



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós- Graduação em Recursos Naturais

**ESTUDOS ELETROANALÍTICOS E
ESPECTROSCÓPICOS DO HERBICIDA
SULFENTRAZONE**

Simone Laila Andrade de Oliveira

**DOURADOS – MS
FEVEREIRO DE 2014**





Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós- Graduação em Recursos Naturais

ESTUDOS ELETROANALÍTICOS E ESPECTROSCÓPICOS DO HERBICIDA SULFENTRAZONE

Acadêmica: Simone Laila Andrade de Oliveira
Orientador: Prof. Dr. Antonio Rogério Fiorucci
Co-orientador: Prof. Dr. Luis Humberto da Cunha Andrade

“Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Recursos Naturais, área de concentração em Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Recursos Naturais”.

DOURADOS – MS
FEVEREIRO DE 2014



O51e Oliveira, Simone Laila Andrade de
Estudos eletroanalíticos e espectroscópicos do herbicida
sulfentrazone/ Simone Laila Andrade de Oliveira. Dourados,
MS: UEMS, 2014.
78p.; 30cm.

Dissertação (Mestrado)-Recursos Naturais-Universidade
Estadual de Mato Grosso do Sul, 2014.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Rogério Fiorucci.

1. Voltametria de onda quadrada 2. FTIR 3. Purificação I.
Título.

CCD 23.ed. 621.3744

Às vezes ouço passar o vento; e só de ouvir o vento passar, vale a pena ter nascido.

Fernando Pessoa

AGRADECIMENTOS

A Deus por todas as oportunidades que tive em minha vida e, principalmente, por nunca ter me desamparado.

Aos meus pais e Ana Claudia.

Anderson, meu companheiro para todas as horas.

Ao meu orientador, Dr. Antonio Rogério Fiorucci, pela paciência e ensinamentos durante este período de convivência.

Ao meu co-orientador, Dr. Luis Humberto da Cunha Andrade.

Ao pessoal do laboratório de Química Ambiental, em especial Érica Amorim e Lais Zacheu.

A Michele Beloto, pela atenção e boa vontade em ajudar.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIACÕES	xiii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
CAPÍTULO 1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
1.1 PESTICIDAS	1
1.1.1 Classificação dos pesticidas	1
1.1.2 Herbicidas	2
1.1.3 Métodos de determinação de pesticidas	5
1.2 MÉTODOS ELETROANALÍTICOS	6
1.3 MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS	8
1.4 SULFENTRAZONE	9
1.4.1 Métodos para determinação do Sulfentrazone	10
1.4.2 Estudos de degradação do Sulfentrazone	12
REFERÊNCIAS	14
CAPÍTULO 2 – CARACTERIZAÇÃO DE SULFENTRAZONE POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO MÉDIO E TÉCNICAS ELETRONALÍTICAS. APLICAÇÃO PARA COMPROVAÇÃO DE EFICIÊNCIA DE PROCEDIMENTO DE PURIFICAÇÃO DO SULFENTRAZONE DE FORMULAÇÃO COMERCIAL.	19
2.1 INTRODUÇÃO	19
2.2 MATERIAIS E MÉTODOS	20
2.2.1 Materiais e reagentes	20
2.2.2 Equipamentos	20
2.2.3 Procedimento experimental	21
2.2.3.1 Determinação da concentração de SFZ em formulação por titulação potenciométrica	21
2.2.3.2 Otimização do procedimento de extração e purificação de SFZ a partir da formulação comercial	21
2.2.3.3 Caracterização do material purificado	22
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	23

2.3.1 Titulação potenciométrica para determinação da concentração de sulfentrazone na formulação	23
2.3.1 Processo de purificação	23
2.3.2 Análise dos espectros de SFZ através de FTIR	26
2.4 CONCLUSÕES	29
REFERÊNCIAS	30
CAPÍTULO 3 - DETERMINAÇÃO DO SULFENTRAZONE POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ADSORTIVA DE ONDA QUADRADA COM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM ÓXIDO DE BISMUTO (III).....	
3.1 INTRODUÇÃO.....	32
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.2.1 Reagentes e soluções	36
3.2.2 Equipamentos	36
3.2.3 Preparo da pasta de carbono e dos eletrodos de trabalho	37
3.2.4. Procedimento experimental das medidas voltamétricas	37
3.2.5 Estudo da composição do EPC.....	38
3.2.6 Estudo da influência do pH do eletrólito de suporte na detecção do herbicida.....	38
3.2.7 Estudo da influência dos parâmetros instrumentais e experimentais	38
3.2.8 Curva analítica e determinação de SFZ em formulação de herbicida pelo método de adição de padrão	39
3.2.9 Estudo de degradação do SFZ	39
3.2.10 Estudo eletroquímico do SFZ e desenvolvimento de método voltamétrico para sua determinação	40
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
3.3.1.1 Influência da composição do EPC.....	41
3.3.1 Influência do pH do meio	42
3.3.2 Influência dos parâmetros experimentais de aplicação da onda quadrada	44
3.3.3 Tempo de agitação (t_{ag})	49
3.3.4 Curva analítica e estudo de determinação de SFZ na formulação por curva de adição de padrão	50
3.3.6 Estudo de degradação	54
3.4 CONCLUSÕES	56
REFERÊNCIAS	57

APÊNDICE 62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Consumo de pesticidas no Brasil entre 2002 e 2011, em milhões de litros (Dados para elaboração da figura obtidos de trabalho de Carneiro et al., 2012).....	3
Figura 1.2. Quantidade Vendida de Pesticidas no Brasil, em 2010 (Dados para elaboração da figura obtidos de trabalho de FERREIRA et al., 2011).....	4
Figura 1.3. Sinais de excitação de tensão versus tempo empregados na voltametria (Fonte: adaptado de SKOOG et al.; 2010).....	7
Figura 1.4. Sinal de excitação gerado em voltametria de onda quadrada. ΔE_s = altura de degrau, $2E_{OQ} = a$ = amplitude. (Fonte: Adaptado de SKOOG et al.; 2010).....	8
Figura 1.5. Fórmula estrutural do Sulfentrazone.....	10
Figura 1.6. Possível rota de oxidação eletroquímica do sulfentrazone (Fonte: Lima et al., 2010).....	12
Figura 2.1 Fluxograma do processo de purificação e obtenção do purificado a partir da formulação comercial.....	22
Figura 2.2. Curva da titulação de uma alíquota de 50,00 mL da solução diluída da formulação comercial de SFZ com solução padrão de NaOH 1,060 mol L ⁻¹ . Uma alíquota de 10,00 mL da formulação comercial (Boral 500SC [®]) foi diluída com água destilada e deionizada em um balão volumétrico de 250,0 mL.....	24
Figura 2.3. Curva da titulação de uma massa de 1,0089g de SFZ purificado diluído em etanol P.A. Uma solução padrão de NaOH (1,060 mol L ⁻¹) foi utilizada como titulante e adicionada em incrementos de 0,25mL.....	25
Figura 2.4. Curva da titulação de uma massa de 1,0047g de SFZ purificado diluído em etanol P.A. e água destilada. Uma solução padrão de NaOH (1,060 mol L ⁻¹) foi utilizada como titulante e adicionada em incrementos de 0,25mL.....	25
Figura 2.5 Curva de titulação potenciométrica de uma massa de SFZ purificado diluído em etanol P.A e água destilada e titulado com solução padrão de NaOH (1,060 mol L ⁻¹).....	26

Figura 2.6. Fórmula estrutural do sulfentrazone com seus grupos funcionais, triazol e sulfonamidas, destacados em vermelho e azul, respectivamente.....	27
Figura 2.7. Espectro de FTIR obtido através da comparação das amostras de padrão de SFZ e purificado do SFZ.....	27
Figura 2.8. Gráfico de subtração.....	28
Figura 3.1 Voltamogramas de VOQ obtidos utilizando varredura direta (forward) e reversa (backward). Condições: sulfentrazone 10,18 $\mu\text{mol L}^{-1}$, eletrólito pH= 6,03, $t_{\text{eq.}} = 15 \text{ s}$, $t_{\text{ag}} = 90\text{s}$, $\Delta E = 4,95 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ Hz}$, $a = 20 \text{ mV}$, intervalo de potencial: +0,45 a +1,30V vs Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1}	41
Figura 3.2. Voltamogramas dos EPC em cada composição estudada. Condições: Sulfentrazone 13,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$, eletrólito pH 6,03, $t_{\text{eq.}} = 15 \text{ s}$, $t_{\text{ag}} = 52\text{s}$, $f = 75 \text{ Hz}$, $\Delta E = 4 \text{ mV}$, $a = 25 \text{ mV}$, intervalo de potencial: +0,45 a +1,20V vs Ag/AgCl/KCl 3mol L^{-1}	42
Figura 3.3. Média da corrente de pico em função da composição do EPC. Condições: Sulfentrazone 13,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$, eletrólito pH 6,03, $t_{\text{eq.}} = 15 \text{ s}$, $t_{\text{ag}} = 52\text{s}$, $f = 75 \text{ Hz}$, $\Delta E = 4 \text{ mV}$, $a = 25 \text{ mV}$, intervalo de potencial: +0,45 a +1,20V vs Ag/AgCl/KCl 3mol L^{-1}	43
Figura 3.4. Dependência de E_p e I_p em função do pH do eletrólito de suporte tampão BR. Linha vermelha representa a variação de pH em função do potencial de pico. Linha azul representa a variação de pH em função da corrente de pico.	44
Figura 3.5. Voltamogramas de SFZ registrados com diferentes pH. Condições: Sulfentrazone 10,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$, eletrólito pH 6,03, $t_{\text{eq.}} = 15 \text{ s}$, $t_{\text{ag}} = 52\text{s}$, $f = 75 \text{ Hz}$, $\Delta E = 4 \text{ mV}$, $a = 25 \text{ mV}$, intervalo de potencial: +0,45 a +1,20V vs Ag/AgCl/KCl 3M.....	44
Figura 3.6. Voltamogramas de SFZ registrados com diferentes frequências. Condições: Sulfentrazone 10,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$, eletrólito pH 6,03, $t_{\text{eq.}} = 15 \text{ s}$, $t_{\text{ag}} = 52\text{s}$, $\Delta E = 4 \text{ mV}$, $a = 25 \text{ mV}$, intervalo de potencial: +0,45 a +1,20V vs Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1}	45
Figura 3.7. Dependência da média de corrente de pico para a oxidação eletroquímica de SFZ em função da frequência. Condições: Sulfentrazone 10,18 $\mu\text{mol L}^{-1}$, eletrólito pH 6,03, $t_{\text{eq.}} = 15 \text{ s}$, $t_{\text{ag}} = 52\text{s}$, $\Delta E = 4 \text{ mV}$, $a = 25 \text{ mV}$, intervalo de potencial: +0,45 a +1,30V vs Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1}	46

Figura 3.8. Média da corrente de pico de SFZ em função da altura de degrau. Condições: Sulfentrazone $10,7 \mu\text{mol L}^{-1}$, eletrólito pH 6,03, $t_{\text{eq.}} = 15 \text{ s}$, $t_{\text{ag}} = 52 \text{ s}$, $f = 100 \text{ Hz}$, $a = 25 \text{ mV}$, intervalo de potencial: +0,45 a +1,20V vs Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1}	47
Figura 3.9. Voltamogramas obtidos em cada altura de degrau aplicado. Condições: Sulfentrazone $10,7 \mu\text{mol L}^{-1}$, eletrólito pH 6,03, $t_{\text{eq}} = 15 \text{ s}$, $t_{\text{ag}} = 52 \text{ s}$, $f = 100 \text{ Hz}$, $a = 25 \text{ mV}$, intervalo de potencial: +0,45 a +1,20V vs Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1}	48
Figura 3.10. Média da corrente de pico de SFZ em função da amplitude. Condições: Sulfentrazone $10,7 \mu\text{mol L}^{-1}$, eletrólito pH 6,03, $t_{\text{eq}} = 15 \text{ s}$, $t_{\text{ag}} = 52 \text{ s}$, $\Delta E = 4,95 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ Hz}$, intervalo de potencial: +0,45 a +1,30V vs Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1}	48
Figura 3.11. Voltamogramas das amplitudes 20, 25 e 30 mV. Condições: sulfentrazone $10,18 \mu\text{mol L}^{-1}$, eletrólito pH 6,03, $t_{\text{eq.}}=15 \text{ s}$, $t_{\text{ag}} = 52 \text{ s}$, $f = 100 \text{ Hz}$, $\Delta E= 4,95 \text{ mV}$, intervalo de potencial: +0,45 a +1,20V vs Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1}	49
Figura 3.12. Dependência da corrente de pico em função do tempo de agitação.....	50
Figura 3.13. Curva analítica do SFZ. Condições: eletrólito pH 6,03, eletrólito pH 6,03, $t_{\text{eq.}}=15 \text{ s}$, $t_{\text{ag}} = 52 \text{ s}$, $f = 100 \text{ Hz}$, $\Delta E= 4,95 \text{ mV}$, intervalo de potencial: +0,45 a +1,20V vs Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1}	51
Figura 3.14. Curva de regressão linear do estudo de adição do padrão.....	52
Figura 3.15. Dependência da corrente de pico com a concentração de SFZ. Condições: sulfentrazone $10,18 \mu\text{mol L}^{-1}$, eletrólito pH 6,03, eletrólito pH 6,03, $t_{\text{eq.}}=15 \text{ s}$, $t_{\text{ag}} = 52 \text{ s}$, $f = 100 \text{ Hz}$, $\Delta E= 4,95 \text{ mV}$, $a = 20 \text{ mV}$ intervalo de potencial: +0,45 a +1,20V vs Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1}	53
Figura 3.16. Dependência da corrente de pico em função do tempo de estocagem da solução. Condições: concentração inicial de SFZ $1,53 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, eletrólito pH 6,03, $t_{\text{eq.}}=15 \text{ s}$, $t_{\text{ag}} = 52 \text{ s}$, $f = 100 \text{ Hz}$, $\Delta E= 4,95 \text{ mV}$, intervalo de potencial: +0,45 a +1,20V vs Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1}	54
Figura 3.17. Voltamogramas das medidas realizadas em tempos diferentes. Condições: eletrólito pH= 6,03, $t_{\text{eq.}} = 15 \text{ s}$, $t_{\text{ag}} = 90 \text{ s}$, $\Delta E = 4,95 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ Hz}$, $a = 20 \text{ mV}$, intervalo de potencial: +0,45 a +1,30V vs Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1}	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Atribuição dos modos de vibração aos grupos funcionais para os espectros de FTIR do padrão de Sulfentrazone e do primeiro purificado de SFZ.....	28
Tabela 3.1 - Médias dos parâmetros obtidos no melhor pH, utilizando o EPCMOB 2,05% (m/m) variando-se a frequência.....	45
Tabela 3.2 Média das melhores condições obtidas para cada parâmetro avaliado.....	50
Tabela 3.3 Medidas comparativas de pH, condutividade e número de íons H ⁺ tituláveis de uma solução de SFZ, em tempos diferentes de armazenamento.....	55

LISTA DE ABREVIACOES

BR	Britton-Robinson
DP	Desvio padrão
ECV	Eletrodo de Carbono Vítreo
E_p	Potencial de pico
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
E_{pa}	Potencial de pico anódico
EPCMOB	Eletrodo de pasta de carbono modificado com óxido de bismuto
EPC	Eletrodo de Pasta de Carbono
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
I_p	Corrente de pico
LD	Limite de Deteco
LQ	Limite de Quantificao
P.A.	Para Análise
pH	Potencial hidrogeniônico
pK_a	Logaritmo negativo da constante de dissociao ácida
Protox	Protoporfirinognio oxidase
DPR	Desvio Padrão Relativo
SFZ	Sulfentrazone
$t_{ag.}$	Tempo de agitao magnética
$t_{eq.}$	Tempo de equilíbrio
UV	Ultravioleta
VOQ	Voltametria de Onda Quadrada
$w_{1/2}$	Largura de meio pico

RESUMO

O sulfentrazone (SFZ) é um herbicida da classe das triazolinonas utilizado na cultura da cana de açúcar. Apesar dos benefícios gerados pelo seu uso, os herbicidas são apontados como poluentes e são descritos poucos métodos de determinação do SFZ. O comportamento eletroquímico do SFZ foi estudado por voltametria de onda quadrada (VOQ) utilizando eletrodos de pasta de carbono modificados com óxido de bismuto (EPCMOBs). Para detecção voltamétrica do pico anódico do SFZ visando sua determinação, foi avaliada a influência das condições experimentais (composição da pasta dos EPCMOBs, pH do eletrólito de suporte (tampão BR) e tempo de agitação da solução) e dos parâmetros instrumentais de aplicação do sinal de excitação em VOQ. Os estudos indicaram que o SFZ sofre oxidação irreversível com potencial de pico dependente do pH. As melhores condições de detecção do pico são composição da pasta de 73% (m/m) de grafite, 25% de aglutinante e 2% de Bi_2O_3 , pH do eletrólito de 6,0, frequência de 100 Hz, altura de degrau de 5,00 mV, amplitude de 20,00 mV e tempo de agitação de 90 segundos. A região linear da curva analítica obtida foi entre 5,23 a 31,26 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e o limite de detecção calculado foi de $0,93 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Complementarmente, foi realizado um procedimento de purificação do SFZ, a partir da formulação comercial e seu teor determinado por titulação potenciométrica de neutralização; e a análise comparativa entre os espectros de FTIR, do padrão analítico e do material purificado, foi realizada assim como a caracterização dos grupos funcionais, sulfonamida e triazol, presentes no SFZ.

