ribeiro (2009), que realizou a investigação do comportamento voltamétrico do Carbendazim, fungicida carbamato, verificou-se a presença de duas ondas

quase-reversíveis com potências de pico anódicos de 0,71 V e 1,25 V e potenciais de pico catódicos de 0,45 V e 0,75 V ao se utilizar o eletrodo de carbono vítreo com tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ e velocidade de varredura de 500 mVs⁻¹.

Costa *et al.*, (2017) realizaram a investigação do comportamento de dois inseticidas carbamatos, metomil e carbofurano, utilizando o eletrodo de diamante dopado com boro catodicamente polarizado, no qual foi possível observar um processo oxidativo irreversível para ambos os inseticidas com picos de oxidação em aproximadamente + 1,3 V para o carbofurano e de aproximadamente + 1,6 para o metomil.

3.2.3 Estudo do pH do eletrólito suporte

Um parâmetro importante sobre a resposta eletroanalítica é o eletrólito suporte, pois este influencia diretamente na intensidade da corrente de pico. O eletrólito suporte pode modificar a termodinâmica e a cinética do processo eletródico, bem como o transporte de massa na célula (DOS SANTOS *et al.*, 2011).

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada como comparação das respostas eletroquímicas da solução do inseticida sobre o eletrodo de carbono vítreo com a utilização dos dois eletrólitos citados através do estudo da influência dos prótons no mecanismo de oxirredução do inseticida.

A oxidação voltamétrica do Thiobel 500 foi investigada utilizando dois eletrólitos suporte, o tampão acetato e o tampão BR, num intervalo de pH de 1,5 a 5,5, com os valores sendo ajustados com NaOH 1,0 mol L⁻¹, utilizando uma solução com concentração de 2 ppm do Thiobel 500. A **Figura 12** apresenta os voltamogramas resultantes da variação do pH.

Avaliando-se o comportamento da corrente de pico anódico em função do pH, observa-se um máximo de corrente, bem como a obtenção de um pico mais definido, na

utilização do tampão acetato com pH 4,5. Este máximo de corrente está geralmente associado à constata de ionização da espécie (pK_a) (CABRAL *et al.*, 2003).

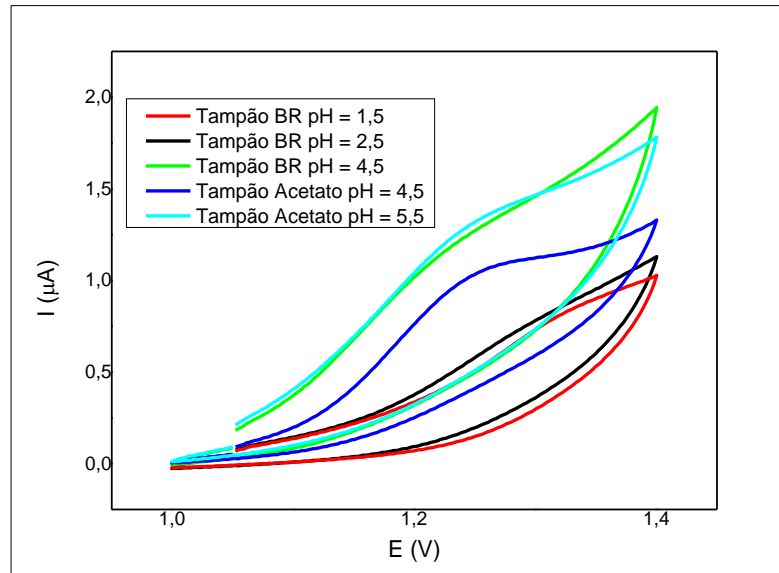


Figura 12 - Voltamogramas Cíclicos para o inseticida Thiobel (2 ppm) com velocidade de varredura de 80 mVs^{-1} em diferentes valores de pH utilizando o tampão acetato e o tampão BR

Com isso o tampão acetato pH 4,5 foi definido como aquele que apresentou uma melhor resposta (maior I_{pa} e melhor definição do pico voltamétrico) para dar continuidade ao estudo da oxidação eletroquímica do Thiobel 500.

Um valor bem próximo a este foi encontrado no trabalho de Ribeiro, 2009, que utilizou o mesmo eletrólito suporte para determinação do Carbendazim, pesticida carbamato, sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono, no qual determinou que o melhor pH para determinação do pesticida foi de 4,7, para o tampão acetato 0,1 M.

3.2.4 Estudo da velocidade de varredura

Para melhor entendimento da transferência cinética de elétrons no processo de oxidação do inseticida sobre o eletrodo de carbono vítreo estudou-se o efeito da velocidade de varredura sobre o pico de corrente anódica, variando a velocidade de varredura de 10 a 500

mVs^{-1} , no intervalo de potencial de + 1,0 a + 1,4 V, com uma solução de 2 ppm do Thiobel 500, os voltamogramas obtidos estão representados na **Figura 13**.

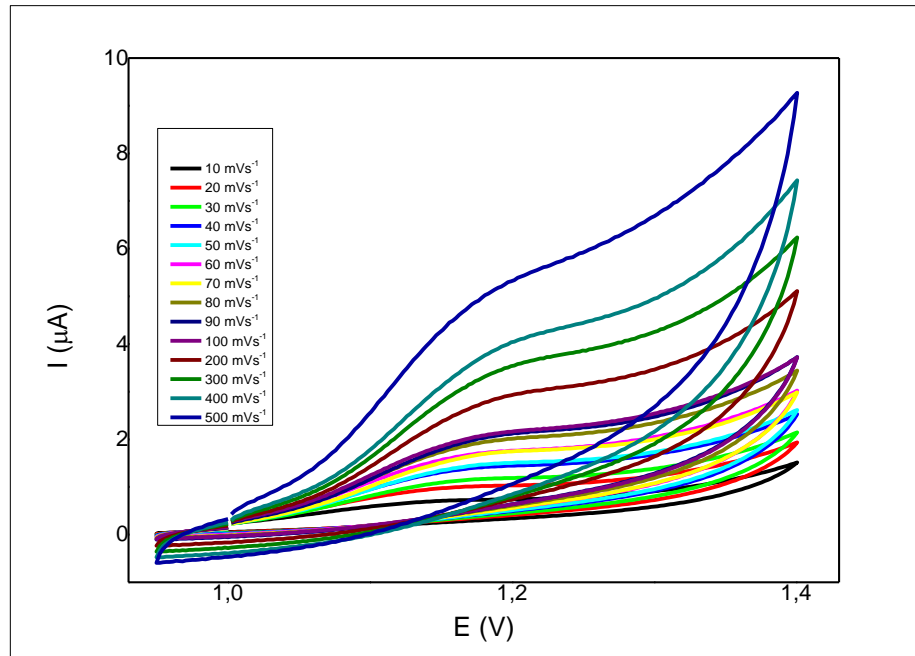


Figura 13 - Voltamograma Cíclico para o inseticida Thiobel (2 ppm) em tampão Acetato com pH 4,5 e para diferentes velocidades de varredura

Os voltamogramas cíclicos obtidos, **Figura 13**, mostram que com o aumento da velocidade de varredura ocorre também aumento na intensidade da corrente do pico anódico, no entanto esse aumento leva a uma diminuição da definição do pico obtido, causando alargamento do pico voltamétrico, por esse motivo a velocidade de 100 mVs^{-1} foi escolhida para dar continuidade ao estudo do processo de oxidação do inseticida, por apresentar uma boa corrente de pico e boa definição do voltamograma.

Dois critérios foram usados para estudar a natureza do processo eletródico sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo, a análise da curva $\log I$ em função do $\log v$ e da curva da I em função de $v^{1/2}$ representados nas **Figuras 14 e 15** respectivamente.

Na **Figura 14** observa-se que o gráfico do $\log i$ em função do $\log v$ apresentou comportamento linear. Um comportamento linear com inclinação = 0,5 indica um processo de

transporte de massa controlado por difusão e inclinação = 1,0 indica um processo controlado por adsorção (DOS SANTOS *et al.*, 2011). Considerando que a inclinação obtida através da curva da **Figura 14** foi de 0,45, pode-se dizer que o processo do transporte de massa na oxidação eletroquímica do Thiobel 500 é controlado por um processo difusional.

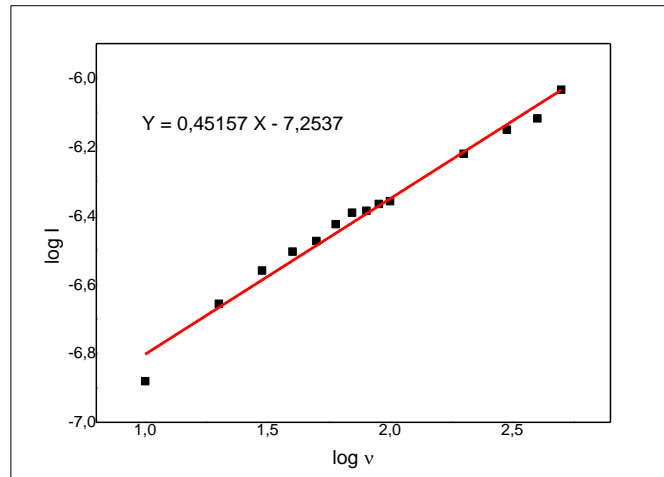


Figura 14 - Relação entre o log I vs log v

Na **Figura 15** observa-se que o gráfico da I em função $v^{1/2}$ também apresentou um comportamento linear. Este tipo de comportamento é específico de processos controlados pela difusão das espécies à superfície do eletrodo (LIN *et al.*, 2005; BRETT & BRETT, 1998).

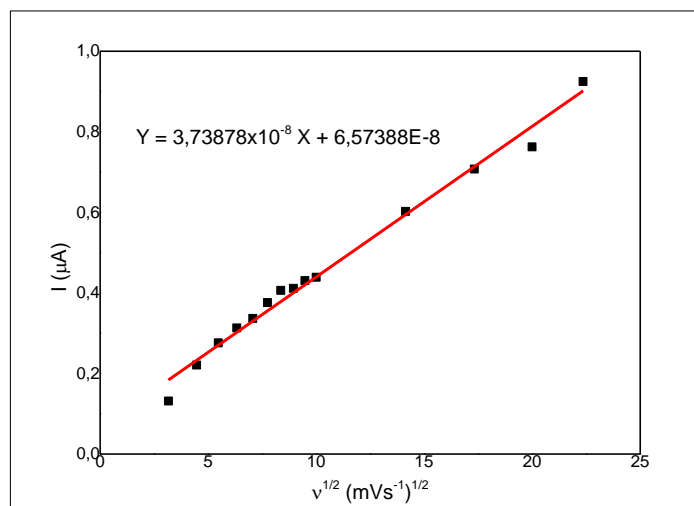


Figura 15 - Relação da corrente vs a raiz quadrada da velocidade de varredura

Através dos dois critérios avaliados, podemos então inferir que a natureza do processo eletródico do Thiobel 500 sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo é controlado por um processo de difusão das espécies eletroativas da solução para o eletrodo.

Além da ausência de pico catódico, outro critério que classifica um sistema como irreversível é a proporcionalidade entre a corrente de pico anódico e a velocidade de varredura (SOUZA, 2011; GREEF *et al.*, 1985), observação esta, que está associada ao processo de difusão de reagente na superfície do eletrodo, como foi observado na **Figura 15**.

Toledo *et al.* (2005), define que a **Equação 8** é aplicável a esses sistemas, onde α representa o coeficiente de transferência de carga e $E_{p/2}$ o valor do potencial que é determinado à metade do valor da corrente de pico anódica (I_p).

$$|E_p - E_{p/2}| = (48/n\alpha) \text{ mV} \quad (\text{Equação 8})$$

Substituindo os valores de E_p (1,072 V) e $E_{p/2}$ (1,023 V), levando em consideração o valor de α de 0,5 (SOUZA *et al.*, 2003), podemos determinar, através da **Equação 8**, que o número de elétrons envolvidos na oxidação eletroquímica do Thiobel 500 é de 2 elétrons.

Para sistemas irreversíveis, onde a velocidade de transferência de carga na varredura reversa é lenta, comparada com a velocidade de varredura, a concentração das espécies oxidadas é dada em função não apenas do potencial, mas também de α , de forma que a equação que descreve a corrente de pico anódica (I_{pa}) é dada pela **Equação 9**, onde n é o número de elétrons envolvidos no processo, A é a área do eletrodo (cm^2), D_0 é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), C_0 é a concentração da espécie em solução (mol cm^{-3}) e v é a velocidade de varredura (V s^{-1}) (PACHECO *et al.*, 2013).

$$I_{pa} = 2,99 \times 10^5 * n * (n\alpha)^{\frac{1}{2}} * A * C_0 * D_0^{\frac{1}{2}} * v^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Equação 9})$$

Substituindo os valores determinados para o Thiobel 500 a uma velocidade de varredura de 100 mVs^{-1} , podemos determinar que o valor do coeficiente de difusão do Thiobel 500 é de $0,044 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Barroso *et al.*, 2006, através do estudo eletroquímico do pesticida etiofencarb, utilizando o ECV como eletrodo de trabalho, verificaram que o seu mecanismo de oxidação é irreversível para qualquer valor de pH, com pico de oxidação em aproximadamente $+ 1,2 \text{ V}$, bem próximo ao que foi verificado para o Thiobel 500.

3.2.5 Estudo da concentração do inseticida através da Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica também foi utilizada para avaliar o efeito da concentração do inseticida sobre o eletrodo de carbono vítreo, com intuito de construir uma curva de calibração para quantificação do inseticida, representada na **Figura 16**, realizada através da adição de diferentes quantidades do inseticida ao eletrólito suporte, gerando concentrações conhecidas do mesmo.

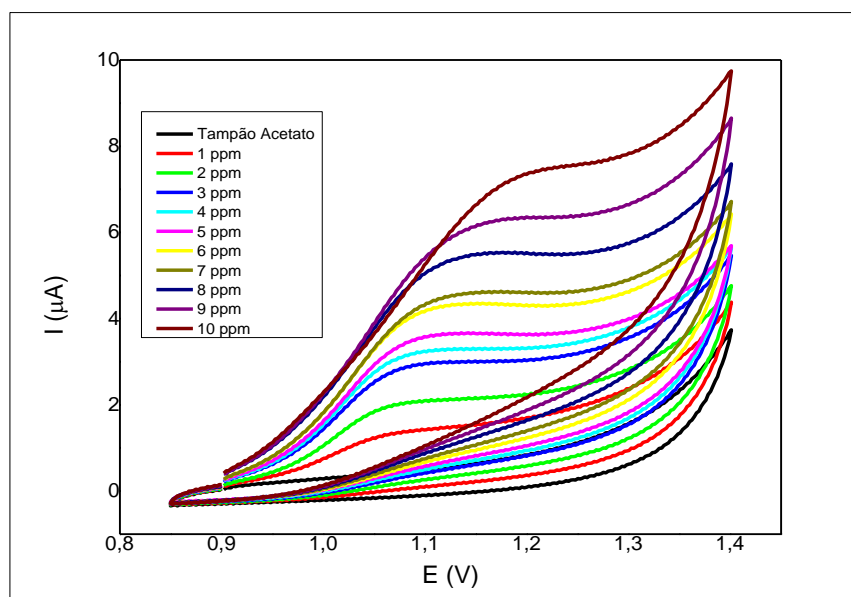


Figura 16 - Voltogramas Cíclicos para diferentes concentrações do Thiobel 500 em tampão Acetato com pH 4,5 e velocidade de varredura de 80 mVs^{-1}

A **Figura 16** mostra o voltamograma cíclico para diferentes concentrações do Thiobel 500, no qual podemos notar que a corrente anódica aumenta com o aumento da concentração do inseticida, observa-se também um deslocamento do pico para valores mais positivos.

A partir das informações obtidas no voltamograma da **Figura 16** construiu-se um gráfico da corrente de pico anódico *versus* a concentração do Thiobel 500, obtendo como equação da reta: $I_{p_a} \text{ (A)} = 2,3806 \times 10^{-7} X + 8,34314 \times 10^{-8}$, com coeficiente de determinação (R^2) = 0.99599, representada na **Figura 17**.

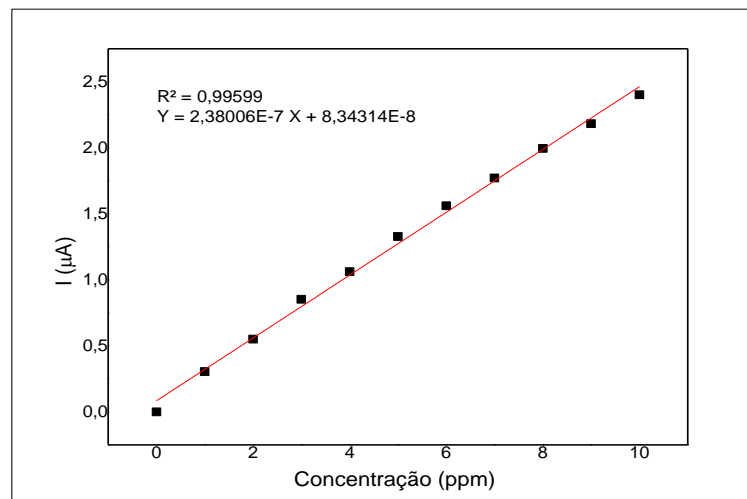


Figura 17 - Curva de calibração obtida a partir da variação da concentração do Thiobel 500 utilizando a voltametria cíclica

3.3 Voltametria de Onda Quadrada

O estudo do processo de oxidação do inseticida foi também realizado por meio da técnica de voltametria de onda quadrada, através da avaliação dos parâmetros que permitam determinar o inseticida em baixas concentrações, nesta etapa foi utilizada a mesma faixa de potencial definida pela técnica de voltametria cíclica.

3.3.1 Estudo da Frequência

A frequência dos pulsos exerce um efeito maximizador dos sinais de correntes gerados na voltametria de onda quadrada, pois tal grandeza, combinada ao potencial de acréscimo a cada ciclo, determina a velocidade de varredura da técnica de voltametria de onda quadrada (SOUZA *et al.*, 2003). É uma das variáveis eletroanalíticas mais importantes na voltametria de onda quadrada, sendo um determinante na intensidade do sinal analítico e conseqüentemente na sensibilidade do método, ela possibilita também uma observação do tipo de processo e o número de elétrons envolvidos na transferência eletrônica (CABRAL *et al.*, 2003).

O estudo da frequência foi realizado fixando o valor da amplitude em 50 mV, no intervalo de potencial de + 1,0 V a + 1,4 V, variando o valor da frequência de 10 a 100 Hz,

Figura 18.