Palavras chave: voltametria de onda quadrada, FTIR, purificação.

ABSTRACT

Sulfentrazone (SFZ) is a triazolinone herbicide used in sugar cane fields. In spite of the benefits of its use, herbicides are considered pollutants and there are few methods of determination of SFZ described. The electrochemical behavior of SFZ was studied by square wave voltammetry (SWV) on carbon paste electrodes modified with bismuth(III) oxide (CPEMBOs). The voltammetric detection of the anodic peak of SFZ was done and the influence of experimental conditions (the composition of CPE, pH of the buffer solution and stirring time) and the instrumental parameters of excitation signal in SWV were available. The studies indicates that SFZ has an irreversible oxidation with peak potential pH dependent. The better conditions of peak detection are 73% of graphite (m/m), 25% of agglutinative and 2% of Bi_2O_3 on paste composition, buffer solution at pH 6,0, frequency of 100 Hz, step potential of 5,00 mV, amplitude of 20,00 mV and stirring time of 90 seconds. The linear region of analytical curve was found between 5.23 a 31.26 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and the limit of detection was $0,93 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Complementarily a purifying procedure of SFZ in the commercial formula was done and its content was determinate by potentiometric titration; the comparative analysis of FTIR spectra of the analytical standard and the purified material was done as also the characterization of the functional groups presented in SFZ, sulfonamide and triazol.

Key words: square wave voltammetry, FTIR, purification

CAPÍTULO 1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS

1.1 PESTICIDAS

Existem várias definições utilizadas para designar pesticidas. De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), pesticidas são substâncias ou mistura de substâncias utilizadas na produção, colheita ou no armazenamento de alimentos. São caracterizados por uma classe de compostos bioativos utilizados com o objetivo de prevenir, destruir ou combater espécies indesejáveis que possam comprometer a produção, armazenamento, transporte de alimentos, agroprodutos, madeiras e seus derivados (HOLLAND, 1996).

Ainda segundo decreto federal nº 4.074 de 2002 que regulamenta a lei federal 7.802/89 (Brasil, 2002), pesticidas são:

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

Atualmente, os processos de desenvolvimento, produção, uso e regulação de pesticidas são acompanhados de perto por governos e organizações de todo o mundo, devido à contaminação gerada por estas substâncias, que desenvolvem ao longo do tempo, problemas na saúde humana, além de colocar em risco a existência de outras espécies (FLORES et al., 2004). Apesar dos benefícios gerados pelo uso de pesticidas na produção de alimentos, eles são apontados como poluentes.

1.1.1 Classificação dos pesticidas

O termo pesticida engloba herbicidas, fungicidas e várias substâncias utilizadas no combate ao aparecimento de espécies indesejáveis como insetos, plantas daninhas e fungos (EPA, 2013). A classificação dos pesticidas pode obedecer aos seguintes critérios: classe química, organismo alvo e toxicologia.

De acordo com a estrutura química, eles podem pertencer à classe dos organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides, organonitrogenados, triazinas, benzimidazóis, etc (RIBEIRO et al., 2008). Em relação ao organismo alvo, os pesticidas químicos têm a capacidade de bloquear algum processo metabólico vital dos organismos para os quais são tóxicos (BAIRD, 2002). De acordo com Baird (2002) e Rathore (2010), os pesticidas podem ser classificados em acaricidas, algicidas, avicidas, bactericidas, desinfetantes, fungicidas, herbicidas, inseticidas, larvicidas, moluscicidas, nematicidas, e raticidas.

Existe também a classificação toxicológica que agrupa os pesticidas, em quatro classes distintas, de acordo com os efeitos nocivos causados sobre os seres vivos. Estas classes são representadas por faixas de cores diferentes, expressas no rótulo e na bula dos pesticidas. No Brasil, a classe I é representada por uma faixa vermelha indicando que o produto é extremamente tóxico ao ser humano, a classe II apresenta uma faixa amarela e caracteriza um produto altamente tóxico, a classe III possui uma faixa azul e moderada toxicidade e a classe IV, com uma faixa verde, indica pouca toxicidade (BRASIL, 1996).

1.1.2 Herbicidas

Em culturas agrícolas comumente são encontradas plantas daninhas que competem com a cultura principal por água, luz e nutrientes ocasionando diminuição de produtividade. Dessa forma, torna-se necessária a utilização de métodos eficazes para controle dessas plantas indesejáveis a fim de garantir a manutenção ou aumento da área de cultivo (TAKAHASHI, 2007).

A retirada de plantas daninhas das plantações é uma etapa essencial na produção de alimentos, sendo que na agricultura comercial moderna, a extração manual e mecânica foi substituída pelo uso de herbicidas (SPIRO & STIGLIANI, 2009).

Existe cerca de vinte classes de herbicidas agrupados de acordo com o mecanismo de ação (MENNE, 2010). Na formulação dos herbicidas, estão englobados inúmeros

ingredientes ativos e marcas comerciais utilizados para controle de várias espécies de plantas daninhas em diversas culturas (FERREIRA et al., 2008).

O método que preconiza o controle químico, através da utilização de herbicidas, vem conquistando cada vez mais adeptos devido a fatores como baixo custo de manutenção e eficiência no controle de pragas (BLANCO, 2003).

O uso de herbicidas que, anteriormente, era feito por grandes e médios produtores têm conquistado até mesmo os pequenos. De acordo com dados da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2010), o excesso de confiança no controle químico das plantas daninhas foi responsável por desencadear um crescimento de 190% no consumo de pesticidas, no Brasil, nos últimos dez anos.

Além disso, incentivos fiscais que favorecem a produção, a comercialização e o uso destes produtos (ASSAD, 2012) fizeram com que o consumo do país crescesse acima da média mundial de 93%. A evolução no consumo de pesticidas no país fica evidente nos dados da Figura 1.1. Segundo a ANVISA (2010), o mercado brasileiro alcançou o primeiro lugar no ranking mundial de consumo de pesticidas, ultrapassando países como Estados Unidos.

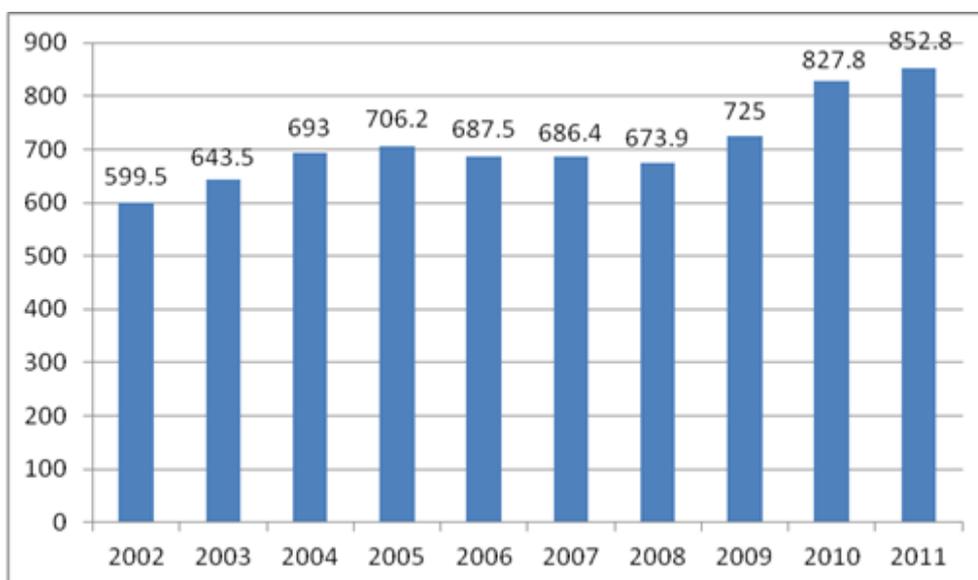


Figura 1.1. Consumo de pesticidas no Brasil entre 2002 e 2011, em milhões de litros (Dados para elaboração da figura obtidos de trabalho de Carneiro et al., 2012).

Ferreira et al. (2011) revelam que os herbicidas utilizados no Brasil, principalmente em culturas de soja, cana de açúcar, milho, algodão, café e arroz, responderam por 33,2% da venda de pesticidas no ano de 2010, alcançando faturamento de

US\$2,43 bilhões (Figura 1.2). Estima-se que no país, a área destinada ao cultivo destas lavouras corresponde a 71 milhões de hectares demonstrando, assim, a força da agricultura em nossa economia (CARNEIRO et al., 2012).

Na região Centro Oeste, por exemplo, dentre os diversos cultivos agrícolas, destaca-se a cultura de cana de açúcar, que apresentou um aumento de 9,00% na safra de 2012/13 em relação à de 2011/12. Sendo que no Estado de Mato Grosso do Sul o crescimento foi superior à média, alcançando 12, 86% na safra 2012/13 (PORTO et al., 2012). Neste mesmo levantamento de dados, foi demonstrado que o estado ocupa a quarta posição tanto em produção de cana de açúcar (6,37%) quanto em área cultivada (542,70 mil hectares).

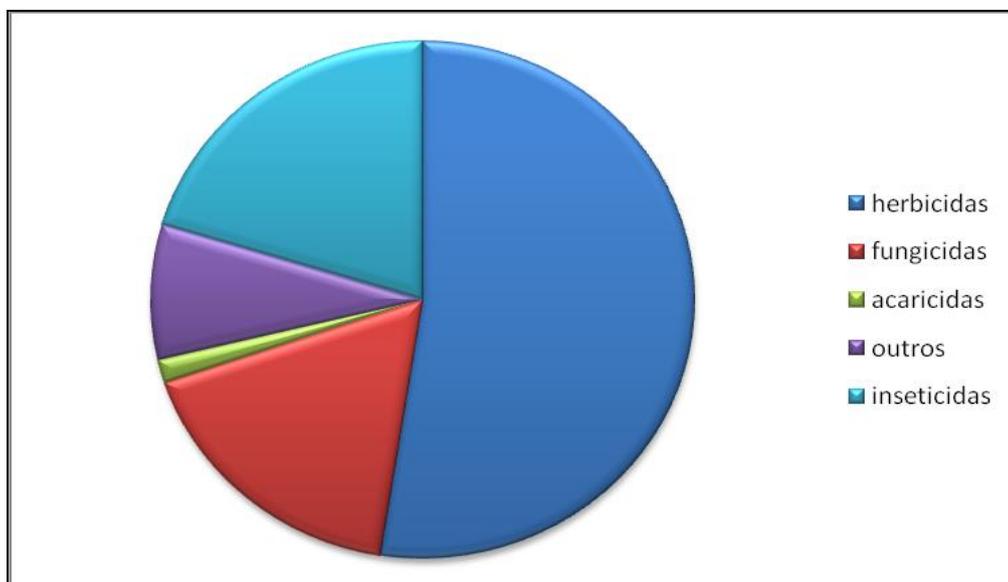


Figura 1.2. Quantidade Vendida de Pesticidas no Brasil, em 2010 (Dados para elaboração da figura obtidos de trabalho de FERREIRA et al., 2011).

Segundo Blanco et al. (2010) as principais maneiras de combater as plantas daninhas, na cultura de cana de açúcar, são cultural, que preconiza a diminuição do espaçamento desencadeando o sombreamento precoce das entre linhas de cultivo e com isso, dificultando a germinação das plantas daninhas, utilização de cultivares de crescimento mais rápido; e utilização de recursos químicos como os herbicidas.

Os efeitos nocivos ocasionados pelo uso de herbicidas, ao meio ambiente e à saúde humana, parecem não ser motivos para influenciar na produção mundial desses insumos, que tem crescido continuamente (CABRAL et al., 2003). Com isso, faz-se necessário o desenvolvimento de métodos de análise simples e menos onerosos de

determinação de pesticidas em alimentos e amostras ambientais, como alternativa aos métodos já utilizados.

1.1.3 Métodos de determinação de pesticidas

Os métodos principais de determinação de pesticidas, descritos na literatura, são os cromatográficos, que englobam a Cromatografia Gasosa (CG) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). São métodos que apresentam alta sensibilidade e precisão, mas, que necessitam de uma etapa inicial de preparação das amostras, que demandam maior quantidade de reagentes, com consequente aumento do tempo e do custo final da análise (VAZ et al., 1996, SOUZA et al., 2003, GALLI et al., 2006).

Muitos estudos têm sido realizados nos últimos anos objetivando o desenvolvimento de metodologias de análise que sejam realizadas em menor tempo e com baixo custo e que sejam tão precisas, quanto as já existentes, como as cromatográficas. (GALLI et al., 2006).

Garrido et al. (2004) relatam em seu estudo que os pesticidas e os compostos formados no solo, através de processos de degradação, podem se espalhar no ambiente e provocar contaminação de água, solo e produtos agrícolas. Estas substâncias contaminantes, devido à presença de grupamentos eletroativos, podem ser detectadas por meio de técnicas eletroanalíticas.

Na literatura, são encontrados métodos alternativos eletroanalíticos de detecção de pesticidas que apresentam bons resultados (GUZSVÁNY et al., 2005; SIMÕES & VAZ, 2006; MANISANKAR et al., 2006; GALLI et al., 2006; LIMA et al., 2011).

As técnicas eletroanalíticas, representada principalmente pela voltametria, apresentam características como rapidez, facilidade no processo de execução do método e sensibilidade adequada, quando comparadas as técnicas já consagradas (GUZSVÁNY et al., 2005).

A voltametria permite o desenvolvimento de métodos simples de análise de espécies químicas presentes em amostras de materiais turvos e/ou com partículas sólidas dispersas, sem necessidade de tratamentos prévios complexos nas amostras, diminuindo custo e tempo requeridos para análise (LIMA et al., 2011, GARRIDO et al., 2004, SOUZA et al., 2004).

A aplicabilidade das técnicas eletroanalíticas para determinação e detecção de pesticidas, como a polarografia, voltametria e amperometria, pode ser confirmada por revisões disponíveis na literatura (VAZ et al., 1996, GARRIDO et al., 2004, GALLI et al., 2006).

Vaz et al. (1996) analisaram e determinaram o herbicida atrazina em águas naturais (rios, lagos, lençol freático) e solos através da polarografia. Estes autores também relataram 45 pesticidas descritos na literatura como eletroativos em mercúrio e que exibem grande potencial de serem detectados através de técnicas eletroanalíticas – polarografia de corrente direta, polarografia de pulso diferencial, voltametria adsortiva, voltametria cíclica, voltametria de varredura linear e voltametria de pulso diferencial.

Garrido et al. (2004) descrevem 56 pesticidas relatados na literatura que tiveram seu comportamento eletroquímico estudado através de eletrodos de mercúrio, e sua determinação realizada em diversas matrizes como, água, solo e produtos agrícolas. Eles ainda apontam 47 pesticidas em sua revisão que foram determinados voltametricamente com eletrodos sólidos.

Galli et al. (2006) relatam a determinação de pesticidas em alimentos e bebidas aplicando técnicas eletroanalíticas. Foram listados nessa revisão 37 pesticidas pertencentes à classe dos triazínicos, organofosforados, nitropesticidas, organoclorados, bipiridílios, carbamatos, piretróides e sulfoniluréias.

1.2 MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

Uma das mais importantes características dos métodos eletroanalíticos resulta da capacidade de estabelecer relações entre a concentração do analito e alguma propriedade elétrica da solução como, corrente ou potencial. Dessa forma, esses métodos podem ser utilizados em diversas áreas como, ambiental, farmacêutica e biológica, para quantificar espécies (SOUZA et al., 2003).

A voltametria é um método eletroanalítico que depende da medida da corrente em função do potencial aplicado em eletrodos, presentes em uma célula eletroquímica. O gráfico gerado é denominado voltamograma. Os eletrodos utilizados, preferencialmente,

devem ser pequenos e com áreas superficiais de alguns milímetros quadrados, para aumentar a polarização (SKOOG et al., 2010).

Normalmente, são utilizados três tipos de eletrodos nas células eletroquímicas: eletrodo de referência cujo potencial deve permanecer constante; eletrodo de trabalho, que sofre variação linear do seu potencial com o tempo em relação ao potencial do eletrodo de referência; e o contra-eletrodo (também chamado de eletrodo auxiliar), utilizado para conduzir eletricidade da fonte de sinal através da solução para o eletrodo de trabalho, geralmente é utilizado um fio de platina enrolado (SKOOG et al., 2010).

O método voltamétrico envolve variação sistemática de voltagem aplicada ao eletrodo de trabalho enquanto, a resposta de corrente é medida. A velocidade de oxidação ou redução do analito é limitada pela velocidade de transferência de massa do analito para a superfície do eletrodo, com consumo mínimo do analito. A função voltagem-tempo é denominada sinal de excitação, e os mais utilizados em voltametria são apresentados na Figura 1.3.

Na voltametria cíclica (VC), “a varredura de potencial é feita em uma direção, e em seguida, na outra, enquanto a corrente é medida”, caracterizando, assim, uma onda triangular. A varredura inicial pode ser negativa ou positiva, de acordo com as características da amostra. Normalmente, os ciclos são repetidos várias vezes e os potenciais onde ocorre reversão são denominados potenciais de inversão. Estes potenciais são escolhidos de tal forma que seja possível observar a oxidação ou redução, controlada por difusão, de uma ou mais espécies. Esta técnica é capaz de fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre processos eletroquímicos, em diferentes situações (SKOOG et al., 2010).