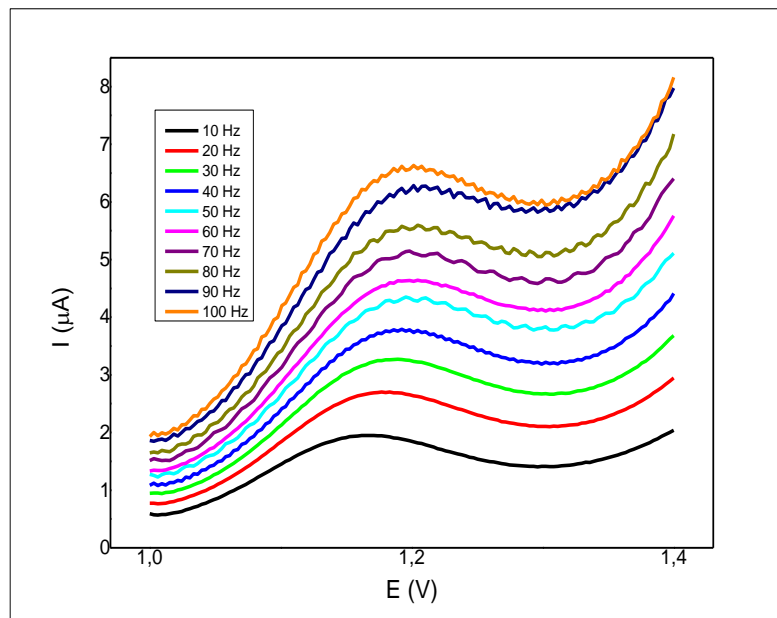


Figura 18 - Voltamograma de onda quadrada do estudo de frequência com amplitude fixada em 50 mV, potencial de pré-concentração de + 0,9 V e tempo de pré-concentração de 60 s para 3 ppm do Thiobel 500

Com as informações obtidas na **Figura 18**, construiu-se o gráfico da I_{pa} vs a frequência utilizada, representada na **Figura 19**.

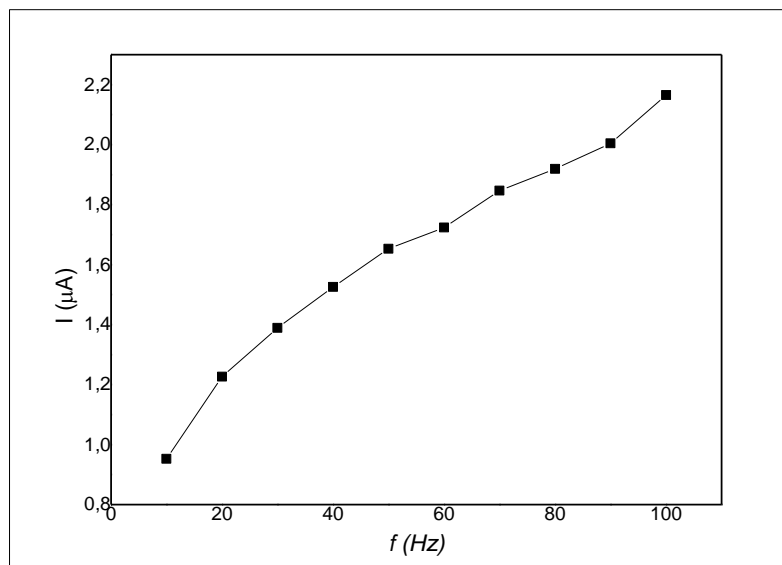


Figura 19 - Variação da intensidade de corrente de pico anódico dos voltamogramas de voltametria de onda quadrada em função da frequência para a solução de Thiobel 500 na concentração de 3 ppm

Analisando a **Figura 19**, que mostra a variação da corrente de pico anódico em função da frequência utilizada, pode-se observar que o aumento do valor de frequência leva ao aumento da corrente de pico anódico. Observa-se também, na **Figura 18** um aumento da interferência de ruídos para maiores valores de frequência. Devido a essa interferência, escolheu-se o valor de 60 Hz para dar continuidade aos estudos do pico de oxidação do inseticida, por apresentar uma boa corrente de pico e menor influência de ruídos.

No trabalho de Azab *et al.*, 2012, no qual foi realizada a determinação eletroquímica dos pesticidas carbamatos Metomil, Aldicarbe e Prometrina, com utilização do eletrodo de carbono vítreo, através da interação com o complexo Eu(III)-3-carboxicumarina, com tampão p-toluenossulfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, foi verificado que os pesticidas apresentaram melhor resposta ao utilizar a frequência de 80 Hz.

Moccelini *et al.*, 2010, realizaram a determinação do tiocarbe utilizando um biosensor à base de peroxidase de broto de alfafa imobilizado em monocamadas automontadas, através da voltametria de onda quadrada, com o tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7 como eletrólito

suporte, onde verificaram que o valor de frequência de 30 Hz levou a obtenção da melhor resposta eletroquímica do pesticida.

Pode-se verificar que são encontrados diferentes valores de frequência para pesticidas da mesma família, essa diferença pode ser atribuída ao eletrodo de trabalho e eletrólito suporte utilizados, que influenciam na resposta e diferem dos trabalhos citados.

Para o Thiobel 500 o aumento da frequência promoveu um aumento linear da corrente de pico em função da raiz quadrada da frequência, com coeficiente de determinação de 0,99396, como mostrado na **Figura 20**. De acordo com os critérios de diagnóstico da VOQ (LOVRIC & KOMORSKY-LOVRIC, 1998) este comportamento é típico de processos controlados pela difusão do reagente. Este comportamento foi confirmado com dados de voltametria cíclica, onde a relação linear do logaritmo da corrente de pico anódico em função do logaritmo da velocidade de varredura apresenta uma inclinação de 0,45, valor este característico de processos controlados por difusão.

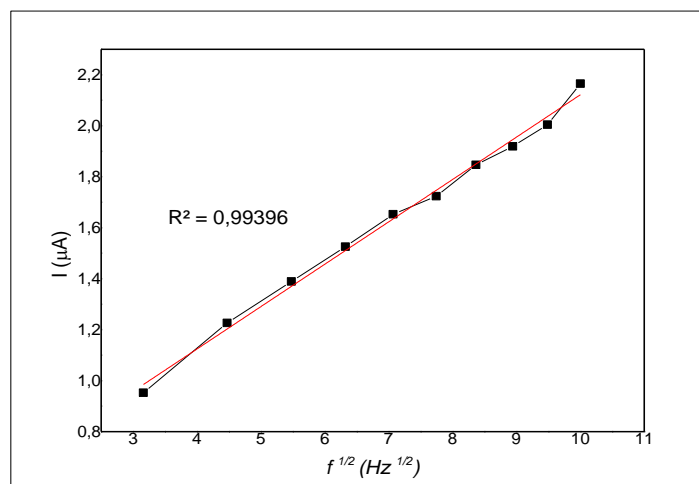


Figura 20 - Relação da corrente vs a raiz quadrada da frequência

Os critérios de diagnósticos da VOQ estabelecem que este tipo de sistema apresenta uma relação linear entre os potenciais de pico e o logaritmo da frequência, a qual apresenta uma inclinação dada pela equação de Lovric, **Equação 10**:

$$\frac{\Delta E_p}{\Delta \log f} = \frac{2,3 RT}{\alpha n F} \quad (\text{Equação 10})$$

onde R é a constante universal dos gases, T a temperatura, α é o coeficiente de transferência eletrônica, n o número de elétrons envolvidos na reação e F a constante de Faraday. A inclinação obtida para o estudo da frequência do Thiobel 500 foi de 0,0582 V, aplicando esse valor na **Equação 10**, levando em consideração o valor de α de 0,5, que é geralmente utilizado (SOUZA *et al.*, 2003), observa-se que o número de elétrons envolvidos na transferência eletrônica do Thiobel 500 sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo é de 2 elétrons, confirmando assim o que foi verificado na etapa de voltametria cíclica.

3.3.2 Estudo da Amplitude

A amplitude de pulso é um parâmetro importante no processo de varredura e registro dos sinais, pois está relacionado à reversibilidade do sistema (SOUZA *et al.*, 2003). O estudo da amplitude foi realizado fixando o valor da frequência em 60 Hz, no intervalo de potencial de + 1,0 V a + 1,4 V, variando o valor da amplitude de 10 a 100 mV, **Figura 21**.

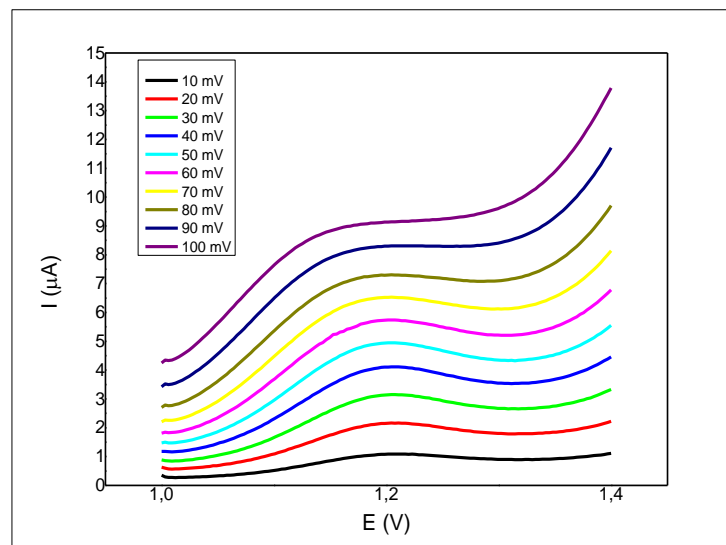


Figura 21 - Voltamograma de onda quadrada do estudo de amplitude com frequência fixada em 60 Hz, potencial de pré-concentração de + 0,9 V e tempo de pré-concentração de 60 s para 3 ppm do Thiobel 500

Para o Thiobel 500, a variação na amplitude dos pulsos de potencial provocou um aumento na intensidade das correntes de pico até o valor de 70 mV, além de um deslocamento dos potenciais para valores mais negativos.

Uma análise do comportamento da corrente de pico anódico em função das amplitudes utilizadas, **Figura 22**, mostrou um aumento da corrente de pico à medida que o valor de amplitude era aumentado, no entanto, observa-se também um alargamento do pico, diminuindo assim a sensibilidade da metodologia. Com isso, escolheu-se o valor de amplitude de 60 mV para dar continuidade ao estudo do pesticida, uma vez que a utilização deste levou à obtenção de uma corrente de pico elevada sem grande influência de ruídos.