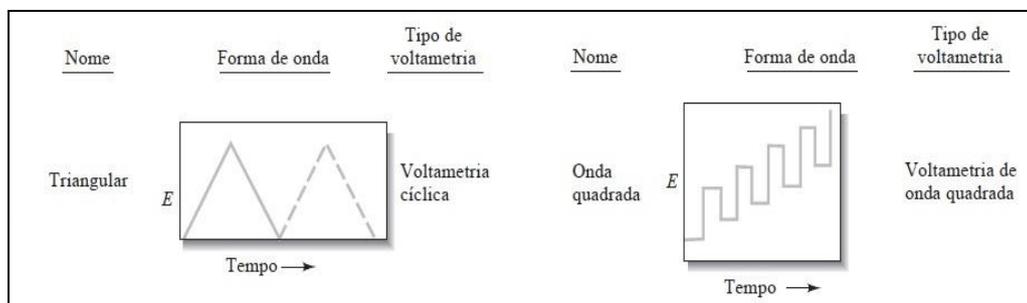


Figura 1.3. Sinais de excitação de tensão versus tempo empregados na voltametria (Fonte: adaptado de SKOOG et al.; 2010).

A voltametria de onda quadrada (VOQ) é uma técnica mais avançada, sendo que o sinal de excitação é obtido pela superposição da sequência de pulsos exibida na Figura 4b

sobre o sinal na forma de escada exposto na Figura 1.4a. A largura de cada degrau e o período dos pulsos (t) são idênticos (Figura 1.4). A diferença obtida entre as correntes catódica (i_1) e anódica (i_2) é utilizada para fornecer o voltamograma e a corrente de um pico registrado no voltamograma é proporcional à concentração do analito (SKOOG et al., 2010).

Vale ainda ressaltar as vantagens da VOQ em relação às demais técnicas voltamétricas como: ausência de interferência significativa da corrente capacitiva, pois, a medida de corrente acontece no final do degrau de potencial levando a uma melhor resolução dos dados analisados (SOUZA et al., 2004), obtenção de correntes de pico bem definidas em experimentos realizados com alta velocidade de varredura e baixo ruído devido às varreduras repetitivas realizadas. Sendo assim justificada sua escolha cada vez mais frequente para análise de pesticidas (SOUZA et al., 2003).

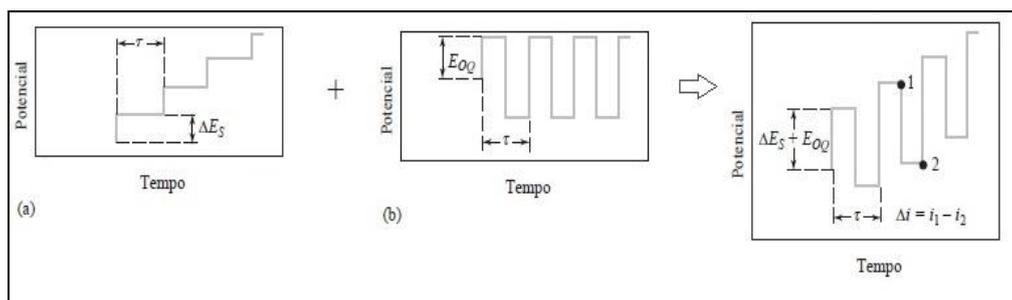


Figura 1.4. Sinal de excitação gerado em voltametria de onda quadrada. ΔE_S = altura de degrau, $2E_{OQ} = a =$ amplitude. (Fonte: Adaptado de SKOOG et al.; 2010).

1.3 MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS

As medidas espectroscópicas são baseadas na medida da quantidade de radiação produzida ou absorvida pelas moléculas ou átomos presentes na amostra de interesse. De acordo com a região do espectro eletromagnético envolvido nas medidas podemos classificar os métodos espectroscópicos como: raios γ ; raios x; ultravioleta (UV); visível (VIS); infravermelho (IV); micro-ondas e rádio frequência (RF) (SKOOG et al., 2010).

A espectrofotometria na faixa do infravermelho apresenta-se como uma poderosa ferramenta na identificação de compostos orgânicos e inorgânicos puros, pois é capaz de identificar diferentes ligações químicas entre átomos pelas deformações rotacionais e

vibacionais, as quais absorvem energia em determinada frequência de ressonância, de acordo com as características químicas dos átomos envolvidos (SKOOG *et al.*, 2010).

A espectroscopia no infravermelho tem sido usada devido à confiabilidade nos dados gerados em relação à caracterização, identificação e quantificação da estrutura da amostra analisada. Além disso, uma das suas características é permitir análises utilizando amostras em diferentes estados físicos - sólidos, líquidos e gasosos (SHAI, 2010).

A absorção óptica na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR – Fourier Transform by Infrared Spectroscopy) é um processo matemático pelo qual o interferograma é analisado em seus componentes de frequências com suas amplitudes correspondentes (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000).

Kostrzewa *et al.* (2009) identificaram e caracterizaram o herbicida 3-amino-1,2,4-triazol e seus dois isômeros isolados através da técnica FTIR. Cassela *et al.* (2000) desenvolveram um método de determinação dos pesticidas ziram e thiram em amostras sólidas utilizando análise por injeção em fluxo com detecção por FTIR, e o aplicaram em formulações comerciais e amostras de solo contaminadas.

1.4 SULFENTRAZONE

Sulfentrazone, 2',4'-dicloro-5'-(4-difluorometil-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1il)metanesulfonânida (Figura 1.5), pertence ao grupo das triazolinonas (ANVISA, 2013). É utilizado para o controle de plantas daninhas em pré-emergência em culturas de cana de açúcar, soja, citros e café. Seu mecanismo de ação é através da inibição da enzima responsável pela formação de clorofila, protoporfirinogênio oxidase (PROTOX), com consequente formação de um radical livre altamente reativo que provoca morte celular. (RODRIGUES & ALMEIDA, 2005).

Sua solubilidade em água é 490 mg L⁻¹, na temperatura de 25°C, apresenta densidade de 1,21 g L⁻¹ e pressão de vapor de 1,0x10⁻⁹ mmHg (RODRIGUES & ALMEIDA, 2005). Pertence, quando presente em formulação de herbicida, a classe IV caracterizando uma substância pouco tóxica. Comercialmente, é vendido na forma de suspensão e recebe os nomes Boral 500SC[®] e Solara 500[®] com concentração de 500 g L⁻¹, fabricados pela FMC Química do Brasil.

É um ácido fraco, que apresenta baixa dissociação em água, e possui constante de dissociação ácida (pK_a) igual a 6,56 a 20°C, determinada por espectrofotometria de absorção na região do UV (KRAMER, 1994). Por isso, quando presente em solos com pH abaixo de 6,56, o sulfentrazone encontra-se, predominantemente, na forma de moléculas neutras e em solos que possuem valores de pH acima de 6,56 encontra-se na forma de sua base conjugada, como ânions (MARTINEZ et al., 2008a).

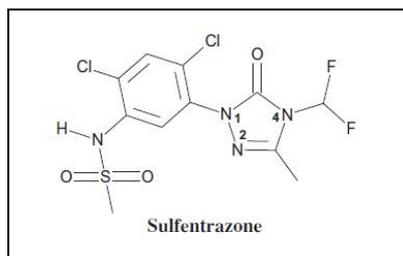


Figura 1.5. Fórmula estrutural do Sulfentrazone

Este herbicida, em solução aquosa, possui tempo de meia vida de 12 horas em pH = 5, sendo que este tempo é alterado para 1 hora, quando colocado na faixa de pH entre 7 e 9. As análises em solo revelam tempo de meia vida entre 98 – 161 dias, considerando que a ocorrência de hidrólise está relacionada às características do solo avaliado (SERAFINI, 2006).

Grey et al. (2000) caracterizaram a molécula de sulfentrazone em termos de densidade eletrônica através de técnicas gráficas tridimensionais (modelagem computacional) para caracterização da molécula quanto a padrões de carga relativas ou presença de regiões de carga positiva ou negativa. Os gráficos obtidos demonstraram potencial para adsorção aniônica e catiônica do sulfentrazone em solos por meio de forças atrativas de London van der Waals ou mais fracas. Usando titulações potenciométricas com bases confirmaram o comportamento de ácido fraco pela conversão da forma neutra ácida para a forma aniônica. Ainda foram utilizadas as técnicas de resina de troca iônica e eletroforese em gel para determinar, respectivamente, sorção e mobilidade do herbicida em solos.

1.4.1 Métodos para determinação do Sulfentrazone

Apesar do aumento da área de aplicação do sulfentrazone, principalmente em lavouras de cana de açúcar no estado de MS e no Brasil, ainda são descritos poucos

métodos para sua determinação. A maioria dos métodos utiliza técnicas cromatográficas e há relatado apenas um método em que foi utilizada a técnica eletroanalítica.

Ohmes e Mueller (1999) descrevem um método de determinação de sulfentrazone em solos utilizando cromatografia líquida com detector de UV no comprimento de onda de 220 nm. Neste método um tratamento prévio da amostra foi empregado que consiste na extração do sulfentrazone de amostras de solo utilizando metanol, seguido por um processo de filtração e separação dos componentes solúveis neste solvente através de cromatografia líquida utilizando uma coluna de C₁₈. O método apresentou um limite de detecção (LD) de 20 ng mL⁻¹ (5,2 x 10⁻⁸ mol L⁻¹). Apesar dos autores definirem o método como rápido, o procedimento de extração com metanol requer agitação a 180 rpm a 25°C por 16 horas.

Rao (2012) desenvolveu um método de determinação de resíduos de dois herbicidas da classe das anilidas, sulfentrazone e triafamone, em óleo de soja através da dispersão de matriz de fase sólida (MSPD) acoplado a cromatografia líquida de alta performance com detecção no UV em 260 nm. O LD obtido foi de 0,01 µg L⁻¹ (2,6 x 10⁻¹¹ mol L⁻¹) para sulfentrazone.

Chen (2003) desenvolveu um método mais rigoroso de hidrólise para separar o SFZ de seus metabólitos 3-hidroximetilsulfentrazone (HMS) e 3-ácido carboxílico sulfentrazone (SCA) conjugados e, assim, obter o 3-desmetilsulfentrazone (DMS). Além disso, foram utilizados detectores mais específicos que permitem diferenciar os resíduos de SFZ de seus metabólitos. Neste método foi utilizado um cromatógrafo a gás acoplado a um detector de condutividade eletrolítica (ELCD) ou detector específico de halogênio (XSD). O método foi aplicado em grãos crus e em partes processadas de culturas. Para as matrizes de feno e palha foram obtidos valores de LQ para sulfentrazone e seus metabólitos DMS e HMS de 0,05 mg kg⁻¹ e LD de 0,01 mg kg⁻¹. Para os grãos, o LQ obtido é 0,025 mg kg⁻¹ e LD 0,005 mg kg⁻¹.

Chen (2004) realizou testes de determinação do sulfentrazone e seus metabólitos, em água proveniente de amostras ambientais, utilizando o método de ELISA (Enzyme Linked Immuno Sorbent Assay). Os resultados obtidos foram validados através do emprego da técnica de cromatografia líquida acoplada a um espectrômetro de massa.

Lima et al. (2010) estudaram a detecção eletroquímica do sulfentrazone por técnicas voltamétricas empregando dois eletrodos de trabalho - eletrodo de carbono vítreo (CGE) e eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT/GCE). Sob condições otimizadas no estudo (Lima et al., 2010) com a

técnica de voltametria de pulso diferencial, o LD encontrado para o método proposto foi de $2,6 \times 10^{-6}$ e $17,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e o valor de limite de quantificação (LQ) foi de $8,8 \times 10^{-6}$ e $66,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando, respectivamente, os eletrodos MWCNT/GCE e GCE. O método desenvolvido não foi aplicado em amostras ambientais. Estes mesmos autores propõem em seu trabalho que o sulfentrazone sofre oxidação eletroquímica sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado conforme mecanismo mostrado na Figura 1.6.

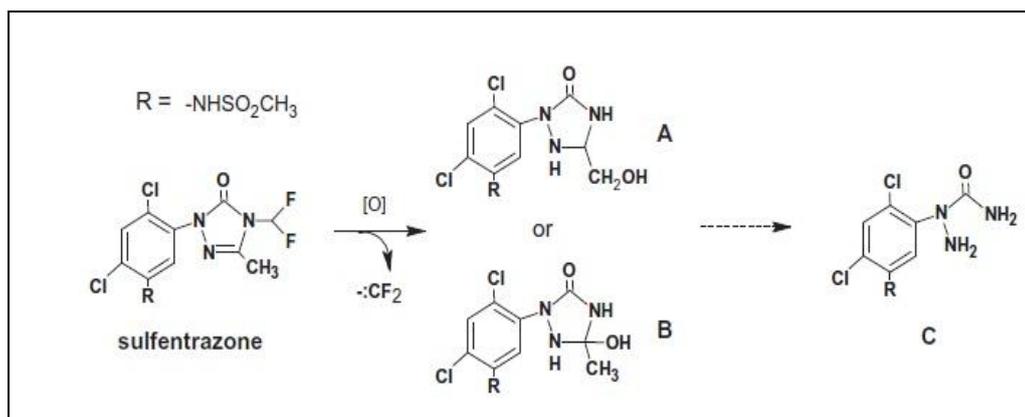


Figura 1.6. Possível rota de oxidação eletroquímica do sulfentrazone (Fonte: Lima et al., 2010).

1.4.2 Estudos de degradação do Sulfentrazone

Estudos de degradação do sulfentrazone indicam a formação dos metabólitos 3-desmetilsulfentrazone – DMS, 3-hidroximetilsulfentrazone – HMS (KIM, 1995; KRAMER, 1996; LOWE et al. 2009; EPA, 2011), 3-ácido carboxílico sulfentrazone – ACS (SHEVCHUK, 1996, Health Canada Pest Management Regulatory Agency, 2010) e desmetilsulfonilsulfentrazone – DMSS (KRAMER, 1994).

Este herbicida tem-se revelado persistente em solos brasileiros (MARTINEZ et al., 2008b) sendo que em estudos realizados por Brum et al. (2013) em dois tipos de solos encontrados no Mato Grosso do Sul, foi possível obter valores de meia-vida entre 34 a 116 dias, abaixo dos valores relatados por Serafini (2006) indicando um processo de degradação mais acentuado, decorrente das características dos solos avaliados.

Vaz et al. (2008) relatam que a maioria dos estudos eletroanalíticos existentes englobam a análise de substâncias formadas na superfície do eletrodo, através de reações eletroquímicas. No entanto, há poucas informações referentes à eletroatividade de produtos de degradação dos pesticidas decorrentes de processos químicos, fotoquímicos e biológicos

sendo que, em alguns casos, estes produtos podem ser ainda mais tóxicos e perigosos que o produto original.

No caso do pesticida sulfentrazone, há uma ausência de estudos sobre a eletroatividade de seus produtos de degradação (metabólitos). Sendo assim, o objetivo deste trabalho é estabelecer as condições experimentais e instrumentais para determinação voltamétrica deste pesticida e caracterizar por técnicas espectroscópicas seus produtos de oxidação eletroquímica e metabólitos formados em solução aquosa.

REFERÊNCIAS

- ASSAD, L., 2012. Agrotóxicos. Agricultura brasileira é a maior consumidora mundial; gasto em 2011 chegou a R\$14bilhões. **Revista da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência**, v.64, n.4, p.6-8.
- ANVISA, 2010. Seminário volta a discutir mercado de agrotóxicos em 2012. Disponível em <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/anvisa+portal/anvisa/sala+de+imprensa/menu++noticias+anos/2012+noticias/seminario+volta+a+discutir+mercado+de+agrototoxicos+em+2012>> . Acesso em 20 mai. 2013.
- ANVISA, 2013. Índice Monográfico do Sulfentrazone. Disponível em <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/0841cf0047459762a024f43fbc4c6735/s09.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em 19 mai. 2013.
- BAIRD, C., 2002. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre – RS: Bookman, 622p.
- BLANCO, F. M. G., VELINI, E. D., FILHO, A. B., 2010. Persistência do herbicida sulfentrazone em solo cultivado com cana-de-açúcar. **Bragantia**, v. 69, p. 71-75.
- BLANCO, F. M. G., 2003. Controle das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. In: REUNIÃO ITINERANTE DE FITOSSANIDADE DO INSTITUTO BIOLÓGICO, 9. Catanduva-SP. **Anais...** Catanduva - SP: Instituto Biológico, 2003p. 83-89.
- BRASIL, 2002. Decreto n.º 4.074, de 04 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei nº 7.802/89 (lei federal dos agrotóxicos). Brasília-DF, Diário Oficial da União de 08/01/2002. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm>. Acesso em 25 jan. 2013.
- BRASIL, 1996. Manual de vigilância da saúde de populações expostas a agrotóxicos. Brasília - DF. Disponível em <<http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/livro2.pdf>>. Acesso em 11 mar. 2013.
- BRUM, C. S.; FRANCO, A. A.; SCORZA JUNIOR, R. P., 2013. Degradação do herbicida sulfentrazone em dois solos de Mato Grosso do Sul. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 5, p. 558-564.
- CABRAL, M. F.; SOUZA, D.; ALVES, C. R.; MACHADO, S. A. S., 2003. Estudo do comportamento eletroquímico do herbicida ametrina utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada. **Eclética química**, São Paulo-SP, v.28, n.3, p. 41-47.
- CARNEIRO, F. F.; PIGNATI, W.; RIGOTTO, R. M.; AUGUSTO, L. G. S.; RIZOLLO, A.; MULLER, N. M.; ALEXANDRE, V. P.; FRIEDRICH, K.; MELLO, M. S. C., 2012. **Dossiê ABRASCO – Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Rio de Janeiro - RJ: Associação Brasileira de Saúde Coletiva (ABRASCO). 1ª Parte. 98p. Disponível em <<http://www.abrasco.org.br/UserFiles/File/ABRASCODIVULGA/2012/DossieAGT.pdf>>. Acesso em 15 jan. 2013.
- CASSELLA, A. R.; CASSELLA, R. J.; GARRIGUES, S.; SANTELLI, R. E.; CAMPOS, R. C.; DE LA GUARDIA, M., 2000. Flow injection-FTIR determination of dithiocarbamate pesticides. **Analyst**, v.125, p. 1829-1833.
- CHEN, A., 2003. Sulfentrazone. In: LEE, P. W. Handbook of Residue Analytical Methods for Agrochemicals. Inglaterra: Wiley, v.1 e 2, p. 564-577

CHEN, A. W., 2004. ELISA and liquid chromatography/mass spectrometry/mass spectrometry methods for sulfentrazone and its acid metabolite in groundwater samples. In: CLARCK, J. M.; OHKAWA, H. **New discoveries in agrochemicals** v. 892, p. 295-303.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Editora Interciência Ltda, Rio de Janeiro – RJ, 2000.

EPA - Environmental Protection Agency, 2011. Federal Register, Rules and Regulations, v. 76, n. 22, p. 5704 – 5711. Disponível em < <http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2011-02-02/pdf/2011-2275.pdf>>. Acesso em 10 jun. 2013.

EPA - Environmental Protection Agency, 2013. **About pesticides**. Disponível em < <http://www.epa.gov/pesticides/about/index.htm>>. Acesso em 10 jun. 2013.

FERREIRA, F. A.; SILVA, A. A.; GALON, L.; CONCENÇO, G.; FERREIRA, E. A., 2008. Resistência de plantas daninhas a herbicidas. In: ZAMBOLIM, L.; PIKANÇO, M. C.; SILVA, A. A.; FERREIRA, L. R.; FERREIRA, F.A.; JESUS JUNIOR, W.C. **Produtos Fitossanitários** (fungicidas, inseticidas, acaricidas e herbicidas). Viçosa – MG: UFV, p. 349-383.

FERREIRA, C. R. R. P. T.; VEGRO, C. L. R.; CAMARGO, M. L. B., 2011. **Defensivos Agrícolas: desempenho recorde em 2010 e expectativas de aumento nas vendas em 2011**. São Paulo-SP: Instituto de Economia Agrícola (IEA). Disponível em < <http://www.iea.sp.gov.br/out/LerTexto.php?codTexto=12192>>. Acesso em 22 jan. 2013

FLORES, A. V.; RIBEIRO, J. N.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, E. L. R., 2004. Organoclorados: um problema de saúde pública. **Ambiente & Sociedade**, Campinas-SP, v.7, n.2, p. 111-124.

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

GARRIDO, E. M., DELERUE-MATOS, C.; LIMA, J. L. F. C.; BRETT, A. M. O., 2004. Electrochemical Methods in Pesticides Control. **Analytical Letters**, v. 37, n. 9, p. 1755–1791.

GREY, T. L.; WALKER, R. H.; WEHTJE, G. R.; ADAMS JR, J.; DAYAN, F. E.; WEETE, J. D.; HANCOCK, H. G.; KWON, O., 2000. Behavior of Sulfentrazone in ionic exchange resins, electrophoresis gel and cation saturated soils. **Weed Science**, v. 48, p. 239-247.

GUZSVANY, V. J.; FERENC, F. G.; BJELICA, L. J.; OKRESZ, S. N., 2005. Voltammetric determination of imidacloprid and thiamethoxam. **Journal of the Serbian Chemical Society**, Serbia, v. 70, n. 5, p. 735-743.

HEALTH CANADA PEST MANAGEMENT REGULATORY AGENCY, 2010. **Evaluation Report**, p. 1-144. Disponível em < http://publications.gc.ca/collections/collection_2010/arla-pmra/H113-26-2010-8-eng.pdf?>. Acesso em 14 jun. 2013.

HOLLAND, P. T., 1996. Glossary of terms relating to pesticides. **Pure and Applied Chemistry**, Inglaterra, v.68, p.1167–1193.

KIM, I. Y., 1995. **Analytical Methodology for Determination of Sulfentrazone and its Metabolites in/on Winter Wheat**. FMC Corporation – Agricultural Chemical Group.

Disponível em <http://www.epa.gov/pesticides/methods/rammethods/1995_076M.pdf>. Acesso em 20 mai. 2013.

KOSTRZEWA, M. P.; BRONISZ, R.; WIERZEJEWSKA, M.; 2009. Theoretical and matrix isolation FTIR studies of 3-amino-1,2,4-triazole and its isomers. **Chemical Physics Letters**, v. 473, p. 238–246.

KRAMER, G. F., 1994. **Memorandum**. Office of Prevention , Pesticides and Toxic Substances. Washington, DC: Environmental Protection Agency (EPA). Disponível em <http://www.epa.gov/pesticides/chem_search/cleared_reviews/csr_PC-129081_25-Apr-94.pdf >. Acesso em 13 jan. 2014

KRAMER, G. F., 1996. **Memorandum**. Office of Prevention , Pesticides and Toxic Substances. Washington, DC: Environmental Protection Agency (EPA). Disponível em <http://www.epa.gov/pesticides/chem_search/cleared_reviews/csr_PC-129081_14-Jun-96_064.pdf>. Acesso em 10 jun. 2013.

LIMA, A. C. A; MELO, A. M. S.; PIRES, E. V.; FERREIRA, R. C. S.; SANT'ANA, A. E. G.; GOULART, M. O.F.; ABREU, F. C., 2010. Electroanalytical studies of sulfentrazone in protic medium, its degradation by the electro-Fenton process, and toxicity assessment using ss- DNA. **Chemosphere**, v.81, p.884-889.

LIMA, F. DE; GOZZI, F.; FIORUCCI, A.R.; CARDOSO, C.A.L.; ARRUDA, G.J.; FERREIRA, V.S., 2011. Determination of linuron in water and vegetable samples using stripping voltammetry with a carbon paste electrode. **Talanta**, v. 83, p. 1763-1764.

LOWE, K.; AUSTIN, L.; MITKUS, R.; WASSEL, W. D.; 2009. **Memorandum**. Office of Prevention , Pesticides and Toxic Substances. Washington, DC: Environmental Protection Agency (EPA). Disponível em <http://www.epa.gov/pesticides/chem_search/hhbp/R168772.pdf> . Acesso em 20 mai. 2013.

MANISANKAR, P.; SELVANATHAN, G.; VEDHI, C., 2006. Determination of pesticides using Heteropolyacid montmorillonite clay-modified electrode with surfactant. **Talanta**, v. 68, p. 686-692.

MARTINEZ, C. O.; SILVA , C. M. M. S.; FAY, E. F.; ABAKERLI, R. B.; MAIA, A. H. N.; DURRANT, L. R., 2008a. The effects of moisture and temperature on the degradation of sulfentrazone. **Geoderma**, n.47, p. 56-62.

MARTINEZ, C. A.; SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F.; MAIA, A. H. N.; ABAKERLI, R. B.; DURRANT, L. R., 2008b. Degradation of the herbicide sulfentrazone in a Brazilian Typic Hapludox soil. **Soil Biology & Biochemistry**, v.40, p. 879-886.

MENNE, H., 2010. **Classification of Herbicides According to Site of Action**. Frankfurt: Herbicide Resistance Action Committee (HRAC). Disponível em <<http://www.hracglobal.com/Publications/ClassificationofHerbicideSiteofAction.aspx>>. Acesso em 20 mai. 2013.

OHMES, G. A.; MUELLER, T. C.; 1999. Liquid Chromatographic Determination of Sulfentrazone in Soil. **Journal of AOAC International**, v.82, p. 1214-1216.

PORTO, S. I.; OLIVEIRA NETO, A. A.; SOUSA, F. O. B., 2012. **Acompanhamento da safra brasileira: cana-de-açúcar, terceiro levantamento, dezembro/2012**. Brasília – DF: Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), 5p.

RATHORE, H. S.; 2010. Methods of and Problems in Analyzing Pesticide Residues in the Environment. In: NOLLET, L. M. L.; RATHORE, H. S. **Handbook of pesticides: Methods of Pesticide Residues Analysis**. Florida-EUA: CRC Press, p. 7-46.

RAO, T. N.; 2012. Determination of anilide herbicide residues in soybean oil samples by matrix Solid-phase dispersion and liquid chromatography with ultravioleta detection. **International journal of advanced scientific and technical research**, v. 5, n. 2, p. 50 - 55.

RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C.; POLESE, L.; NAVICKIENE, S.; OLIVEIRA, L. C. de., 2008. Pesticidas: uso e risco para o meio ambiente. **Holos Environment**, v.8, n.1, p.53-70.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S., 2005. **Guia de herbicidas**, 5. ed. Londrina-PR, p.484-490.

SERAFINI, M. P. **Division of Solid and Hazardous Materials**. New York – USA: New York State Department of Environmental Conservation, 2006. 3- 4 p. Disponível em< http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/herb-growthreg/sethoxydim-vernolate/sulfentrazone/EH_1416_Wdrawl.pdf >. Acesso em 20 jan. 2013.

SHAI, Y., 2010. ATR-FTIR studies in pore forming and membrane induced fusion peptides. **Biochimica et Biophysica Acta**, v.4c, p. 1-8.

SHEVCHUK, N. A., 1996. Analytical Methodology for the Determination of Sulfentrazone, 3- Desmetil Sulfentrazone, and 3- Hidroximetil Sulfentrazone in/on various matrices. **FMC Corporation**, p. 39-75.

SIMÕES, F. R., VAZ, C. M. P.. **Determinação eletroanalítica do pesticida paration metílico em eletrodo de carbono vítreo**. São Carlos-SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2006. 1- 14p.(Documento 26)

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R., 2010. **Fundamentos de química analítica**.8.ed. São Paulo – SP: Cengage Learning, p. 627 -666.

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

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., 2004. Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 790-797.

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M., 2009. **Química Ambiental**, 2. ed. São Paulo-SP: Pearson Prentice Hall, p.267-282.

TAKAHASHI, E.N., 2007. Efeito de subdoses dos herbicidas clomazone e sulfentrazone em clones de *E.grandis* x *E. urophylla*. 53p. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Produção Vegetal) - Universidade estadual paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Campus de Jaboticabal, Jaboticabal-SP, 2007.

VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S.; MACHADO, S. A. S.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A., 1996. **Análise de pesticidas por técnicas eletroanalíticas**. São Carlos-SP: Embrapa, 1996, p. 1-12, n.7 (Comunicado técnico).

VAZ, C. M. P.; SILVA JR., P. R. V.; PRADO, I.; CASTANHO, G. M.; SIMÕES, F. R.; MACHADO, S. A. S.; 2008. Electrochemical behavior of parent and photodegradation products of some selected pesticides. *Química Nova*, v. 31, n. 6, p. 1310-1314.

CAPÍTULO 2 – CARACTERIZAÇÃO DE SULFENTRAZONE POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO MÉDIO E TÉCNICAS ELETRONÁLÍTICAS. APLICAÇÃO PARA COMPROVAÇÃO DE EFICIÊNCIA DE PROCEDIMENTO DE PURIFICAÇÃO DO SULFENTRAZONE DE FORMULAÇÃO COMERCIAL.

2.1 INTRODUÇÃO

As ariltriazolinonas pertencem a uma classe de compostos que despertam interesse devido às características únicas que lhe conferem propriedades biológicas, como agentes reguladores da pressão arterial, e propriedades herbicidas, sendo considerada uma das classes mais importantes de herbicidas que agem inibindo a enzima protox (WU et al. 2010).

A descoberta do sulfentrazone (SFZ), que pertence a classes das triazolinonas (ANVISA, 2014), desencadeou a sua ampla utilização no mundo como herbicida pré-emergente, em culturas de soja e cana de açúcar, garantindo bons resultados no controle de ervas daninhas e gramíneas (CHEN, 2003; BLANCO et al. 2010; MONQUERO et al., 2010; YANG et al., 2013).

O uso difundido dos herbicidas para melhorar a produtividade agrícola (GOMEZ-ARROYO et al., 2011) e os processos de degradação com formação de novos compostos, que podem contaminar água, solos e produtos agrícolas (GARRIDO et al., 2004), requerem técnicas capazes de identificar e caracterizar os produtos formados. Neste contexto, os métodos de análise óptica representados pela espectroscopia de infravermelho próximo, incluindo FTIR, têm se tornado populares devido a sua natureza não destrutiva e útil na determinação de pesticidas (ARMENTA et al., 2007). Apesar de conhecida a relação estrutura-atividade como herbicida das feniltriazolinonas com substituintes nas posições 2,4,5 do grupo fenil (WU et al., 2010), a literatura ainda não descreve a caracterização por técnicas espectroscópicas, especificamente FTIR, para os grupos funcionais presentes no herbicida SFZ.

A obtenção de um SFZ mais puro obtido a partir da formulação comercial é de suma importância visto que o padrão analítico é dispendioso sendo que alguns trabalhos descritos na literatura relacionados à sorção e dessorção ou degradação de SFZ em solos brasileiros utilizaram-se de reagentes de grau técnico (PASSOS et al., 2013; MARTINEZ

et al.,2008) provavelmente devido ao elevado custo do padrão analítico de SFZ. A opção por utilizar formulações comerciais de herbicidas contendo SFZ também deve ser evitada nas etapas de qualquer estudo das propriedades físico-químicas do SFZ, pois os componentes inertes presentes (propilenoglicol, oxirano, éster butílico e tolueno) são capazes de modificar a atividade dos produtos (QUEIROZ et al., 2008; FMC, 2013) causando interferência na resposta ou sinal do método ou técnica adotados. Neste trabalho, descreve-se um procedimento de extração do SFZ de uma formulação comercial de herbicida e sua purificação. Para avaliar se o procedimento de extração e purificação apresentou eficácia, foram utilizadas a técnica de FTIR, para auxiliar na análise qualitativa do material proveniente do procedimento de extração do SFZ, e a técnica eletroanalítica da potenciometria para a determinação do teor de SFZ no material purificado, explorando as propriedades de ácido fraco deste herbicida. (KRAMER, 1994).

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1 Materiais e reagentes

O padrão analítico de Sulfentrazone foi obtido da Chemservice, com pureza de 99,5% (m/m) e a formulação comercial utilizada foi Boral 500SC[®] da FMC Química do Brasil.

A solução de calibração do condutivímetro (1413 μ S/cm) utilizada foi One Shot Traceable Conductivity Standard, da Control Company. As soluções usadas como titulantes nas titulações potenciométrica e condutométrica foram soluções de NaOH (1,060 mol L⁻¹ e 0,01045 mol L⁻¹) padronizadas com padrão primário de biftalato de potássio (VETEC[®], 99,5%(m/m)) por titulações potenciométricas com eletrodo de vidro.

2.2.2 Equipamentos

Foi utilizado o medidor de pH da marca TECNAL, modelo TEC 3MP, para realização das titulações potenciométricas. As titulações de neutralização do SFZ presente em amostras do purificado foram realizadas com medidor de pH e com condutivímetro da marca DIGIMED, modelo DM 31. A obtenção dos espectros de FTIR foi realizada no

equipamento da marca THERMO NICOLET, Nexus 670 FTIR ESP, com fotoacústica e resolução de 16 cm^{-1} e 128 scans.

2.2.3 Procedimento experimental

2.2.3.1 Determinação da concentração de SFZ em formulação por titulação potenciométrica

Esta etapa foi realizada para determinação da concentração do sulfentrazone presente na formulação comercial Boral 500SC[®]. Uma alíquota de 10,0 mL da formulação foi diluída em balão volumétrico de 250,0 mL com água destilada e deionizada.

Alíquotas de 50,0 mL da solução diluída foram tituladas com solução padrão de NaOH $0,9553\text{ mol L}^{-1}$ sob agitação. A concentração de sulfentrazone foi determinada por tratamento das curvas de pH versus volume sendo os volumes de equivalência determinados pelo método de primeira derivada. Este método possui um máximo no ponto de inflexão da curva de titulação e parte de valores próximos a zero antes do ponto final até atingir máximo no ponto final, voltando a quase zero após o ponto final (Pereira et al., 2011).

2.2.3.2 Otimização do procedimento de extração e purificação de SFZ a partir da formulação comercial

Um fluxograma (Figura 2.1) é apresentado para uma melhor descrição do processo de purificação quanto as etapas de extração e purificação do SFZ a partir do Boral 500SC[®]. Após a mistura, contendo formulação comercial e água destilada, ser submetida a aquecimento por uma hora com temperatura controlada de 60°C e resfriado até alcançar a temperatura ambiente, ocorre uma separação de fases com formação de sobrenadante, contendo as substâncias inertes solúveis em água, e o precipitado, que contém o SFZ. Este precipitado foi filtrado em um funil de placa sinterizada acoplado a uma tromba a vácuo, levado para uma estufa a vácuo com temperatura de 60°C , por 48 horas, para eliminar a água residual. O produto obtido foi chamado de SFZ purificado e armazenado em um dessecador.