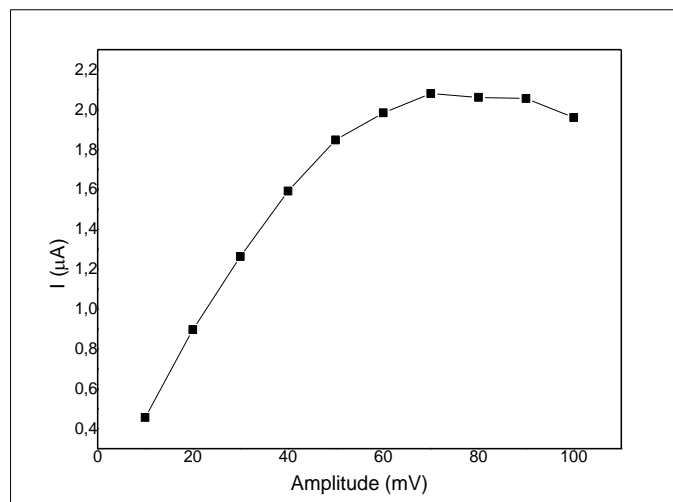


Figura 22 - Variação da intensidade de corrente de pico anódico dos voltamogramas de voltametria de onda quadrada em função da amplitude para a solução de Thiobel 500 na concentração de 3 ppm

Costa *et al.*, 2017, através do estudo da influência da amplitude na resposta eletroquímica do metomil, pesticida carbamato, utilizando o eletrodo de diamante dopado com Boro e o tampão Britton-Robinson com pH 2,0, determinaram que a melhor resposta do pesticida é obtida ao utilizar a amplitude de 40 mV.

No trabalho de Ribeiro *et al.*, 2018, no qual foi realizada a detecção do pesticida formetanato, também do grupo químico carbamato, tendo o eletrodo de diamante dopado com

boro como eletrodo de trabalho e o tampão Britton-Robinson $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 7,0 com eletrólito suporte, determinou-se o valor de amplitude de 25 mV como o que apresenta melhor resposta eletroquímica do pesticida.

Assim como no estudo da frequência, a diferença do valor de amplitude encontrado, quando comparado com os trabalhos citados, para pesticidas da mesma família, pode ser atribuída ao eletrodo de trabalho e eletrólito suporte utilizados.

3.3.3 Estudo da variação do incremento de potencial

O incremento de potencial é um dos parâmetros responsáveis pela definição da velocidade de varredura de potenciais, já que esta é dada pelo produto do incremento de potencial pela frequência de aplicação dos pulsos de potencial (CABRAL *et al.*, 2003).

O estudo do incremento de potencial foi realizado variando o valor de incremento de 1 a 7 mV, **Figura 23**, fixando o valor de amplitude de 60 mV, frequência de 60 Hz, potencial de pré-concentração de + 0,9 V e tempo de pré-concentração de 60 s no intervalo de potencial de + 1,0 V a + 1,4 V.

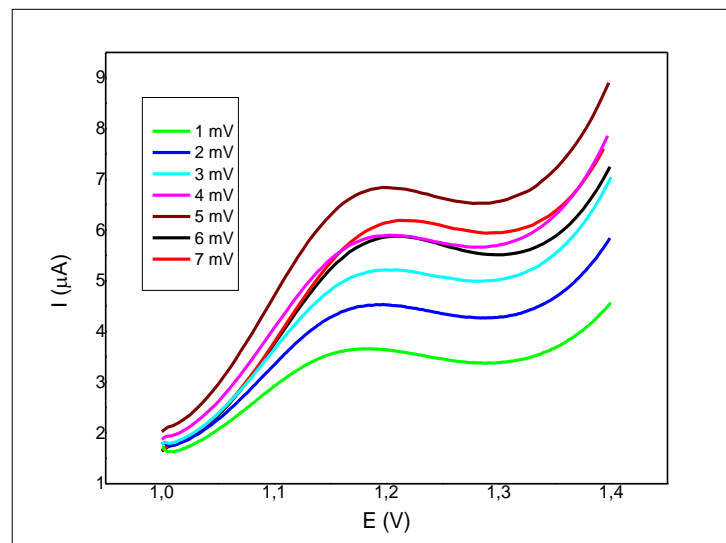


Figura 23 - Voltamograma de onda quadrada do estudo de incremento de potencial com frequência fixada em 60 Hz, amplitude de 60 mV, potencial de pré-concentração de + 0,9 V e tempo de pré-concentração de 60 s para 3 ppm do Thiobel 500

A partir dos dados dos voltamogramas da **Figura 23**, construiu-se um gráfico da corrente de pico anódica em função do valor de incremento de potencial utilizado, **Figura 24**.

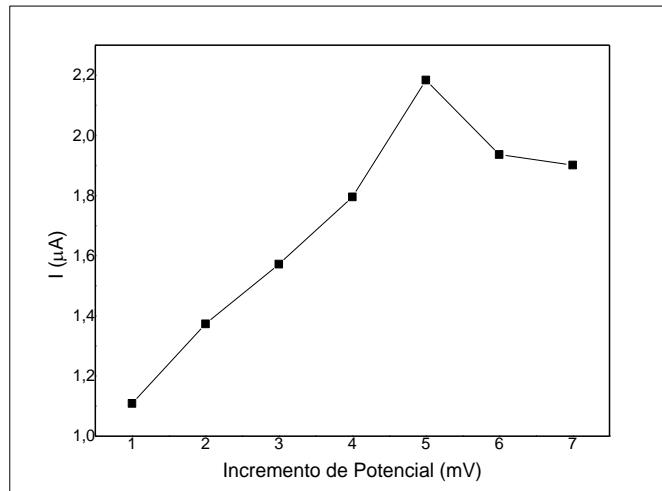


Figura 24 - Variação da intensidade de corrente de pico anódico dos voltamogramas de voltametria de onda quadrada em função do incremento de potencial para a solução de Thiobel 500 na concentração de 3 ppm

A partir da **Figura 24**, pode-se verificar que há um aumento de sensibilidade e melhora da resposta eletroquímica do pesticida até o valor de 5 mV, após este valor há uma diminuição na corrente do pico anódica, por esse motivo o valor de 5 mV foi escolhido para dar continuidade ao estudo do pesticida.

Ribeiro *et al.*, 2011 encontraram este mesmo valor como melhor parâmetro na resposta eletroquímica do carbendazim. Jeyapragasam e Saraswathi, 2014, também encontraram este valor como melhor parâmetro na determinação do pesticida carbofurano, através da utilização de um biosensor eletroquímico baseado em acetilcolinesterase imobilizada em nanocompósito de óxido de ferro-quitosana.

Um valor bem próximo foi encontrado no trabalho de Costa *et al.*, 2017, no qual verificou-se que o incremento de potencial que levou à obtenção da melhor resposta eletroquímica do pesticida carbamato metomil, foi o de 4 mV.

Pode-se então inferir que o valor encontrado está de acordo com os trabalhos presentes na literatura que realizaram a determinação eletroquímica de pesticidas do grupo químico dos carbamatos.

3.3.4 Estudo do potencial de pré-concentração

O estudo do potencial de pré-concentração foi realizado com auxílio da voltametria de onda quadrada com utilização dos melhores valores dos parâmetros de amplitude e frequência determinados para o inseticida, aplicando diferentes valores de potenciais de pré-concentração, na faixa de potencial de + 1,0 V a + 1,4 V, **Figura 25**.

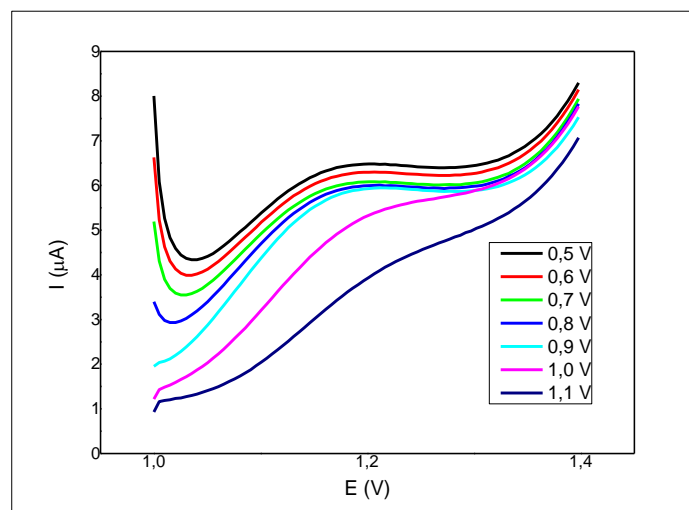


Figura 25 - Voltamograma de onda quadrada do estudo do potencial de pré-concentração com amplitude de 60 mV, frequência de 60 Hz, incremento de potencial de 5mV e tempo de pré-concentração de 60 s para 3 ppm do Thiobel 500

Analisando a **Figura 26**, que mostra a variação da corrente de pico anódico em função do potencial de pré-concentração utilizado, pode-se observar que a utilização do valor + 0,9 V leva a um pico mais intenso, sem grande influência de ruídos, por esse motivo este valor de potencial de pré-concentração foi escolhido para dar continuidade ao estudo do pesticida.

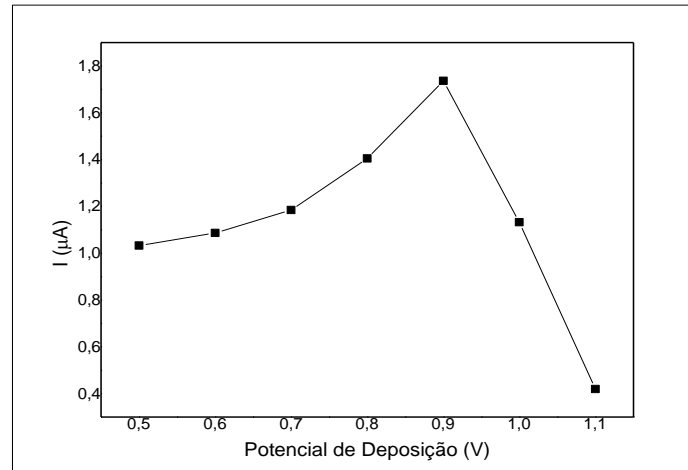


Figura 26 - Variação da intensidade de corrente de pico anódico dos voltamogramas de Voltametria de onda quadrada em função do potencial de pré-concentração aplicado para a solução de Thiobel 500 na concentração de 3 ppm

Oliveira *et al.*, 2018 encontraram um valor de potencial de pré-concentração de + 1,15 V na determinação do bendiocarbe através da técnica de voltametria de onda quadrada com utilização do eletrodo de carbono vítreo modificado com nanocompósito de quitosana/óxido de ferro magnético.