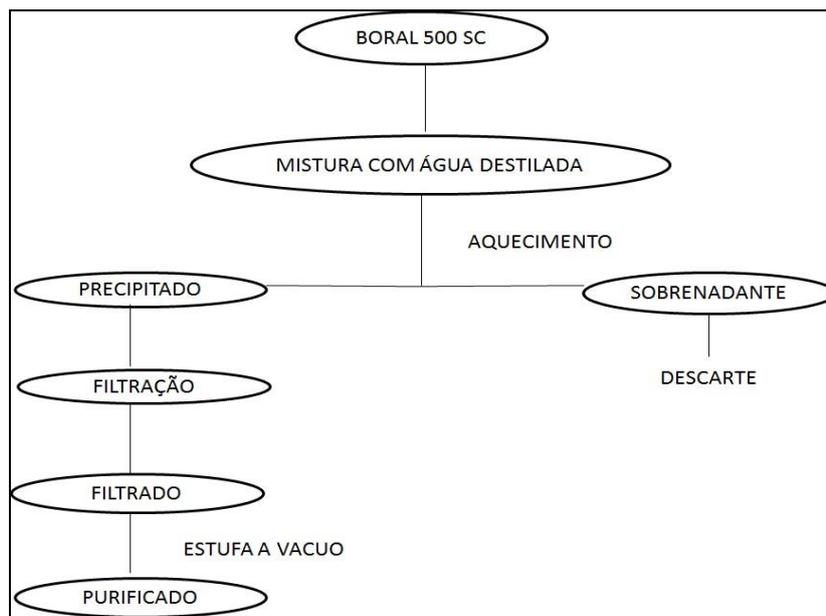


Figura 2.1 Fluxograma do processo de purificação e obtenção do purificado a partir da formulação comercial

2.2.3.3 Caracterização do material purificado

Para determinação do teor de SFZ foram realizadas titulações condutométricas e potenciométricas utilizando massas do purificado diluídas em solução de etanol P.A. e água destilada. Este material também foi submetido a análise espectroscópica por meio de FTIR.

Inicialmente, foi utilizada a titulação condutométrica para essa determinação. Uma primeira amostra de 1,0089g de purificado foi diluída em etanol P.A. e submetida a titulação condutométrica utilizando solução padrão de NaOH ($1,060 \text{ mol L}^{-1}$) como titulante, usado em incrementos de volume de 0,25 mL até o volume final de 5,00 mL.

Como os resultados não foram adequados, foram realizadas outras quatro titulações condutométricas utilizando massas de 1,022 g, 1,004 g, 1,002 g e 1,004 g de SFZ purificado diluído em 50,0 mL de etanol e 10,0 mL de água destilada.

Visto que através da titulação condutométrica não foi possível determinar o teor de SFZ presente no purificado, optou-se por utilizar a titulação potenciométrica com eletrodo de vidro. Foram utilizadas massas menores do purificado (0,0500g), diluídas em 25,0 mL de água destilada e 25,0 mL de etanol P.A., para minimizar o problema de dissolução. O titulante NaOH ($0,0100 \text{ mol L}^{-1}$) foi adicionado em incrementos de 1,00 ml

até adicionar o volume total de 25,00 mL. As análises foram realizadas através do programa Curtipot versão 3.6.1 para MS-EXCEL.

A análise espectroscópica do sulfentrazone foi realizada com pequenas amostras do padrão analítico e do purificado, que antes do procedimento foram levados a estufa à vácuo por uma hora em temperatura de 60°C para eliminar resíduos de água.

Para a realização da análise espectroscópica, as amostras foram colocadas em pequenos discos de metal e inseridas no equipamento.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Titulação potenciométrica para determinação da concentração de sulfentrazone na formulação

Esta etapa complementar utilizou-se de titulação potenciométrica com eletrodo de vidro para determinação da concentração de SFZ na formulação comercial de herbicida Boral. Foi realizada a titulação de amostra da formulação comercial diluída em água destilada com solução de hidróxido de sódio padronizado 1,060 mol L⁻¹. Este processo foi repetido com seis réplicas e a média das concentrações obtidas foi de 494,3 g L⁻¹ com DPR igual a 1,18 %. O valor obtido está bem próximo do rotulado pela fabricante do Boral 500SC[®] (500 g L⁻¹).

Através da análise da curva de titulação (Figura 2.2) é possível observar que ao início da titulação ocorre uma variação brusca do valor de pH quando adicionado pequeno volume de NaOH. Uma justificativa para esta constatação é a existência de forma catiônica, prevista em estudos de modelagem computacional (Grey et al., 2000), em equilíbrio com espécie predominante neutra do SFZ. Essa forma catiônica corresponde a forma protonada do SFZ, ou seja, indicando caráter básico do SFZ e formação de seu ácido conjugado. Grey et al. (2000) discutem a possível existência de espécie neutra com íon polar (zwitterion).

2.3.1 Processo de purificação

Para avaliar a eficiência do processo de purificação objetivou-se determinar o teor de SFZ presente no purificado por titulações ácido-base (de neutralização). Inicialmente, foi utilizada a titulação condutométrica para essa determinação, pois permite a realização

da mesma em meio de solventes não aquosos (BRAND et al., 1979). Uma primeira amostra de purificado de 1,0089 g foi dissolvida em etanol P.A. e submetida a titulação condutométrica utilizando solução padrão de NaOH ($1,060 \text{ mol L}^{-1}$) como titulante (Figura 2.3). O teor de SFZ obtido foi 85,80%. Apesar do resultado obtido, foi difícil definir uma região linear antes do ponto de inflexão que dificulta a determinação do volume de equivalência com exatidão. Além disso, houve uma alteração na linearidade da reação logo no início da titulação (ramo da reação) que suspeitou-se tratar de uma reação de neutralização de algum contaminante do solvente ou uma dificuldade de solubilização do SFZ em etanol.

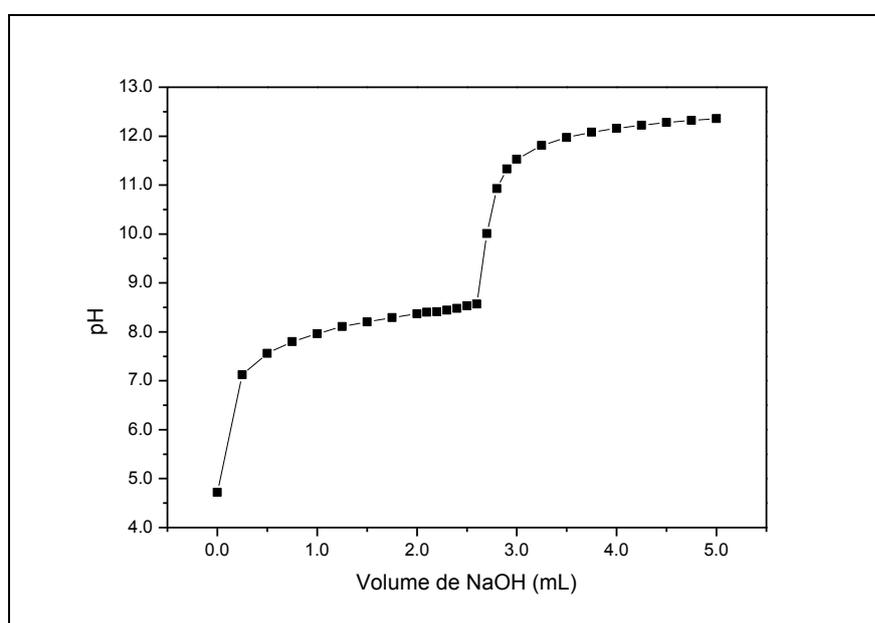


Figura 2.2. Curva da titulação de uma alíquota de 50,00 mL da solução diluída da formulação comercial de SFZ com solução padrão de NaOH $1,060 \text{ mol L}^{-1}$. Uma alíquota de 10,00 mL da formulação comercial (Boral 500SC[®]) foi diluída com água destilada e deionizada em um balão volumétrico de 250,0 mL.

Devido aos problemas apresentados, foram realizadas titulações com massa do material purificado da mesma ordem da titulação anterior (1,0004 – 1,0047 g), porém com dissolução em mistura etanol/água (50,0 mL de etanol e 10,0 mL de água destilada). Os teores de SFZ obtidos ficaram em 102,2% e DPR de 1,2%, tornando incoerentes os resultados obtidos pela metodologia. Apesar do teor determinado não ser confiável, a curva de titulação apresentada na Figura 2.4 confirma o comportamento ácido fraco do SFZ. A intersecção das duas retas crescentes, para localização do ponto final da titulação, forma um ângulo obtuso. Este tipo de ângulo dificulta a obtenção do volume de equivalência e consequentemente pode ter contribuído para a baixa repetibilidade do método. (OHLWEILER, O. A., 1981).

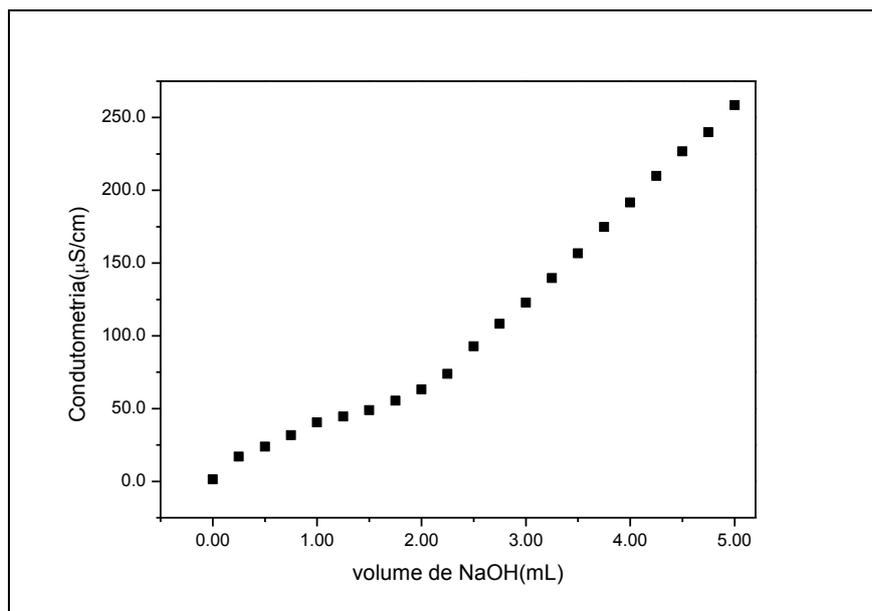


Figura 2.3. Curva da titulação de uma massa de 1,0089g de SFZ purificado diluído em etanol P.A. Uma solução padrão de NaOH ($1,060 \text{ mol L}^{-1}$) foi utilizada como titulante e adicionada em incrementos de 0,25mL.

Visto que através da titulação condutométrica não foi possível determinar o teor de SFZ presente no purificado, optou-se por utilizar a titulação potenciométrica com eletrodo de vidro. Para este tipo de titulação, foram utilizadas massas menores do purificado diluídas em água destilada e etanol P.A. para minimizar o problema de dissolução.

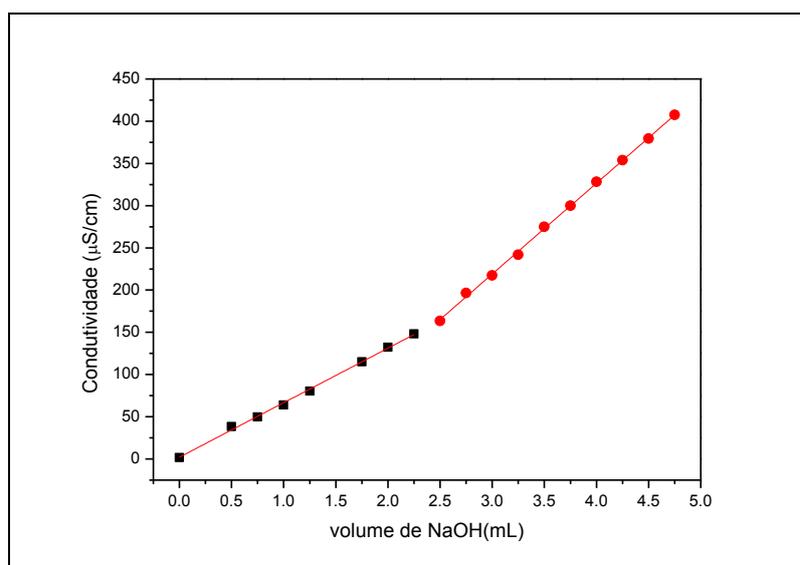


Figura 2.4. Curva da titulação de uma massa de 1,0047g de SFZ purificado diluído em etanol P.A. e água destilada. Uma solução padrão de NaOH ($1,060 \text{ mol L}^{-1}$) foi utilizada como titulante e adicionada em incrementos de 0,25mL.

A análise da Figura 2.5 permite observar a curva de titulação característica de um ácido monoprótico, como o SFZ, visto que a sigmoide formada possui apenas um ponto de inflexão (SKOOG et al., 2010). O tratamento dos dados foi realizado com o programa CurTiPot e a média de teor de SFZ obtida foi 92,7% (m/m) com DPR igual a 1,8%, confirmando que o processo de purificação proposto apresentou uma boa eficiência.

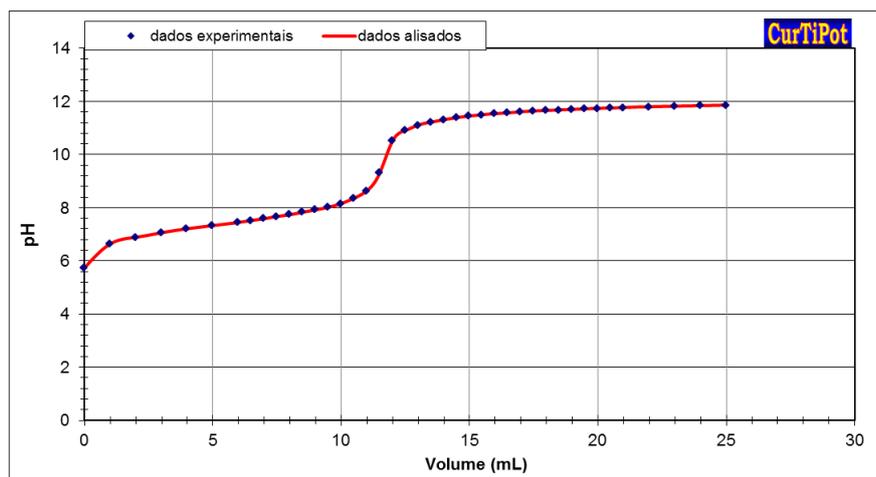


Figura 2.5. Curva de titulação potenciométrica de uma massa de SFZ purificado diluído em etanol P.A e água destilada e titulado com solução padrão de NaOH ($1,060 \text{ mol L}^{-1}$).

2.3.2 Análise dos espectros de SFZ através de FTIR

A análise dos espectros obtidos no comprimento de onda do infravermelho, através da técnica de FTIR, possibilitou a identificação dos grupos funcionais presentes nas amostras de SFZ padrão analítico e SFZ purificado. A comparação dos espectros obtidos permitiu identificar se, mesmo após procedimento de purificação, ainda seriam encontrados componentes inertes da formulação comercial.

A Figura 2.6 apresenta os grupos funcionais presentes no SFZ, sendo o grupo triazol representado pelo círculo vermelho e o grupamento sulfonamida pelo círculo azul.

Os espectros de comparação obtidos estão representados na Figura 2.7. É possível observar que em muitas regiões do espectro há sobreposição das bandas presentes no padrão analítico e no purificado de SFZ, com variação apenas do nível energético. Esta constatação endossa os resultados positivos obtidos nas análises feitas, através das técnicas eletroanalítica, na avaliação do processo de purificação.

O gráfico de subtração da Figura 2.8 é uma análise auxiliar que demonstra as diferenças espectrais quando comparadas duas amostras ou mais e estas não apresentam diferenças perceptíveis no espectro de FTIR. É possível observar que na região de 3000

cm^{-1} há um pico mais largo que pode ser decorrente de moléculas de água que ainda permanecem no purificado, apesar de ter sido submetido aos processos de filtração e secagem em estufa a vácuo. Esta constatação sugere que a temperatura e o tempo de secagem ainda precisam ser mais bem investigados

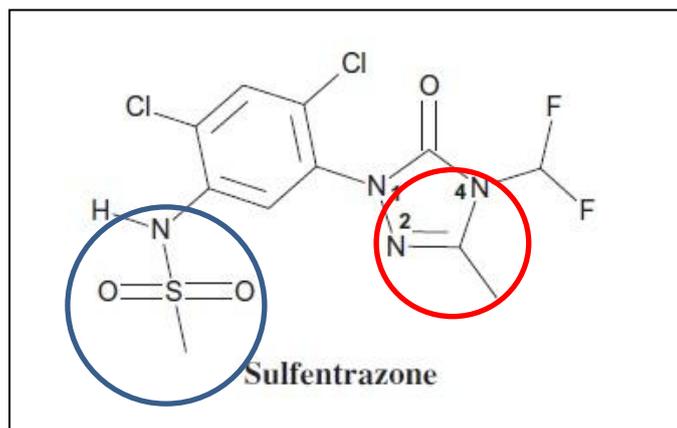


Figura 2.6. Fórmula estrutural do sulfentrazone com seus grupos funcionais, triazol e sulfonamidas, destacados em vermelho e azul, respectivamente.