A diferença de valores de potenciais de pré-concentração que levam à obtenção de melhor resposta eletroquímica pode ser atribuída ao eletrodo de trabalho e ao eletrólito suporte utilizados, que influenciam na resposta do analito em estudo.

3.3.5 Estudo do tempo de pré-concentração

O estudo do tempo de pré-concentração foi realizado com auxílio da voltametria de onda quadrada com utilização dos melhores valores dos parâmetros de amplitude e frequência determinados para o inseticida, aplicando diferentes tempos de pré-concentração, na faixa de potencial de + 1,0 V a + 1,4 V, **Figura 27**.

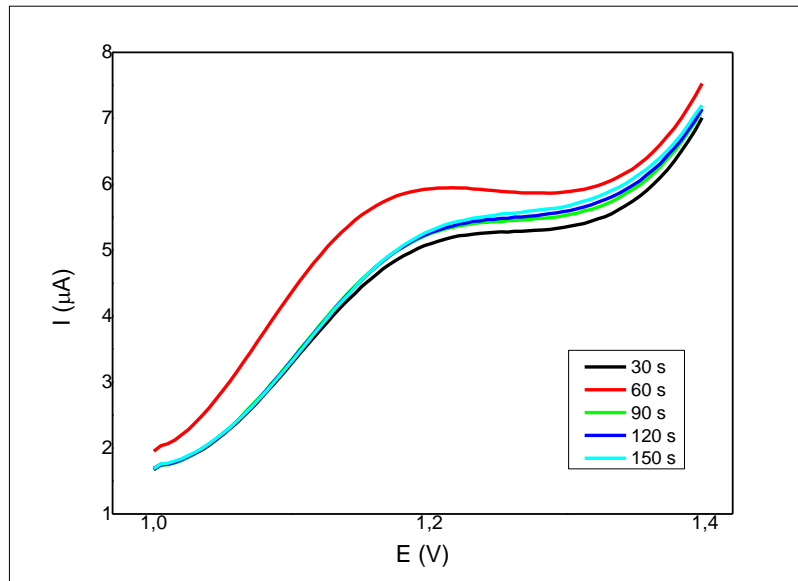


Figura 27 - Voltamograma de onda quadrada do estudo do tempo de pré-concentração com amplitude fixada em 60 mV, frequência de 60 Hz e potencial de pré-concentração de + 0,9 V para 3 ppm do Thiobel 500

Analisando a **Figura 28**, que mostra a variação da corrente de pico anódico em função do tempo de pré-concentração utilizado, pode-se observar que a utilização do tempo de 60 s leva a um pico mais intenso, sem grande influência de ruídos, por esse motivo foi escolhido como parâmetro para dar continuidade aos estudos do pesticida.

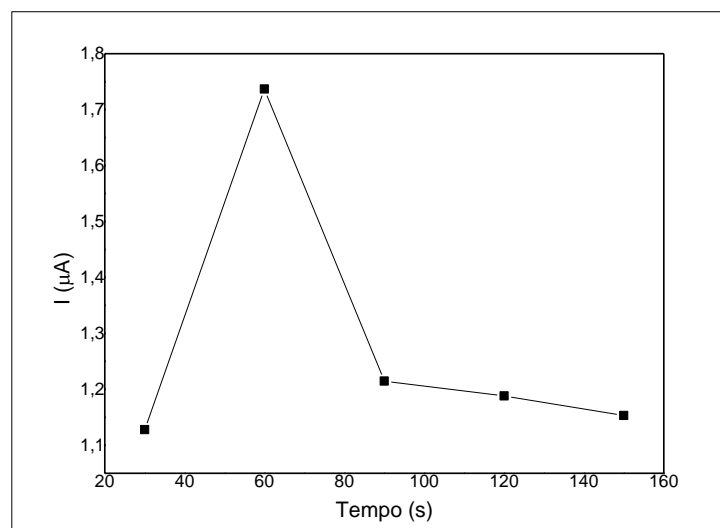


Figura 28 - Variação da intensidade de corrente de pico anódico dos voltamogramas de Voltametria de onda quadrada em função do tempo de pré-concentração aplicado para a solução de Thiobel 500 na concentração de 3 ppm

Este mesmo valor de tempo de pré-concentração foi obtido como o que apresentou melhor resposta eletroquímica do carbendazim, no trabalho de Ribeiro *et al.*, 2011, através da técnica de voltametria de onda quadrada, com uso do eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas, no qual foi utilizado o tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ com pH 4,7 como eletrólito suporte.

3.3.6 Estudo da concentração através da voltametria de onda quadrada

Depois da otimização das variáveis experimentais utilizando a voltametria de onda quadrada, estudou-se a relação da I_{pa} vs a concentração do Thiobel 500, de forma a verificar qual a região de linearidade para a quantificação do inseticida, utilizando o eletrodo de carbono vítreo. Com o objetivo de se obter uma curva de calibração, realizaram-se medições voltamétricas com diferentes concentrações do Thiobel 500. Os voltamogramas obtidos entre + 1,0 V a + 1,4 V, a uma frequência de 60 Hz, amplitude de 60 mV, potencial de pré-concentração de + 0,9 V, tempo de pré-concentração de 60 s e incremento de potencial de 5 mV, estão representados na **Figura 29**.

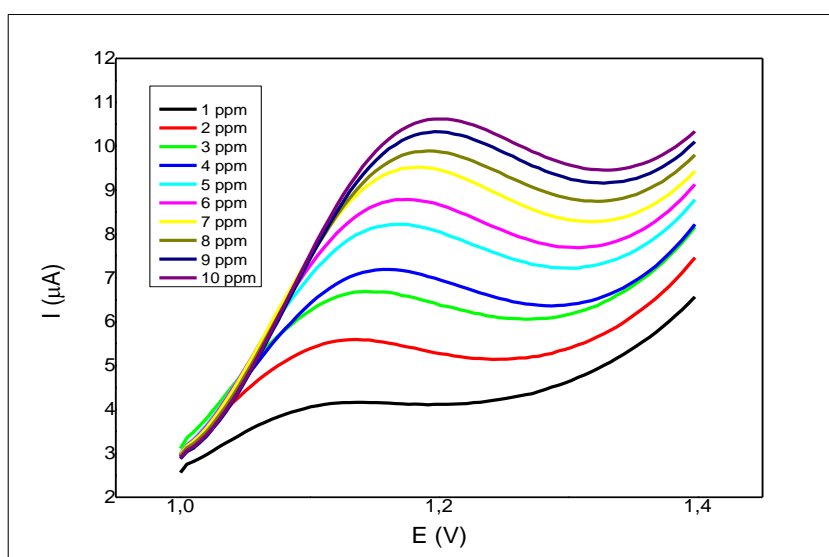


Figura 29 - Voltamogramas de Onda Quadrada para diferentes concentrações do inseticida Thiobel 500 em tampão Acetato com pH 4,5, frequência de 60 Hz, amplitude de 60 mV, potencial de pré-concentração de + 0,9 V e tempo de pré-concentração de 60 s

A partir dos dados do voltamograma da **Figura 29**, construiu-se então a curva de calibração para quantificação do inseticida a partir da análise de voltametria de onda quadrada, representada na **Figura 30**, onde pode-se observar uma relação de linearidade a partir da equação obtida, $Y (I_{pa}) = 2,79597 \times 10^{-7} + 4,96931 \times 10^{-7} * X$ (Concentração do Thiobel 500), com R^2 de 0,99596.

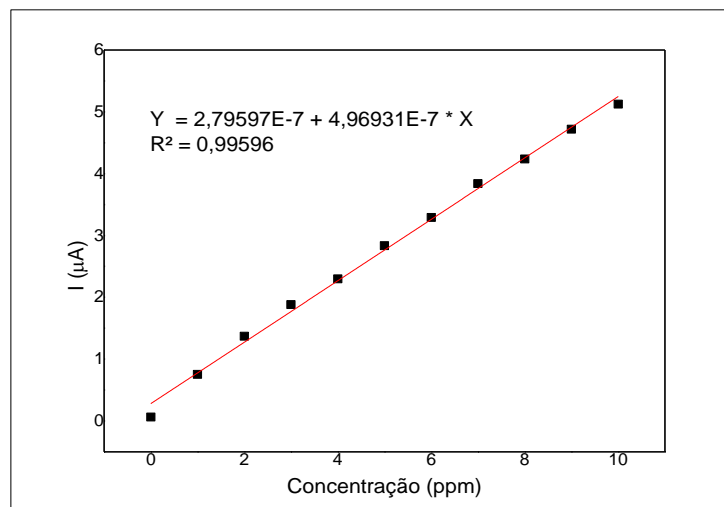


Figura 30 - Curva de calibração obtida a partir da variação da concentração do Thiobel 500 utilizando a voltametria de onda quadrada

3.4 Determinação das Figuras de Mérito

Para avaliar a eficiência da metodologia proposta, a mesma foi avaliada quanto a sua sensibilidade, através dos cálculos de LD e LQ, precisão, através do estudo de repetibilidade e reprodutibilidade, e exatidão, por meio do teste de recuperação aparente em eletrólito puro e em duas amostras de água de torneira. As figuras de mérito foram avaliadas com auxílio da técnica de voltametria de onda quadrada, utilizando os melhores parâmetros escolhidos para determinação do inseticida através da voltametria de onda quadrada, que foram: frequência de 60 Hz, amplitude de 60 mV, potencial de pré-concentração de + 0,9 V, tempo de pré-concentração de 60 s e incremento de potencial de 5 mV.

3.4.1 Linearidade

A linearidade foi avaliada com base na curva analítica do Thiobel 500, na qual foi possível observar um comportamento linear na faixa de concentração de 1 a 10 ppm do inseticida, com coeficiente de determinação de 0,99596.

3.4.2 Sensibilidade

A sensibilidade constitui a inclinação da curva analítica, ou seja, o coeficiente angular da curva analítica, cujo valor encontrado foi de $4,96931 \times 10^{-7}$ A/ppm, a qual foi usada para determinar os limites de detecção e quantificação do método.

Para calcular o LD foram registrados 20 brancos (Varreduras de VOQ utilizando o tampão acetato) a fim de estimar o desvio-padrão da média aritmética ($s = 6,67474 \times 10^{-9}$ A) das medidas, este valor foi utilizado para avaliar a resposta da metodologia. O cálculo foi realizado com auxílio da **Equação 1**, obtendo um LD de 0,0403 ppm.

$$LD = \frac{3s}{b} \quad (\text{Equação 1})$$

O LQ foi calculado por meio da **Equação 2**, obtendo um valor de 0,1343 ppm. Observa-se que o valor de LQ encontra-se abaixo do primeiro ponto que foi determinado na curva analítica.

$$LQ = \frac{10s}{b} \quad (\text{Equação 2})$$

O valor obtido para o LD da metodologia proposta encontra-se abaixo dos valores apontados por Galli *et al.*, 2006, que demonstra os valores de LD encontrados para diversos sensores aplicados na determinação de pesticidas em alimentos. O valor de LQ obtido para os pesticidas Carbaril, Carbofurano, Promecarbe e Propoxur, do grupo químico dos carbamatos, determinados em vegetais com utilização do eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho, foi de 0,10 ppm.

Valores de LD de 0,15003 ppm e LQ de 0,5001 ppm foram encontrados por Ribeiro, 2009, ao utilizar o eletrodo de carbono vítreo e tampão acetato com pH 4,7 na determinação do inseticida Carbendazim. Valores mais baixos foram obtidos ao modificar o eletrodo com nanotubos de carbono, LD de $10,7 \times 10^{-3}$ ppm (10,7 ppb) e LQ de $35,8 \times 10^{-3}$ ppm (35,8 ppb), observando uma grande melhora na sensibilidade da metodologia com a modificação do eletrodo de trabalho.

Dessa forma, pode-se constatar que a metodologia proposta apresenta boa sensibilidade, com baixos valores de LD e LQ.

3.4.3 Precisão

A precisão da metodologia proposta foi avaliada por meio dos níveis de repetibilidade e reprodutibilidade da mesma. A repetibilidade foi determinada considerando-se 10 medições sucessivas realizadas em uma mesma solução contendo 5 ppm do inseticida Thiobel 500. A reprodutibilidade foi avaliada considerando-se 5 medições realizadas em dias diferentes, com soluções diferentes com concentração de 5 ppm de Thiobel 500.

Os valores das correntes de pico anódica do inseticida obtidas para cada voltamograma do teste de repetibilidade estão representados na **Tabela 1**. As correntes de pico anódicas foram avaliadas e o CV foi então calculado de acordo com a **Equação 3**.

$$CV \% = \frac{s}{M} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Medição	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I (μA)	2,73	2,71	2,69	2,69	2,65	2,61	2,74	2,62	2,56	2,72
Média (μA)	2,67									
Desvio Padrão (μA)	5,71x10 ⁻²									
CV (%)	2,14									

Tabela 1 - Teste de Repetibilidade do Thiobel 500

Os valores das correntes de pico anódica obtidas para cada voltamograma do teste de reprodutibilidade estão representados na **Tabela 2**. As correntes de pico anódicas foram avaliadas e o CV foi então calculado de acordo com a **Equação 3**.

Medição	1	2	3	4	5
I (μA)	2,61	2,78	2,56	2,77	2,60
Média (μA)	2,66				
Desvio Padrão (μA)	9,08x10 ⁻²				
CV (%)	3,41				

Tabela 2 - Teste de Reprodutibilidade do Thiobel 500

Valores de CV de 1,4 % para repetibilidade e de 1,8 % para reprodutibilidade foram encontrados no trabalho de Ribeiro *et al.*, 2018, no qual foi desenvolvida uma metodologia eletroanalítica para quantificação do pesticida cloridato de formetanato com utilização de um biossensor enzimático a base de lactase.

Abbaci *et al.*, 2013, ao realizar o estudo da precisão de uma metodologia eletroanalítica proposta para a determinação do pesticida metomil, através da voltametria de onda quadrada, encontraram um valor de CV de 3,15 %, bem próximo ao que foi determinado neste trabalho.

Os resultados obtidos mostram que a metodologia proposta com a utilização do eletrodo de carbono vítreo para determinação do Thiobel 500 apresenta uma boa repetibilidade e reprodutibilidade, visto que os valores obtidos para os coeficientes de variação foram inferiores a 20 %, estando dentro do limite definido para análise de resíduo de pesticidas (THIER e ZEUER, 1987).

3.4.3 Exatidão

A exatidão da metodologia foi avaliada através do estudo de recuperação aparente no eletrólito suporte e em duas amostras de água de torneira, por meio do método de adição de padrão.

Para as amostras analisadas em eletrólito suporte, o cálculo de recuperação aparente foi realizado com intuito de verificar quanto do inseticida adicionado pode ser realmente detectado, mostrando dessa maneira a viabilidade da utilização da metodologia para amostras reais. No caso das amostras de água de torneira seguiu-se o mesmo procedimento, sendo que estas foram utilizadas como solvente para preparo do eletrólito suporte.

Devido as amostras de água de torneira não apresentaram pico correspondente ao inseticida, foi realizada uma simulação de contaminação das amostras com adição de 25 μL (0,25 ppm) da solução estoque do Thiobel 500. Em cada análise, uma alíquota de 25 μL da solução estoque do inseticida foi adicionada na célula eletroquímica, totalizando quatro adições. Com isso, foi realizado o registro dos voltamogramas que permitiu a obtenção do sinal analítico da amostra contaminada simuladamente (adotando a concentração inicial igual a zero) e das quatro adições da solução estoque ($V = 25 \mu\text{L}$) do Thiobel 500 de concentração final conhecida na célula eletroquímica.

O método de adição de padrão permitiu construir uma curva analítica, representada na **Figura 31**, a fim de estimar a recuperação aparente do inseticida em eletrólito suporte, calculada com auxílio da **Equação 4**, obtendo um nível de recuperação de 101,62 %.

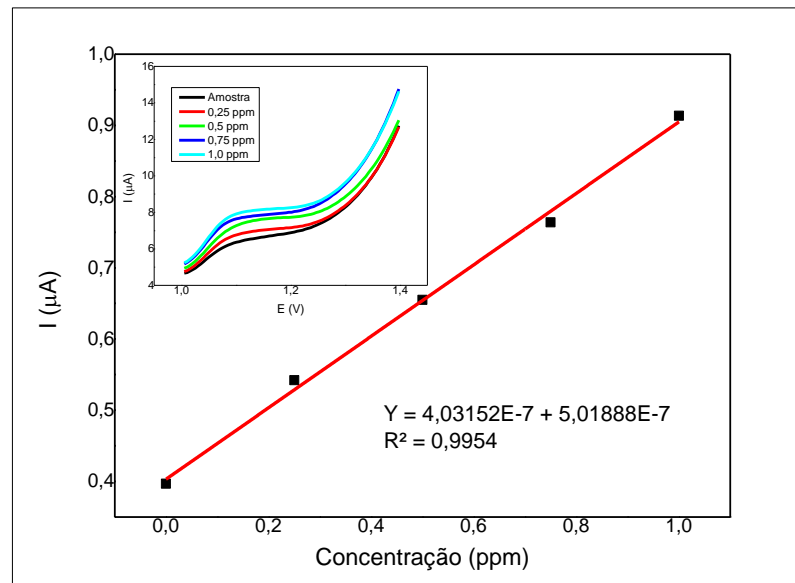


Figura 31 - Estudo de Recuperação aparente do inseticida em eletrólito suporte por meio da técnica de voltametria de onda quadrada

Este mesmo estudo foi realizado para as duas amostras de água de torneira (A_1) e (A_2), cujos voltamogramas estão representados na **Figura 32 e 33**, os quais foram avaliados com intuito de determinar a recuperação aparente do inseticida, obtendo os valores de 102,82 % e 101,71 %, respectivamente.