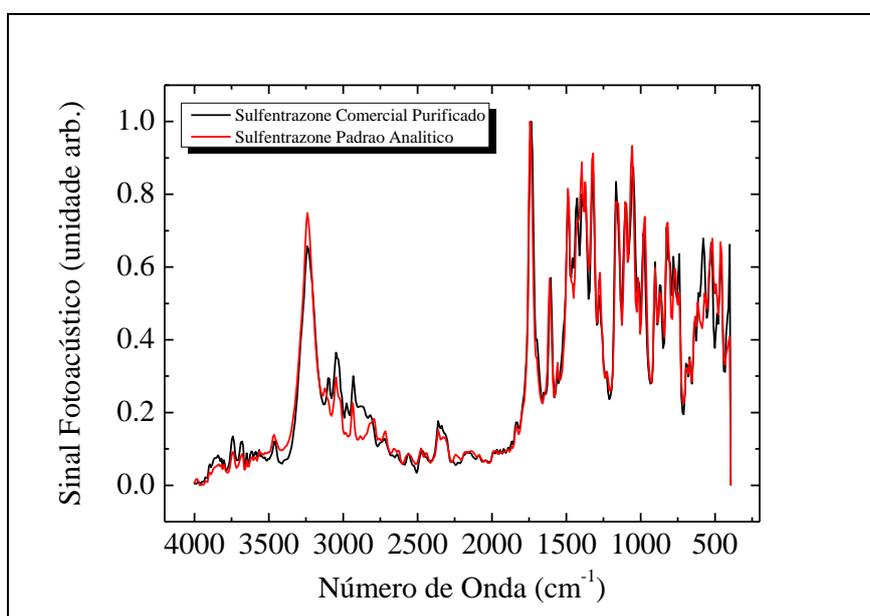


Figura 2.7. Espectro de FTIR obtido através da comparação das amostras de padrão de SFZ e purificado do SFZ.

Dessa forma, a análise da Figura 2.7 e a tabela 2.1 indicam que o processo de purificação proposto foi bem sucedido, pois os componentes inertes presentes na formulação comercial foram extraídos visto que não foram detectadas bandas de possíveis

contaminantes presentes como materiais inertes da formulação nos espectros de IV da amostra de SFZ purificado.

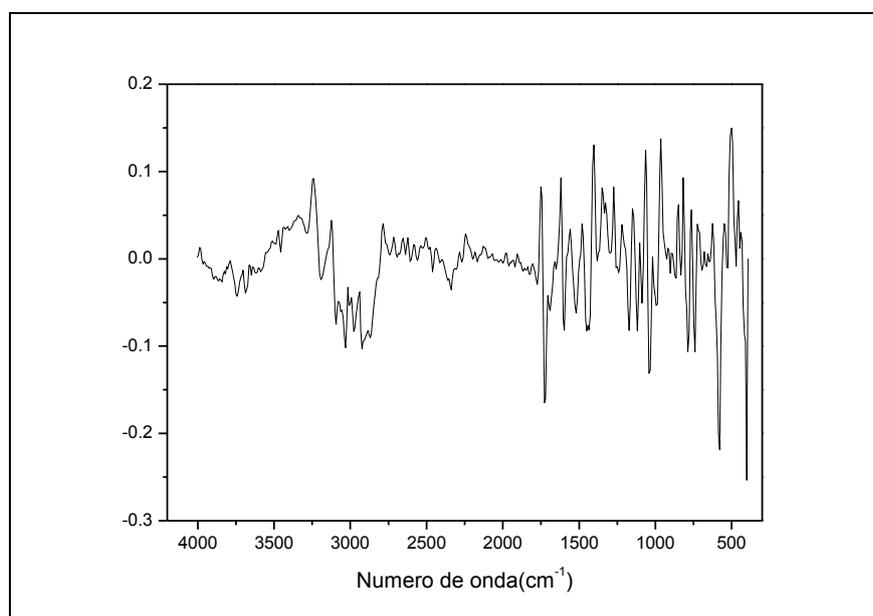


Figura 2.8. Gráfico de subtração.

Tabela 2.1: Atribuição dos modos de vibração aos grupos funcionais para os espectros de FTIR do padrão de Sulfentrazone e do primeiro purificado de SFZ.

Atribuições	Dados experimentais (cm ⁻¹)		Dados da literatura (cm ⁻¹)	Referências
	Padrão	Purificado		
vCH (triazol)	3239 3123	3238 3097	3250 3118	PAGACZ-KOSTRZEWA et al. (2009); SMITH (1999); SAROJINI et al. (2013)
δNH do HN-SO₂	3241 1461	3234 1457	3241 (3242) 1470 / 1460	OZBEK et al., 2012.
vCN (triazol)	1558 1612	1557 1606	1585 1612	PAGACZ-KOSTRZEWA et al., 2009; AL-MAJIDI, 2012.
O=S=O (sulfonamida)	1319/1164 1321	1320/1165 1320	1318/1165-1135 1338	OZBEK et al. (2012); SMITH (1999); SAROJINI et al. (2013)
CH₂ do fenil	1224 / 1259 / 1274 1373 / 1396	1228 / 1259 / 1273/ 1376 / 1392	1227 / 1268 / 1374 / 1393	EL-ZEMITY et al., 2006.
N-H	1108 / 1149 3458/3240	1110 / 1149 3463/3237	1122 / 1142 / 1143 ~3400	EL-ZEMITY et al. (2006); SMITH (1999); AL-MAJIDI, 2012.
H do triazol	1058/1149/1168	1045 /1051/1149 1166	1045 /1142 1170	EL-ZEMITY et al., 2006.
vNN (anel) + δNH₂	1060	1055	1062 / 1068	PAGACZ-KOSTRZEWA et al., 2009.
vC=C (aromáticos)	1612/ 1489	1605/1489	1600-1650/1450 – 1500 1620-1400	SILVERSTEIN (1979); SMITH (1999)
C=O	1743/1611	1735/1605	1800-1600	SMITH (1999)

2.4 CONCLUSÕES

Este trabalho descreve com sucesso os resultados obtidos do processo de purificação proposto para o SFZ, a partir da formulação comercial. As técnicas eletroanalíticas utilizadas foram úteis na determinação do teor de SFZ presente no purificado, que teve valor médio de 92,7%. É provável que esse valor seja elevado com estudos futuros de investigação da temperatura e do tempo de secagem do processo de purificação proposto

A análise comparativa dos espectros de absorção no FTIR do padrão e do material purificado confirmou qualitativamente a presença do SFZ no material purificado pelo processo desenvolvido. A atribuição das bandas de absorção presentes confirmou a presença dos principais grupos funcionais do SFZ e a presença de água na amostra de SFZ purificado confirmando que o uso de métodos de análise óptica como a espectroscopia de FTIR na caracterização de pesticidas devido a sua natureza não destrutiva e pequena quantidade de amostra requerida nas análises.

Dessa forma, o processo de purificação desenvolvido torna-se uma boa opção para o desenvolvimento de estudos químicos e físicos de caracterização com SFZ devido ao baixo custo oferecido e média complexidade para execução. O desenvolvimento de processos similares podem se tornar uma opção para ser aplicado em outros pesticidas.

REFERÊNCIAS

- AL-MAJIDI, S. M.H.; 2012. Synthesis of some new 4-oxo-thiazolidines, tetrazole and triazole derived from 2-SH-benzothiazole and antimicrobial screening of some synthesized. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. (2012)
- ANVISA, 2014. Índice Monográfico do Sulfentrazone. Disponível em <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/0841cf0047459762a024f43fbc4c6735/s09.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em 19 mai. 2013.
- ARMENTA, S., S. GARRIGUES, AND M. DE LA GUARDIA, 2007. Partial least squares-near infrared determination of pesticides in commercial formulations. **Journal of Vibrational Spectroscopy**, v. 44, p. 273-278.
- BLANCO, F. M. G., VELINI, E. D., FILHO, A. B., 2010. Persistência do herbicida sulfentrazone em solo cultivado com cana-de-açúcar. **Bragantia**, v. 69, p. 71-75.
- BRAND, M. J.; HILLER, J. M.; MOHAN, M. S.; 1979. A nonaqueous conductimetric titration for the analysis of alkaloids in cigarette tobacco. **J. Chem. Educ.**, v. 56, n. 3, p. 207.
- CHEN, A. W., 2004. ELISA and liquid chromatography/mass spectrometry/mass spectrometry methods for sulfentrazone and its acid metabolite in groundwater samples. In: CLARCK, J. M.; OHKAWA, H. **New discoveries in agrochemicals** v. 892, p. 295-303.
- CURTIPOT. Disponível em <<http://www2.iq.usp.br/docente/gutz/Curtipot.html>>. Acesso em 03 de mar. 2014.
- EL-ZEMITY, S. R.; BADAWY, M. E.; KHATTAB, M. M.; MAREI, A. E., 2006. Structure and Acaricidal Activity Relationship of Some Sulfonamide Derivates Against the Two-spotted Spider Mite, *Tetranychus urticae* (Koch). **International Journal of Agriculture & Biology**, v.8, n. 5, p. 661-665.
- FMC, 2013. **Material Safety Data Sheet**. Dismiss CA Turf Herbicide. Disponível em <<http://msdsviewer.fmc.com/private/document.aspx?prd=1466-10-A~~PDF~~MTR~~AGNA~~EN~~1/1/0001%2012:00:00%20AM~~DISMISS|TS%20CA%20TURF%20HERBICIDE~~>>. Acesso em 03 mar. 2014.
- KRAMER, G. F., 1994. **Memorandum**. Office of Prevention , Pesticides and Toxic Substances. Washington, DC: Environmental Protection Agency (EPA). Disponível em <http://www.epa.gov/pesticides/chem_search/cleared_reviews/csr_PC-129081_25-Apr-94.pdf>. Acesso em 13 jan. 2014.
- MARTINEZ, C. A.; SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F.; MAIA, A. H. N.; ABAKERLI, R. B.; DURRANT, L. R., 2008b. Degradation of the herbicide sulfentrazone in a Brazilian Typic Hapludox soil. **Soil Biology & Biochemistry**, v.40, p. 879-886.
- MONQUERO, P. A.; DA SILVA, P. V.; ORTIZ, F. G.; ORZARI, I.; OLIVERIA, C. T., 2010. Lixiviação e persistência dos herbicidas Sulfentrazone e Imazapic. **Planta Daninha**, v. 28, n. 1, p. 185-195.
- OHLWEILER, O. A., 1981. **Fundamentos de Análise Instrumental**. Ed. Livros Técnicos Científicos, cap.13.

- OZBEK, N.; ALYAR, S.; MAMAS, S.; SAHIN, E.; KARACAN, N., 2012. Synthesis, crystal structure, antibacterial activities, and electrochemical studies of new N,N0-polymethylene bis-sulfonamides. **Journal of molecular structure**, p. 1-7.
- PAGACZ-KOSTRZEWA, M.; BRONISZ, R.; WIERZEJEWSKA, M. ; 2009. Theoretical and matrix isolation FTIR studies of 3-amino-1,2,4-triazole and its isomers. **Chemical Physics Letters**, v.473, p. 238–246.
- PASSOS, A. B. R. J.; FREITAS, M. A.; TORRES, L. G.; SILVA, A. A.; QUEIROZ, M.E.L.R.; LIMA, C. F.; 2013. Sorption and desorption of sulfentrazone in Brazilian soils, **Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 48, n.8, p. 646-650.
- QUEIROZ, A. A.; MARTINS, J. A. S.; CUNHA, J.P. A.R.; 2008. Adjuvantes e qualidade da água na aplicação de agrotóxicos. **Biosci. J.**, v. 24, n. 4, p. 8-19.
- SAROJINI, K.; KRISHNAN, H.; CHARLES C. KANAKAM, C. C.; MUTHU, S., 2013. Synthesis, structural, spectroscopic studies, NBO analysis, NLO and HOMO–LUMO of 4-methyl-N-(3-nitrophenyl)benzene sulfonamide with experimental and theoretical approaches. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.108, p.159–170.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C., 1979. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 3 ed. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Dois S.A., p. 1-10, 65-73.W
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R., 2010. **Fundamentos de química analítica**.8.ed. São Paulo – SP: Cengage Learning, p. 350- 374.
- SMITH, B.; 1999. **Infrared spectral interpretation**. A systematic approach. CRC Press, Boca Raton-USA, 248p.
- WU, Q.; WANG, G.; HUANG, S.; LIN, L.; YANG, G.; 2010. Synthesis and Biological Activity of Novel Phenyltriazolinone Derivatives. **Molecules**, v. 13, p. 9024-9034.
- YANG, Z.; SHENG-GANG, Y.; YAN-PING, L.; YING, T.; GE-FEI, H.; QIONG-YOU, W.; ZHEN, X.; GUANG-FU, Y.; 2013. Design and synthesis of 1-(benzothiazol-5-yl)-1H-1,2,4-triazol-5-ones as protoporphyrinogen oxidase inhibitors. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 21, p. 3245–3255.

CAPÍTULO 3 - DETERMINAÇÃO DO SULFENTRAZONE POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ADSORTIVA DE ONDA QUADRADA COM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM ÓXIDO DE BISMUTO (III)

3.1 INTRODUÇÃO

Os herbicidas são substâncias amplamente utilizadas para melhorar a produtividade agrícola e representam 49% do consumo mundial de pesticidas (GOMEZ-ARROYO et al., 2011). No entanto, através de processos de degradação, os pesticidas e os compostos formados solo, através de seus processos de degradação, podem se espalhar no ambiente e provocar contaminação das águas, solos e produtos agrícolas (GARRIDO et al., 2004).

Atualmente, um herbicida bastante usado no Brasil e no mundo, principalmente nas culturas de cana de açúcar (BLANCO et al., 2010; MONQUERO et al., 2010) e soja (MONQUERO et al., 2010; YANG et al., 2013) é o sulfentrazone, que possui amplo espectro de ação, e pode ser utilizado como herbicida pré-emergente garantindo bons resultados no controle sobre ervas daninhas e gramíneas (CHEN, 2003). No Brasil é regulamentado pela ANVISA (2013) para aplicação em pré-emergência para controle de espécies de plantas daninhas infestantes nas culturas de abacaxi, café, cana-de-açúcar, citros, eucalipto, fumo e soja, sendo para esta última cultura também indicado para aplicação em pós-emergência das plantas infestantes. Adicionalmente, tem uso em pátios industriais (BRUM et al., 2013; RODRIGUES & ALMEIDA, 2005).

O sulfentrazone, 2',4'-dicloro-5'-(4-difluorometil-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1il)metanesulfonilida pertence a classe química das ariltriazolinonas (LEUNG et al., 1991). Seu mecanismo de atuação envolve a inibição da enzima protoporfirogênio oxidase (Protox) na via de biossíntese da clorofila levando a uma acumulação de intermediários tóxicos ou radicais livres que ocasionam a morte celular (DAYAN et al., 1998; JACOBS e JACOBS, 1987).

O sulfentrazone é um ácido fraco e possui constante de dissociação ácida (pK_a) igual a 6,56 a 20°C, determinada por espectrofotometria de absorção no UV (KRAMER, 1994). Pode ser encontrado, no solo, nas formas neutra e aniônica. (GREY et al., 2000). Por isso, quando presente em solos com pH abaixo de 6,56, o sulfentrazone encontra-se,

predominantemente, na forma de moléculas neutras e em solos que possuem valores de pH acima de 6,56 encontra-se majoritariamente na forma de base conjugada do SFZ, como ânions (MARTINEZ et al., 2008a).

É classificado como muito perigoso ao ambiente (AGROFIT, 2013) tendo baixos valores de tolerância (0,15 ppm) para seus resíduos e alguns de seus metabólitos em alimentos nos EUA (EPA, 2014).

Em geral, sulfentrazone é estável ao processo de fotólise nos solos e relativamente persistente com tempo de meia vida ($t_{1/2}$) de 121 e 302 dias, respectivamente, em solos arenosos e argilosos (CHEN, 2003). De acordo com Ziv e Mishael (2008), possui alta solubilidade em água e, portanto, alto poder de lixiviação. Sua mobilidade se intensifica com o aumento de pH no solo e a sua adsorção em solos alcalinos não é relevante (AHRENS, 2002). Segundo Kramer (1994), sua solubilidade em água destilada, é 0,40 mg g⁻¹ e aumenta quando há alteração do pH (0,49 mg g⁻¹ para pH 6,0; 1,8 mg g⁻¹ para pH 7,0 e 2,0 mg g⁻¹ para pH 7,5).

Em muitos solos brasileiros, o herbicida tem elevada persistência (MARTINEZ et al., 2008a, BRUM et al., 2013), mobilidade muito elevada (MARTINEZ et al., 2008a) e potencial de lixiviação muito alto (PARAÍBA et al., 2003), principalmente nos arenosos com mais baixa adsorção desse herbicida (MARTINEZ et al., 2008b; POLUBESOVA et al., 2003). Blanco et al. (2010) relatam que este herbicida pode persistir no solo por até 704 dias, quando aplicado no manejo de plantas daninhas na cultura da cana de açúcar.

Dessa forma, pesticidas como o sulfentrazone que são persistentes, com alta mobilidade e lixiviação no solo tem forte potencial de alcançar lençóis freáticos representando uma ameaça ao meio ambiente (SERAFINI, 2006). Na literatura já são encontrados estudos em lençóis freáticos (CLERK, 1997; MILLER, 1997; HELA et al., 2005) e águas superficiais que detectaram a presença de sulfentrazone (ARMAS et al., 2005). Estas características físico-químicas do Sulfentrazone e seu uso intenso na agricultura justificam a necessidade por novos métodos analíticos simples, rápidos e de baixo custo para monitoramento de seus níveis de concentração em amostras de água e solo.