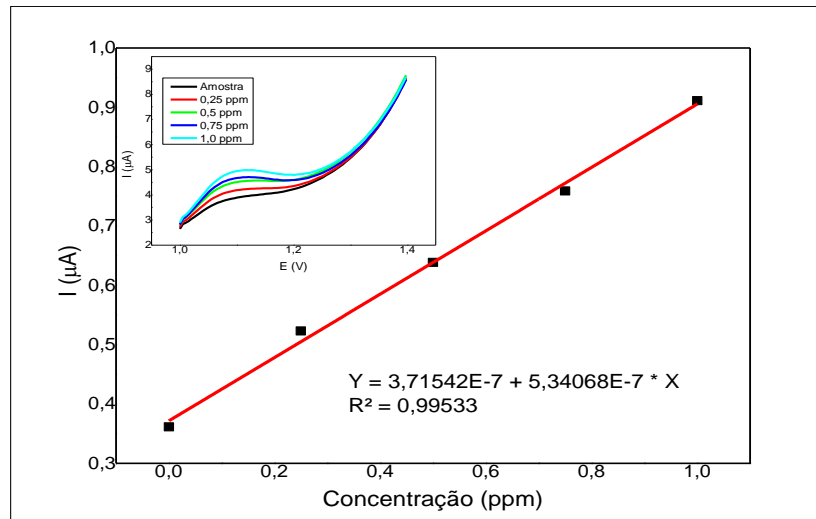


Figura 32 - Estudo de Recuperação aparente do inseticida em amostra de água de torneira (A₁) por meio da técnica de voltametria de onda quadrada

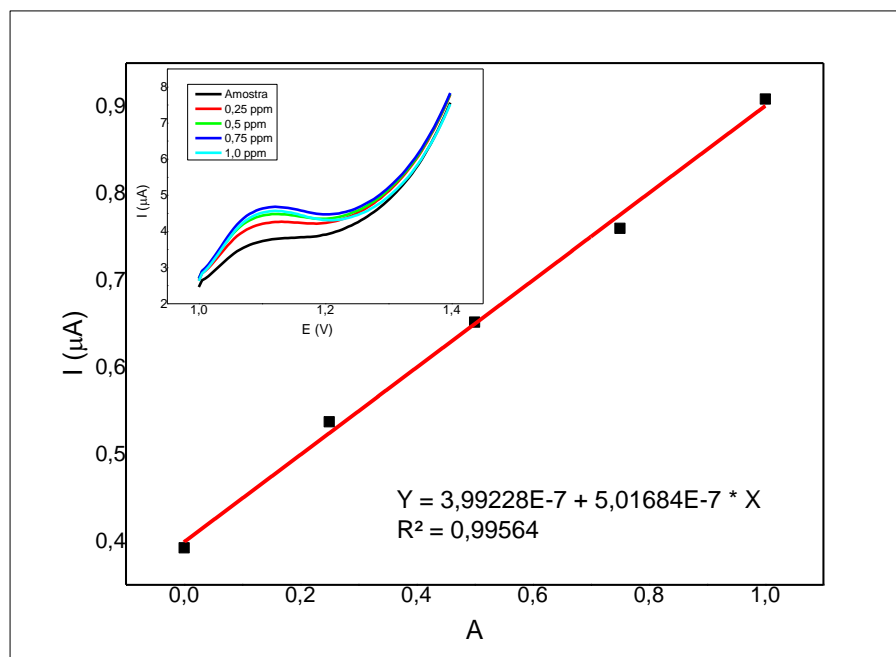


Figura 33 - Estudo de Recuperação aparente do inseticida em amostra de água de torneira (A₂) por meio da técnica de voltametria de onda quadrada

Valores próximos foram encontrados no trabalho de Abbaci *et al.*, 2013, no qual foi realizado o desenvolvimento e validação de uma metodologia para determinação do pesticida metomil, com utilização do eletrodo de pasta de carbono modificado com óxido de cobre. Através do estudo de recuperação de três amostras de água de rio, pelo método de recuperação aparente, obtendo valores de recuperação de 99,82 %, 100,64 % e 99,51 %.

Os valores de recuperação aparente obtidos para estudos realizados em eletrólito suporte e em amostras de água de torneira estão de acordo com os limites definidos no manual da Association of Official Analytical Chemists (AOAC), o qual sugere níveis aceitáveis de recuperação aparente para pesticidas entre 70 e 120%, na faixa de ppb e baixos níveis de ppm (BRITO *et al.*, 2003), dessa forma, pode-se constatar que a metodologia apresenta boa exatidão.

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstram a viabilidade do uso do eletrodo de carbono vítreo para a determinação eletroquímica do inseticida Thiobel 500. O estudo dos parâmetros da técnica de voltametria cíclica permitiu a obtenção de informações qualitativas sobre os processos envolvidos na reação eletroquímica do inseticida, tais como a faixa de potencial em que a reação ocorre, que foi de + 1,0 V a + 1,4 V, melhor pH e eletrólito suporte, tampão acetato com pH 4,5, bem como permitiu determinar que o processo eletródico do Thiobel 500 com a utilização do eletrodo de carbono vítreo é controlado por um processo de difusão.

O estudo da velocidade de varredura, através da voltametria cíclica, permitiu determinar que o coeficiente de difusão do Thiobel 500 é de $0,044 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, bem como permitiu verificar que são envolvidos dois elétrons na oxidação eletroquímica do inseticida sobre o eletrodo de carbono vítreo, o que foi confirmado no estudo da frequência na voltametria de onda quadrada.

O estudo e otimização dos parâmetros da técnica de voltametria de onda quadrada permitiram a obtenção de uma metodologia rápida e eficiente para determinação e quantificação do inseticida, através da obtenção de uma curva de calibração com coeficiente de determinação de 0,99596. Os parâmetros obtidos para melhor resposta eletroquímica do inseticida foram: frequência de 60 Hz, amplitude de 60 mV, potencial de pré-concentração de + 0,9 V, tempo de pré-concentração de 60 s e incremento de potencial de 5 mV.

A eficiência da metodologia proposta foi avaliada através do estudo das figuras de mérito. O LQ obtido foi de 0,0403 ppm e o LQ de 0,1343 ppm, a sensibilidade foi analisada através do estudo de repetibilidade e de reprodutibilidade, levando a obtenção de coeficientes de variação de 2,14 % e 3,41 %, respectivamente, valores que estão de acordo com o limite definido para análise de resíduo de pesticidas. A recuperação aparente do inseticida em eletrólito suporte foi avaliada através do método de adição de padrão, em duas amostras de água

de torneira, obtendo valores de recuperação de 102,82 % e 101,71 %, os quais estão de acordo com os valores determinados na literatura.

Para continuidade do trabalho proposto, sugere-se a realização de estudos com a aplicação da metodologia em amostras de culturas nas quais o inseticida é aplicado, além disso sugere-se o estudo do mecanismo de reação do sistema eletroquímico para a oxidação do Thiobel 500.

REFERÊNCIAS

- ABBACI, A.; AZZOUZ, N.; BOUZNIT, Y. Development and validation of a new sensor for methomyl detection. **Analytical Methods**, n. 5, p. 3663-3668, 2013.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. **Cartape e Cloridrato de Cartape**. Disponível em:
<<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/C25%2B%2BCartape.pdf/b8e965ba-9a7c-46d9-98ac-6fe4df1f6d3f>>. Acesso em: 07 de novembro de 2019.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. **Guia para elaboração de rótulo e bula de agrotóxicos, afins e preservativos de madeira**. Agrotóxicos – Guia nº 12, versão 1, de 19 de janeiro de 2018.
- AMARANTE JUNIOR, O. P.; CALDAS, E. P. A.; BRITO, N. M.; SANTOS, T. C. R. dos; VALE, M. L. B. F. Validação de métodos analíticos: uma breve revisão. **Cad. Pesq.**, v. 12, p. 116-131, 2001.
- AZAB, H. A.; DUERKOP, A.; MOGAHED, E. M.; AWAD, F. K. ABD EL AAL, R. M. KAMEL R. M. Fluorescence and Electrochemical Sensing of Pesticides Methomyl, Aldicarb and Prometryne by the Luminescent Europium-3-Carboxycoumarin Probe. **Journal of Fluorescence**, v. 22, p. 659-676, 2012.
- BAIO, J. A. F.; RAMOS, L. A., CAVALHEIRO, E. T. G. Construção de eletrodo de grafite retirado de pilha comum: aplicações didáticas. **Química Nova**. São Carlos – São Paulo, v. 37, n. 6, p. 1078-1084, 2014.
- BARROSO, M. F.; CARMO, M.; VAZ, V. F.; SALES, M. G. F. Electroanalytical Study of the Pesticide Ethiofencarb. **Analytical Letters**, n. 39, p. 2387- 2403, 2006.
- BELCHIOR, D. C. V.; SARAIVA, A. S.; LÓPEZ, A. M. C.; SCHEIDT, G. N. Impactos de agrotóxico sobre o meio ambiente e a saúde humana. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**. Brasília, v. 34, n. 1, p. 135-151, jan./abr. 2017.
- BELLUCK, D. A.; BENJAMIN, S. L.; DAWSON, T. Groundwater contamination by atrazine and its metabolites: risk assessment, policy, and legal implications. In: SOMASUNDARAM, L.; COATS, J. R. (Eds.) **Pesticide transformation products: fate and significance in the environment**. Washington, DC: American Chemical Society, 1991.

- BELO, M. S. da S. P.; PIGNATI, W.; DORES, E. G. de C.; MOREIRA, J. C.; PERES, F. Uso de agrotóxicos na produção de soja do estado de Mato Grosso: um estudo preliminar de riscos ocupacionais e ambientais. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, v. 37, n. 125, p.78-88, 2012.
- BRAIBANTE, M. E. F.; ZAPPE, J. A. A Química dos Agrotóxicos. **Química Nova na Escola**, v. 34, n. 1, p. 10-15, fev. 2012.
- BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electroanalysis**. Oxford: Oxford Science Publications, 1st ed., v. 64, 1998.
- BRITO, N. M.; AMARANTE JUNIOR, O. P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 129-146, jan/dez. 2003.
- CABRAL, M. F.; DE SOUZA, D.; ALVES, C. R.; MAHADO, S. A. S. Estudo do comportamento eletroquímico do herbicida ametrina utilizando a técnica voltamétrica de onda quadrada. **Eclética Química**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 41-47, 2003.
- CALDAS, L. Q. A (coord). **Intoxicações exógenas agudas por carbamatos, organofosforados, compostos bupiridílicos e piretróides**. Centro de Controle de Intoxicações de Niterói (CCIN). Niterói – RJ, 2000.
- COSTA, D. J. E.; SANTOS, J. C. S.; SANCHES-BRANDÃO, F. A. C.; RIBEIRO, W. F.; SALAZAR-BANDA, G. R.; ARAUJO, M. C. U. Boron-doped diamond electrode acting as a voltammetric sensor for the detection of methomyl pesticide. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, n. 789, p. 100-107, 2017.
- DOS SANTOS, M. S.; BIANCHIN, J. N.; SPINELLI, A. Desenvolvimento de metodologia analítica baseada em eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto: Aplicação em águas de chuva de regiões de Santa Catarina. **Eclética Química**, v. 36, n. 2, p. 158-181, 2011.
- 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.; SOUZA, D.; GARBELLINI, G. S.; COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 105-112, 2006.