A determinação do Sulfentrazone, geralmente, é feita através de análises cromatográficas. Ohmes e Mueller (1999) descrevem um método de determinação de sulfentrazone em solos utilizando cromatografia líquida. Neste método é empregado um tratamento para separação dos componentes solúveis através de cromatografia líquida

utilizando uma coluna de C₁₈ e detector de UV. O método apresentou um LD de 20 ng mL⁻¹ ($5,2 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹). Apesar dos autores definirem o método como rápido, o procedimento requer agitação a 180 rpm a 25°C por 16 horas.

Rao (2012) desenvolveu um método de determinação de resíduos de dois herbicidas da classe das anilidas, sulfentrazone e triafamone, em óleo de soja usando pré-tratamento de amostra por dispersão em matriz de fase sólida (MSPD) e determinação por cromatografia líquida de alta performance acoplada com detector de UV. O LD obtido para o sulfentrazone foi de 0,01 µg L⁻¹ ($2,6 \times 10^{-11}$ mol L⁻¹).

Outra metodologia de análise foi proposta por Chen (2004) utilizando-se de testes de determinação do sulfentrazone e seus metabólitos, em água proveniente de amostras ambientais, por meio do método de ELISA (Enzyme Linked Immuno Sorbent Assay). Os resultados obtidos foram validados através do emprego da técnica de cromatografia líquida acoplada a um espectrômetro de massa.

Apesar dos bons resultados obtidos, os métodos citados para determinação de SFZ necessitam de uma etapa inicial de preparação das amostras, que demandam maior quantidade de reagentes, com consequente aumento do tempo e do custo final da análise (VAZ et al., 1996, SOUZA et al., 2003, GALLI et al., 2006).

Já as técnicas eletroanalíticas, representada principalmente pela voltametria, apresentam características como rapidez, facilidade no processo de execução do método e sensibilidade adequada (GUZSVÁNY et al., 2005). São capazes de detectar substâncias contaminantes devido à presença de grupamentos eletroativos comumente encontrados em pesticidas e apresentam bons resultados (GARRIDO et al., 2004; GUZSVÁNY et al., 2005; SIMÕES & VAZ, 2006; MANISANKAR et al., 2006; GALLI et al., 2006; LIMA et al., 2011).

Outra característica importante dos métodos voltamétricos é a capacidade de utilizar diversos tipos de eletrodo (SISWANA et al., 2008; PEDROSA et al., 2003). Dentre os eletrodos de escolha, o eletrodo de pasta de carbono (EPC) apresenta facilidade no preparo, baixo custo, baixa corrente residual, comumente abaixo de 1µA, e diversas possibilidades de utilização na determinação de compostos químicos e biológicos. (SVANCARA et al., 2009; DORDEVIĆ et al., 2012). Além disso, sua composição obtida pela mistura de grafite em pó, aglutinante não eletrolítico e modificador permite adequá-la ao desenvolvimento de um novo sensor com propriedades desejáveis, frequentemente pré-definidas. A determinação eletroquímica de pesticidas também pode ser realizada com a

utilização de eletrodos de carbono modificados que se tornaram uma opção mais atrativa quando comparado com eletrodos de mercúrio. (NAVARATNE e PRIYANTHA, 2011; KALCHER, 1990). Svancara (2001) propõe uma classificação de quatro funções para os modificadores químicos das pastas: captura de espécies preferencialmente desejadas; mediação das reações do eletrodo através de moléculas imobilizadas ou de seus fragmentos; atuação em processos catalíticos (repostas eletroquímicas catalíticas) e alteração das características da superfície de um EPC.

A VOQ como técnica voltamétrica apresenta vantagens como ausência de interferência significativa da corrente capacitiva, pois, a medida de corrente acontece no final do degrau de potencial levando a uma melhor resolução dos dados analisados (SOUZA et al., 2004), obtenção de correntes de pico bem definidas em experimentos realizados com alta velocidade de varredura e baixo ruído devido às varreduras repetitivas realizadas (SOUZA et al., 2003).

Neste trabalho, para desenvolvimento de um método eletroanalítico para determinação de sulfentrazone foram utilizados a técnica de voltametria de onda quadrada e a modificação química do EPC com óxido de bismuto (III). Os eletrodos modificados quimicamente com óxidos, incluindo óxido de bismuto (III) e óxido de zircônio têm demonstrado boa eficiência pelas suas propriedades eletroquímicas como mediadores de processos de eletro-oxidação para determinação voltamétrica de moléculas passíveis de oxidação (ZIDAN et al., 2011a; ZIDAN et al., 2011b; MAZLOUM-ARDAKANI et al., 2010).

Um único estudo desenvolvido por Lima et al. (2010) descreve a oxidação eletroquímica do sulfentrazone por técnicas voltamétricas (cíclica, diferencial de pulso e VOQ), empregando eletrodo de carbono vítreo não modificado (GCE) e modificado com nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT/GCE), e por coulometria de potencial controlado e eletrólise. Os voltamogramas de SFZ mostraram um pico principal de oxidação irreversível controlado por difusão e dependente do pH. Sob condições ótimas de detecção do SFZ usando a técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV) e MWCNT/GCE, o LD obtido para SFZ foi $2,6 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. Utilizando do método de DPV proposto, os autores estudaram a interação em solução de ss-DNA (DNA de fita simples) e sulfentrazone, constatando a modificação do comportamento voltamétrico das bases nitrogenadas (poli-guanina e poli-adenina) pela diminuição de suas correntes de pico

em resposta da adição de sulfentrazone a solução de ss-DNA, e sugeriram a interação dessas bases com sulfentrazone.

Baseado na oxidação eletroquímica do sulfentrazone, o objetivo deste trabalho é estabelecer as melhores condições experimentais e instrumentais para determinação voltamétrica deste pesticida por VOQ utilizando EPC modificado com óxido de bismuto (III).

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Reagentes e soluções

O padrão analítico de Sulfentrazone foi obtido da Chemservice, com pureza de 99,5% e a formulação comercial utilizada foi Boral 500SC[®] da FMC Química do Brasil. Para preparo do eletrólito suporte, soluções tampão Britton-Robinson (BR), foram utilizados ácido bórico P.A. (VETEC[®], 99,5% (m/m)); ácido orto-fosfórico P.A. (CHEMCO[®], 85% (m/m)), ácido acético P.A. (VETEC[®], 99,7% (m/m)) e hidróxido de sódio micro pérolas P.A. (VETEC[®], 98% (m/m)). Para preparo da solução tampão BR são utilizados os mesmos volumes de solução dos ácidos e o ajuste de pH é realizado com solução de NaOH.

Soluções padrões de SFZ ($5,17 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) foram preparadas em acetonitrila (J.T.BAKER[®], grau HPLC). Soluções estoque de sulfentrazone (1,98 g L⁻¹) foram preparadas pela diluição da formulação comercial com mistura de água e etanol (40,0% (v/v)). Em medidas voltamétricas, as soluções de SFZ utilizadas foram preparadas por diluição da solução estoque ou padrão com a mesma solução tampão Britton-Robinson (BR) usada como eletrólito de suporte.

Para o preparo do eletrodo de trabalho foi utilizado grafite em pó sintético (ALDRICH[®]), óleo mineral (FLUKA[®]), hexano P.A. (Reagen[®]), óxido de bismuto P.A. (VETEC[®], 98% (m/m)) e ácido clorídrico (QEEEL QUIMICA[®], 1 mol L⁻¹)

3.2.2 Equipamentos

Os experimentos voltamétricos foram realizados no potenciostato Autolab PGSTAT-30 da marca Eco Chemie (Utrecht, Holanda) com interface com computador

dispondo de software GPES (General Purpose of Electrochemical System) versão 4.9 instalada.

Foi utilizado o medidor de pH da marca TECNAL para ajuste de pH no preparo das soluções tampão BR e realização das titulações de neutralização do SFZ presentes em amostras de formulação comercial. A solução estoque para o estudo de degradação foi mantida em estufa DBO da marca TECNAL, modelo TE-391. A temperatura foi mantida em 37,0°C.

3.2.3 Preparo da pasta de carbono e dos eletrodos de trabalho

A pasta de carbono modificada com óxido de bismuto foi preparada fixando a composição do líquido aglutinante (óleo mineral) em 25% (m/m) e variando a composição do Bi_2O_3 entre 0 e 6% (m/m) e a de grafite entre 75 e 69% (m/m). A homogeneização da pasta foi feita com hexano, sob agitação magnética, até sua volatilização. A composição da pasta de carbono não modificada foi a mesma adotada em trabalho anterior (FIORUCCI e CAVALHEIRO, 2002) composta por 25% de óleo mineral e 75% de grafite.

O grafite utilizado no preparo das pastas foi previamente purificado para remoção de impurezas com solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} segundo metodologia proposta por Borgo et al. (2003). Esta mistura foi deixada em repouso por 30 minutos, filtrada e lavada com água destilada. O grafite purificado foi seco a 100°C por 3 horas.

Os EPCs, utilizados como eletrodos de trabalho, foram preparados a partir do empacotamento de seringas de insulina (1,0 mL) com pastas de carbono de diferentes composições. Cada pasta foi inserida pela ponta através de sucessivas inserções da seringa na pasta. Após o empacotamento da pasta, fios de cobre de aproximadamente 10 cm de comprimento com as duas extremidades desencapadas foram usados para a conexão elétrica. Para efeito de comparação foi preparado um eletrodo com pasta de carbono não modificada e outros nove eletrodos com composições diferentes de grafite e óxido de bismuto.

3.2.4. Procedimento experimental das medidas voltamétricas

A cela eletroquímica de três eletrodos utilizada nas medidas voltamétricas é composta de contra-eletródo de platina, de eletródo de referência Ag/AgCl , $\text{KCl } 3\text{ mol L}^{-1}$ e de um EPC como eletródo de trabalho.

Previamente ao registro dos voltamogramas da solução do eletrólito por VOQ, a superfície dos eletrodos foi renovada em uma folha de papel sulfite branca limpa, com movimentos circulares. Foi adotado um procedimento de condicionamento do eletrodo na solução de eletrólito através da realização de cinco varreduras sucessivas de potencial nas mesmas condições do registro do voltamograma da solução de SFZ com VOQ sendo que, apenas o quinto voltamograma era registrado. Na solução contendo a espécie eletroativa, a varredura era realizada uma única vez e seu voltamograma registrado.

Os estudos da influência da composição de pasta do EPC; do pH; dos parâmetros instrumentais: frequência (f), amplitude (a) e altura de degrau (ΔE) e do tempo de agitação (t_{ag}), foram realizados com seis réplicas. Os voltamogramas da solução do herbicida SFZ foram registrados após contato do EPC, por um tempo determinado, com a solução mantida sob agitação magnética.

3.2.5 Estudo da composição do EPC

Foi empregado eletrólito de suporte solução tampão de pH 6,03 considerado ótimo segundo Barros et al. (2012) para a determinação de SFZ com EPC não modificado. Os voltamogramas para a detecção do pico anódico do herbicida SFZ foram registrados com VOQ nas seguintes condições: t_{ag} de 52 s; t_{eq} de 15s; f de 75 Hz; a de 25 mV; ΔE de 4 mV; intervalo de potencial aplicado de +0,45 V a +1,20 V

3.2.6 Estudo da influência do pH do eletrólito de suporte na detecção do herbicida

Na realização deste estudo, o EPC empregado foi o considerado de composição ótima no estudo anterior 2.2.5. Nesta análise, os voltamogramas para solução de SFZ foram registrados com VOQ nas mesmas condições do item 3.2.5, exceto pela mudança do intervalo de potencial para + 0,45 V a + 1,30 V e do pH do eletrólito de suporte empregado (3,01 a 9,04).

3.2.7 Estudo da influência dos parâmetros instrumentais e experimentais

Foram empregados o EPC e o pH da solução tampão BR que obtiveram melhores resultados em estudos anteriores. O estudo foi realizado de forma univariada. O intervalo

testado para a frequência foi entre 12 e 150 Hz, para a altura de degrau entre 1 a 8 mV, para a amplitude entre 5 a 35 mV e finalmente, o tempo de agitação testado foi entre 30 e 150s.

3.2.8 Curva analítica e determinação de SFZ em formulação de herbicida pelo método de adição de padrão

Um curva analítica foi obtida registrando voltamogramas sob condições instrumentais e experimentais otimizadas nos estudos anteriores. Soluções de diferentes concentrações de SFZ foram preparadas pela diluição de uma solução padrão de SFZ em acetonitrila ($5,17 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) com a solução de eletrólito de suporte tampão BR pH 6,0.

Para a determinação do SFZ presente na formulação de herbicida (Boral 500SC[®]), Uma alíquota de 1,00 mL da formulação foi diluída em água destilada e deionizada e etanol (100 mL) em balão volumétrico de 250,0 mL. Posteriormente, uma alíquota de 1,00 ml desta última solução foi diluída em tampão BR de pH 6,0 em balão volumétrico de 500,0 mL. Foi transferido um volume de 50,0 mL da solução diluída no eletrólito na célula eletroquímica e registrados os voltamogramas para esta solução. Medidas voltamétricas subsequentes foram realizadas com a adição de duas alíquotas de 200 μL de solução de SFZ padrão analítico diluída em acetonitrila ($5,17 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) na célula eletroquímica.

3.2.9 Estudo de degradação do SFZ

Uma única solução estoque de sulfentrazone ($1,98 \text{ g L}^{-1}$) foi preparada pela diluição da formulação comercial com mistura de água e etanol (40,0% v/v) e mantida em temperatura controlada, ao abrigo da luz, em estufa DBO. Foram verificados os valores de pH e condutividade para a solução estoque recém preparada (tempo zero) e após um determinado período de dias em que permaneceu mantida na estufa DBO.

As medidas voltamétricas para monitoramento das concentrações de SFZ, da solução estoque, foram realizadas nas condições ótimas obtidas para o método de VOQ. Uma única solução foi utilizada para a realização desta etapa, sendo que em cada medida, foi realizada a diluição de uma alíquota em solução tampão BR de pH 6,0 para a realização das medidas voltamétricas. A primeira medida foi considerada tempo zero e as medidas subsequentes realizadas em datas com tempo diferentes (dias) de armazenamento.

Uma alíquota de solução estoque armazenada por 153 dias foi submetida a titulação condutométrica com solução padronizada de NaOH (0,01045 mol L⁻¹).

3.2.10 Estudo eletroquímico do SFZ e desenvolvimento de método voltamétrico para sua determinação

Para otimização do método voltamétrico de determinação do sulfentrazone foram avaliados alguns parâmetros experimentais e instrumentais. Os resultados foram analisados levando em consideração a média da corrente de pico (I_p), do potencial de pico (E_p) e da largura de meio pico ($w_{1/2}$), sendo escolhidas as condições que resultaram em um valor elevado de I_p , baixo desvio padrão relativo (DPR) para a média de I_p e corrente residual aceitável da linha de base dos voltamogramas. Para a confirmação das melhores condições, foi usada a relação entre corrente de pico/ largura de meio pico ($I_p/w_{1/2}$), cujo valor mais elevado indica uma melhor definição do pico.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes do desenvolvimento do método voltamétrico para SFZ, foi estudado o processo oxidativo do SFZ com VOQ. Além do registro do voltamograma com varredura diferencial com VOQ, a Figura 3.1 mostra a varreduras direta e reversa para solução padrão de SFZ em tampão BR de pH 6,0. Conforme evidencia a Figura 3.1, não houve detecção do pico catódico na varredura reversa. Barros et al. (2012) realizaram estudos do SFZ através de VC e EPC não modificado, utilizando uma etapa de condicionamento do EPC - que consiste na realização de cinco varreduras do eletrólito - com agitação prévia da solução para pré-concentração do SFZ no EPC antes da varredura de potencial e obteve o mesmo comportamento para o processo oxidativo para o SFZ considerado irreversível. Para a concentração de 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$, o E_p médio para o pico anódico irreversível foi de 0,953 V vs Ag/AgCl, KCl 3 mol L⁻¹ e $w_{1/2}$ de 0,073 V. O voltamograma diferencial mostrados na Figura 2.1 apresenta uma onda anódica em potencial menor ao surgimento do pico anódico do SFZ. A existência de uma pré-onda anódica pode indicar uma adsorção do produto de reação anódica de eletrodo sobre a superfície da pasta (KISSINGER et al., 1996).

Para assegurar sensibilidade de detecção e reprodutibilidade nas medidas, os estudos posteriores para desenvolvimento de método de determinação de SFZ com VOQ na modalidade de redissolução adsorptiva foram conduzidos usando etapas de agitação prévia da solução para pré-concentração do SFZ sobre o EPC e condicionamento do eletrodo de trabalho.