- GARBELLINI, G. S.; PEDROSA, V. A.; SALAZAR-BANDA, G. R.; AVACA, L. A. Metodologias eletroanalíticas para a determinação de herbicidas triazínicos por voltametria de onda quadrada e técnicas de deconvolução. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2025-2034, 2007.
- GARCIA, A. F.; ROLLEMBERG, M. D. C. Determinação voltamétrica do herbicida glifosato em águas naturais utilizando eletrodo de cobre. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1592-1596, 2007.
- GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J. **Instrumental Methods in Electrochemistry**. 1ª edição. Ellis Horwood Ltd, Publisher: Nova York, 443 p, 1985.
- HUMAN RIGHTS WATCH - HRW. “Você não quer mais respirar veneno”: **As falhas do Brasil na proteção de comunidades rurais expostas à dispersão de agrotóxicos**. Disponível em: <<https://www.hrw.org/pt/report/2018/07/20/320417>>. Acesso em 15 de novembro de 2018.
- ÍNAM, R.; BILGIN, C. Square wave voltammetric determination of methiocarb insecticide based on multiwall carbon nanotube paste electrode. **Journal of Applied Electrochemistry**, n. 43, p. 425-432, 2013.
- INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS RENOVÁVEIS (IBAMA). **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. Disponível em: <<https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>. Acesso em 22 de janeiro de 2020.
- INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS RENOVÁVEIS (IBAMA). **Manual para requerimento de avaliação ambiental: agrotóxicos e afins**. Brasília: DIQUA/ CGASQ. Brasília: IBAMA, 2009.
- INTERNACIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). **Compendium of Chemistry Terminology**. United Kingdom: RSC Publishing, p. 1087-1088, 2014.
- JEYAPRAGASAM, T.; SARASWATHI, R. Electrochemical biosensing of carbofuran based on acetylcholinesterase immobilized onto iron oxide–chitosan nanocomposite. **Sensors and Actuators B: Chemical**, n. 191, p. 681-687, 2014.

JORGE, E. O.; NETO, M. M. M.; ROCHA, M. M. A mercury-free electrochemical sensor for the determination of thallium(I) based on the rotating-disc bismuth film electrode. **Talanta**, v. 72, p. 1392–1399, 2007.

KINOSHITA, H.; TANAKA, N.; JAMAL, M.; KUMIHASHI, M.; OKUZONO, R., KLAASSEN, C. D. **Casarett and Doll's Toxicology: the basic science of poisons**. 7th ed. New York: Mc Graw Hil, p.881-931, 2007.

LEITE, F. **Validação em análise química**. 5^a ed. Editora Átomo, 278 p. Campinas, 2008.

LIN, L.; THONGNAMDEE, S.; WANG, J.; LIN, Y.; SADIK, O. A.; LY, S. Y. Adsorptive stripping voltammetric measurements of trace uranium at the bismuth film electrode. **Analytica Chimica Acta**, n. 535, p. 9-13, 2005.

LOVRIC, M.; KOMORSKY-LOVRIC, S.; **Journal of Electroanalytical Chemistry**. n. 248, v. 239, 1998.

MARTOS, L. M. D. **Determinação voltamétrica sequencial de urânio, cádmio e chumbo em fertilizantes fosfatados utilizando o eletrodo de filme de bismuto**. 2014. 132 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2014.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO - MAPA. **Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/legislacao/arquivos-de-legislacao/decreto-4074-2002-decreto-dos-agrotoxicos>>. Acesso em 02 de maio de 2019.

MOCCELINI, S. K.; VIEIRA, I. C.; DE LIMA, F.; LUCCA, B. G.; BARBOSA, A. M. J.; FERREIRA, V. S. Determination of thiodicarb using a biosensor based on alfalfa sprout peroxidase immobilized in self-assembled monolayers. **Talanta**, n. 82, p. 164-170, 2010.

MOREIRA, J. C.; JACOB, S. C.; PERES, F.; LIMA, J. S.; MEYER, A.; OLIVEIRA-SILVA, J. J.; SARCINELLI, P. N.; BATISTA, D. F.; EGLER, M.; FARIA, M. V. C.; ARAÚJO, A. J. de; KUBOTA, A. H.; SOARES, M. de O.; ALVES, S. R.; MOURA, C. M.; CURI, R. Avaliação integrada do impacto do uso de Agrotóxicos sobre a saúde humana em uma comunidade agrícola de Nova Friburgo, RJ. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 7, n. 2, p. 299-311, 2002.

- NASCIMENTO, V. B.; ANGNES, L. Eletrodos fabricados por silk-screen. **Química Nova**. V. 21, n. 5, p. 614-629, 1998.
- NI, Y.; QIU, P.; KOKOT, S. Simultaneous determination of three organophosphorus pesticides by differential pulse stripping voltammetry and chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, n. 516, p. 7-17, 2004.
- NI, Y.; QIU, P.; KOKOT, S. Simultaneous voltametric determination of four carbamate pesticides with the use of chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, n. 537, p. 321-330, 2005.
- NUNES, S. P. O desenvolvimento da agricultura brasileira e mundial e a ideia de Desenvolvimento Rural. **Conjuntura Agrícola**, n. 157, mar. 2007.
- OLIVEIRA, F. C. M. **Desenvolvimento de sensores eletroanalíticos utilizando eletrodos modificados com filme de bismuto**. 2008. 120 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.
- OLIVEIRA, R. C. D.; SOUSA, C. P.; FREIRE, T. M.; DENARDIN, J. C.; FECHINE, P. B. A.; BECKER, H.; MORAIS, S.; LIMA-NETO, P. D.; CORREIA, A. N. Chitosan-magnetite nanocomposite as a sensing platform to bendiocarb determination. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, n. 410, p. 7229-7238, 2018.
- OLIVEIRA, R. T. S. Quantificação de pesticidas utilizando técnicas eletroanalíticas. **Revista Nucleus**. São Paulo, v. 2, n. 1, p. 85-97, 2004.
- PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual Química**. Rio de Janeiro, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.
- PIGNATI, W. A.; MACHADO, J. M. H.; CABRAL, J. F. Acidente rural ampliado: o caso das “chuvas” de agrotóxicos sobre a cidade de Lucas do Rio Verde. **Ciência & Saúde & Coletiva**, v. 12, n. 1, p. 105-114, 2012.
- REBELO, R. M. (Coord.); VASCONCELOS, R. A.; BUYS, B. D. M. C.; REZENDE, J. A.; MORAES, K. O. C.; OLIVEIRA, R. P. **Produtos Agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: Uma abordagem ambiental**. Brasília: IBAMA, 2010.

RIBEIRO, F. W. P.; SOUSA, C. P.; MORAIS, S.; DE LIMA-NETO, P.; CORREIA, A. N. Sensing of formetanate pesticide in fruits with a boron-doped diamond electrode. **Microchemical Journal**, n.142, p. 24-29, 2018.

RIBEIRO, W. F. **Análise de traços do pesticida carbendazim por voltametria de onda quadrada com eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono**. 2009. 74 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2009.

RIBEIRO, W. F.; SELVA, T. M. G.; LOPES, I. C.; COELHO, E. C. S.; LEMOS, S. G.; DE ABREU, F. C.; DO NASCIMENTO, V. B.; DE ARAÚJO, M. C. U. Electroanalytical determination of carbendazim by square wave adsorptive stripping voltammetry with a multiwalled carbon nanotubes modified electrode. **Analytical Methods**, n. 3, p. 1202-1206, 2011.

RIGOTTO, R. M.; VASCONCELOS, D. P.; ROCHA, M. M. Uso de agrotóxicos no Brasil e problemas para a saúde pública. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 30, n. 7, p. 1360-1362, julho de 2014.

ROTENBERG, M.; SHEFI, M.; DANY, S.; DORE, I.; TIROSH, M.; ALMOG, S. Differentiation between organophosphate and carbamate poisoning. **Clinica Chimica Acta**, n. 234, p.11–21, 1995.

SISTEMA DE AGROTÓXICOS FITOSSANITÁRIOS (AGROFIT) - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Consulta de Produtos Formulados**. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons!/ap_produto_form_detalhe_cons?p_id_produto_formulado_tecnico=5256&p_tipo_janela=NEW>. Acesso em 16 de janeiro de 2020.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5 ed. Bookman. São Paulo, 2002.

SOUZA, D.; CODOGNOTO, L.; MALAGUTTI, A. R.; TOLEDO, R. A.; PEDROSA, V. A.; OLIVEIRA, R. T. S.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações. **Química Nova**, v. 27, n. 5 p. 790-797, 2004.

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

- 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.
- THIER, H. P.; ZEUMER, H. **Manual of pesticide analysis**. New York: Verlag Chemie, p.37-41, 1987.
- TOLEDO, R. A.; SANTOS, M. C.; HONÓRIO, K. M.; DA SILVA, A. B. F.; CAVALHEIRO, E. T. G.; MAZO, L. H. Estudo eletroquímico e químico-quântico da oxidação do antidepressivo tricíclico amitriptilina. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 456-461, 2005.
- VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S.; MACHADO, S. A. S.; MAZO, L. H.; MASSAROPI, M. R. C.; AVACA, L. A.; Pesticidas. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 6, p. 55-74, 1996.
- WANG, J. **Analytical Electrochemistry**, 2. ed. New York: VCH Publishers, 205 p. 2001.
- ZIMA, J.; BAREK, J. Eighty Years of Polarography – History and Future. **Electroanalysis**. Czech Republic, v. 15, n. 5 – 6, p. 467-472, 2003.