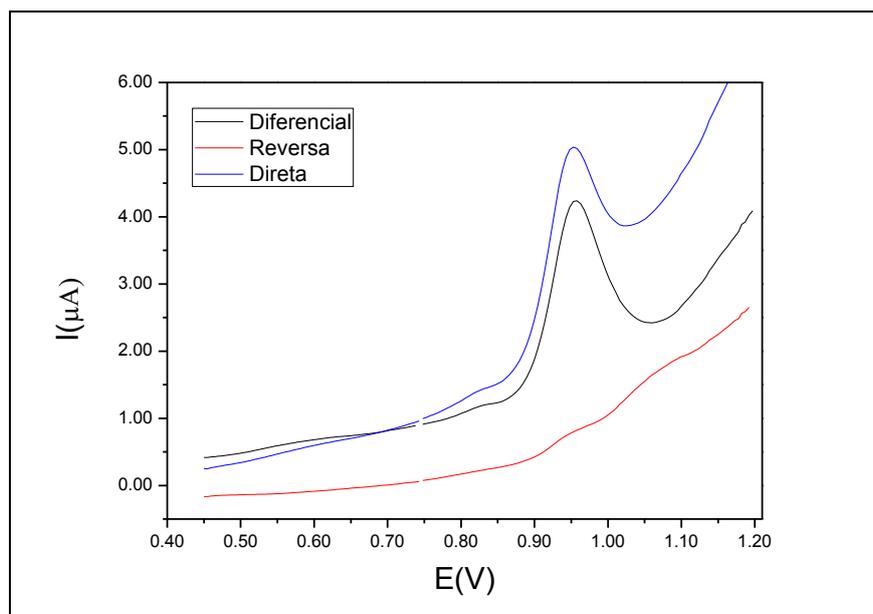


Figura 3.1 Voltamogramas de VOQ obtidos utilizando varredura direta e reversa. Condições: sulfentrazone $50 \mu\text{mol L}^{-1}$, eletrólito pH= 6,03, $t_{\text{eq.}} = 15 \text{ s}$, $t_{\text{ag}} = 90\text{s}$, $\Delta E = 4,95 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ Hz}$, $a = 20 \text{ mV}$, intervalo de potencial: +0,45 a +1,30V vs Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1} , EPCMOB=2,03%.

3.3.1.1 Influência da composição do EPC

A composição do eletrodo de trabalho influencia os valores obtidos de corrente de pico na detecção do pico anódico do sulfentrazone. A figura 3.2 apresenta os voltamogramas obtidos para cada composição estudada. Como pode ser observado não há alteração no perfil dos voltamogramas decorrente da mudança da composição das pastas indicando que o mecanismo de oxidação é o mesmo nas pastas não modificada e modificada. A alteração acontece em relação a intensidade de corrente de pico e a magnitude de corrente da linha base. A corrente residual é significativamente maior na pasta não modificada como se observa na Figura 3.2.

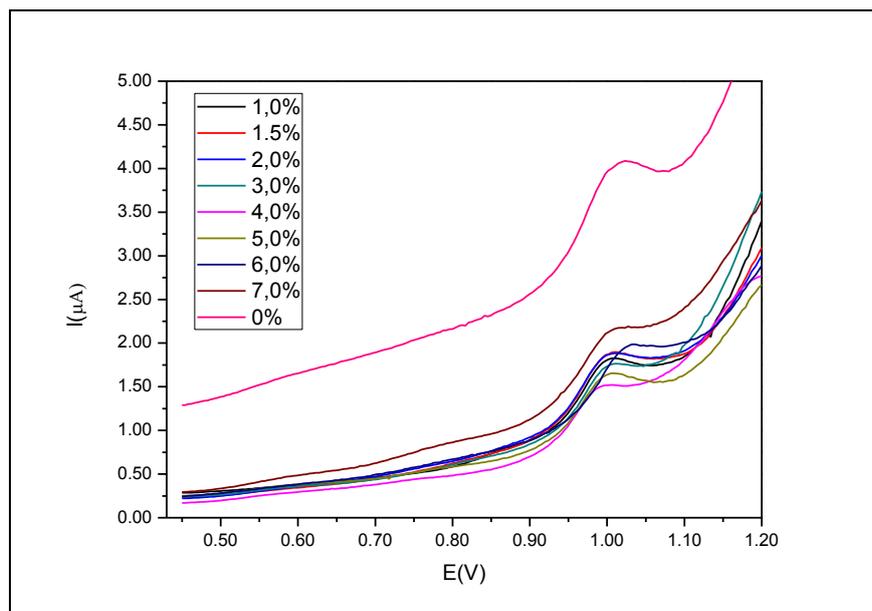


Figura 3.2. Voltamogramas dos EPC em cada composição estudada. Condições: Sulfentrazone $13,4 \mu\text{mol L}^{-1}$, eletrólito pH 6,03, $t_{\text{eq.}} = 15 \text{ s}$, $t_{\text{ag.}} = 52\text{s}$, $f = 75 \text{ Hz}$, $\Delta E = 4 \text{ mV}$, $a = 25 \text{ mV}$, intervalo de potencial: +0,45 a +1,20V vs Ag/AgCl/KCl 3mol L^{-1} .

Dentre as várias composições testadas a pasta com 2,05% de Bi_2O_3 possibilitou a obtenção de um voltamograma com pico bem definido e linha base com corrente residual não tão elevada. Outra justificativa para escolha desta composição pode ser encontrada por meio da análise da figura 3.3 que demonstra os valores obtidos de corrente de pico com seu desvio padrão (DP), com eletrodos de diferentes composições em relação a quantidade de Bi_2O_3 na pasta.

Quando não há adição de Bi_2O_3 , na pasta de carbono, o DPR para I_p encontrado é de 20,26%, um valor muito alto indicando que com esta composição a técnica não apresenta boa repetibilidade. Além disso, a altura da linha base encontra-se mais elevada em comparação com os voltamogramas dos eletrodos modificados. No entanto, com a composição de 2,0% de Bi_2O_3 , 73,0% de grafite e 25,0% de aglutinante obtém-se o terceiro valor mais alto de corrente de pico ($0,4824\mu\text{A}$) e o valor mais baixo para DPR (1,48%).

3.3.1 Influência do pH do meio

O potencial do pico do sulfentrazone é influenciado pela variação de pH do meio. Na figura 3.4 é possível observar as relações E_p vs pH e I_p vs pH. O gráfico de E_p vs pH

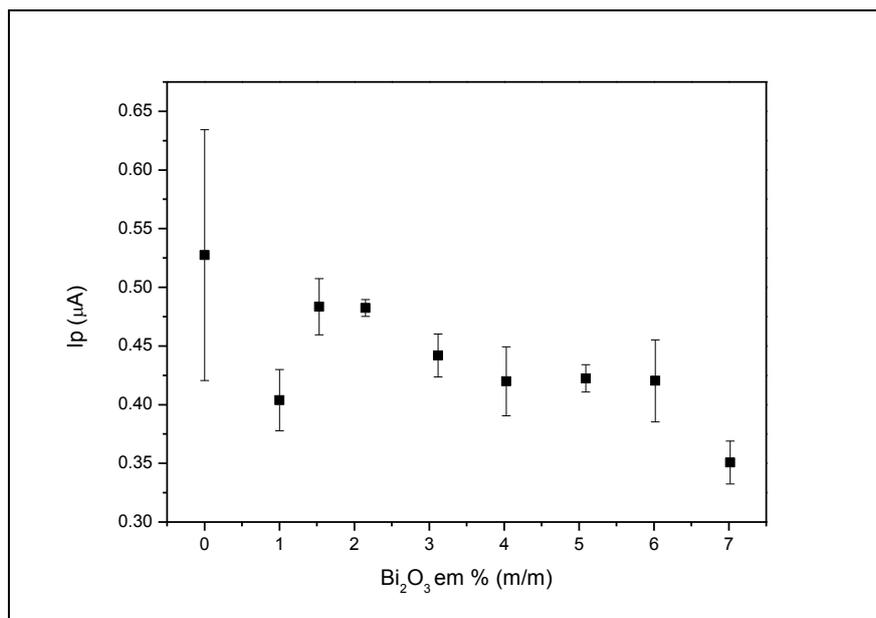


Figura 3.3. Média da corrente de pico em função da composição do EPC. Condições: Sulfentrazone 13,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$, eletrólito pH 6,03, $t_{\text{eq}} = 15$ s, $t_{\text{ag}} = 52$ s, $f = 75$ Hz, $\Delta E = 4$ mV, $a = 25$ mV, intervalo de potencial: +0,45 a +1,20V vs Ag/AgCl/KCl 3mol L^{-1} .

obtido foi característico de um ácido fraco. Em valores de pH abaixo de 6,0 são encontrados valores mais altos para E_p , que decaem a medida que o pH aumenta até estabilizar a partir de 6,0. A intersecção das retas obtidas em pH 6,0 está muito próximo ao pK_a de 6,56 para sulfentrazone relatado por Kramer (1994). A maior I_p foi obtida para pH 6,0.

Pela análise dos voltamogramas (figura 3.5) obtidos durante a realização das medidas voltamétricas observa-se que o voltamograma correspondente ao pH 6,0 apresenta pico com boa definição e baixa corrente residual. Conseqüentemente, a detecção neste pH resulta em uma maior intensidade de corrente garantindo uma melhor resposta do EPCMOB por VOQ.

No trabalho de Barros et al. (2012) utilizando EPC sem modificação química e voltametria cíclica, a melhor detecção também ocorreu em pH 6,0 enquanto Lima et al. (2010) relatam a obtenção dos melhores voltamogramas do pesticida, utilizando eletrodo de carbono vítreo (ECV) e técnica de voltametria de pulso diferencial, em pH 7,00.

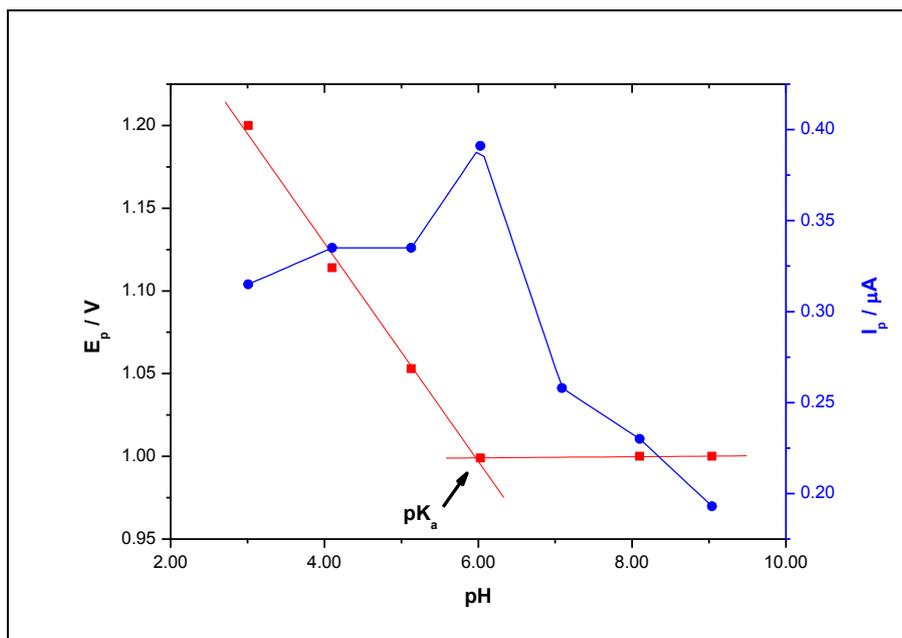


Figura 3.4. Dependência de E_p e I_p em função do pH do eletrólito de suporte tampão BR. Linha vermelha representa a variação do potencial de pico em função de pH. Linha azul representa a variação da corrente de pico em função de pH.

3.3.2 Influência dos parâmetros experimentais de aplicação da onda quadrada

Um dos mais importantes parâmetros da VOQ é a frequência, responsável por determinar a intensidade dos sinais e, conseqüentemente, a sensibilidade do método. Neste método, a corrente de pico é diretamente proporcional ao seu valor (Pedrosa et al., 2003).

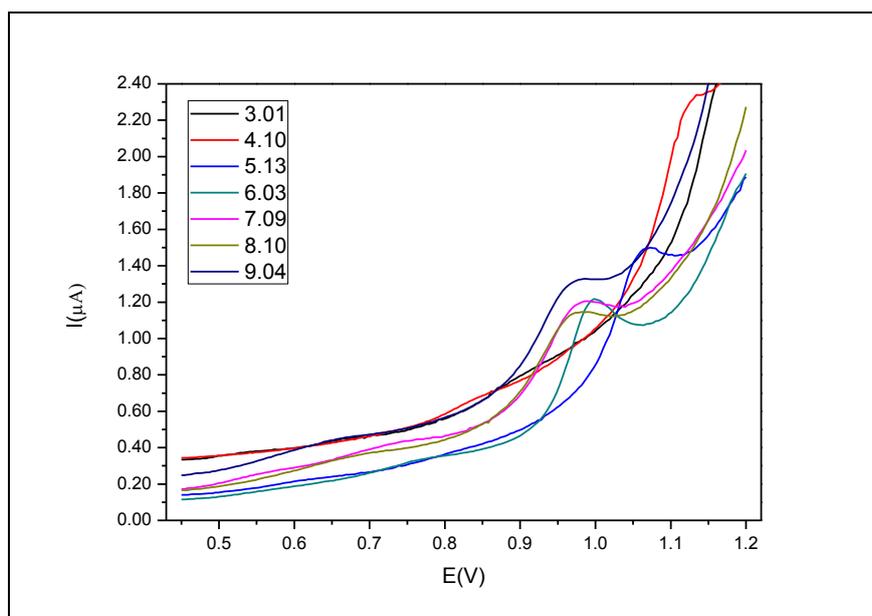


Figura 3.5. Voltamogramas de SFZ registrados com diferentes pH. Condições: Sulfentrazona $10,7 \mu\text{mol L}^{-1}$, eletrólito pH 6,03, $t_{eq.} = 15 \text{ s}$, $t_{ag} = 52\text{s}$, $f = 75 \text{ Hz}$, $\Delta E = 4 \text{ mV}$, $a = 25 \text{ mV}$, intervalo de potencial: +0,45 a +1,20V vs Ag/AgCl/KCl 3M

Os valores obtidos para o pico de oxidação do SFZ em cada frequência estão demonstrados na tabela 3.1. É possível observar que, como previsto para um processo de oxidação irreversível, o aumento da frequência gera um aumento da corrente de pico.

Tabela 3.1 - Médias dos parâmetros obtidos no melhor pH, utilizando o EPCMOB 2,05% (m/m) variando-se a frequência

f (Hz)	E_p (V)	I_p (μ A)	$W_{1/2}$ (V)	DPR I_p (%)	$I_p/w_{1/2}$
12	0,973	0,152	0,080	4,84	1,90
25	0,982	0,211	0,074	5,09	2,85
50	0,998	0,268	0,070	2,41	3,82
75	1,006	0,339	0,070	2,32	4,84
100	1,002	0,397	0,066	1,77	6,01
125	1,007	0,417	0,070	5,00	5,95
150	1,012	0,449	0,067	2,21	6,70

A figura 3.6 mostra os voltamogramas do sulfentrazone obtidos em função da variação da frequência. É possível notar que com o aumento da frequência são obtidos valores mais altos de corrente de pico. Segundo Lovric et al. (1987) a linearidade da I_p com a frequência, conforme apresentado na figura 3.6, demonstra que o processo de oxidação irreversível do SFZ acontece com adsorção de reagentes e/ou produtos.

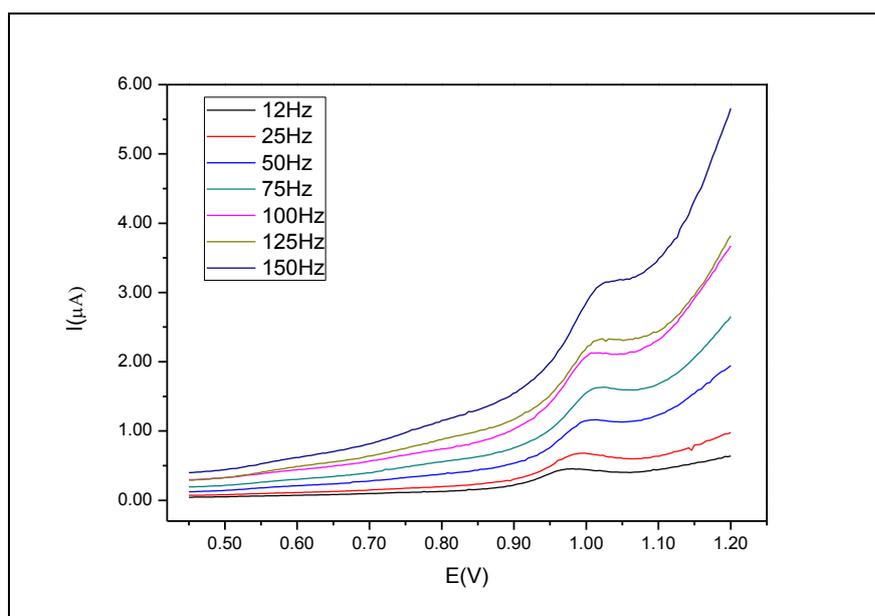


Figura 3.6. Voltamogramas de SFZ registrados com diferentes frequências. Condições: Sulfentrazone $10,7 \mu\text{mol L}^{-1}$, eletrólito pH 6,03, $t_{eq.} = 15 \text{ s}$, $t_{ag} = 52 \text{ s}$ $\Delta E = 4 \text{ mV}$, $a = 25 \text{ mV}$, intervalo de potencial: +0,45 a +1,20V vs Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1}

No entanto, a altura da linha base que relaciona com a corrente residual também torna-se mais alta, além de ocorrer um deslocamento dos picos para potenciais mais positivos levando a perda de definição. Outro parâmetro utilizado para definir a melhor frequência deste estudo foi a relação $I_p / w_{1/2}$ (tabela 3.1), sendo que para a frequência de 100Hz também obteve um dos valores mais elevados para essa relação. Quanto maior esta relação, melhor é definição do pico do voltamograma. Por estas razões, a frequência de trabalho escolhida foi a de 100 Hz, que fornece um voltamograma com pico bem definido com razoável corrente de pico e o mais baixo valor de DPR para corrente de pico (1,77%).

Segundo Lovric, et al. (1987) a linearidade da I_p com a frequência, conforme apresentado na figura 3.7, demonstra que o processo de oxidação irreversível do SFZ acontece com adsorção de reagentes e/ou produtos.

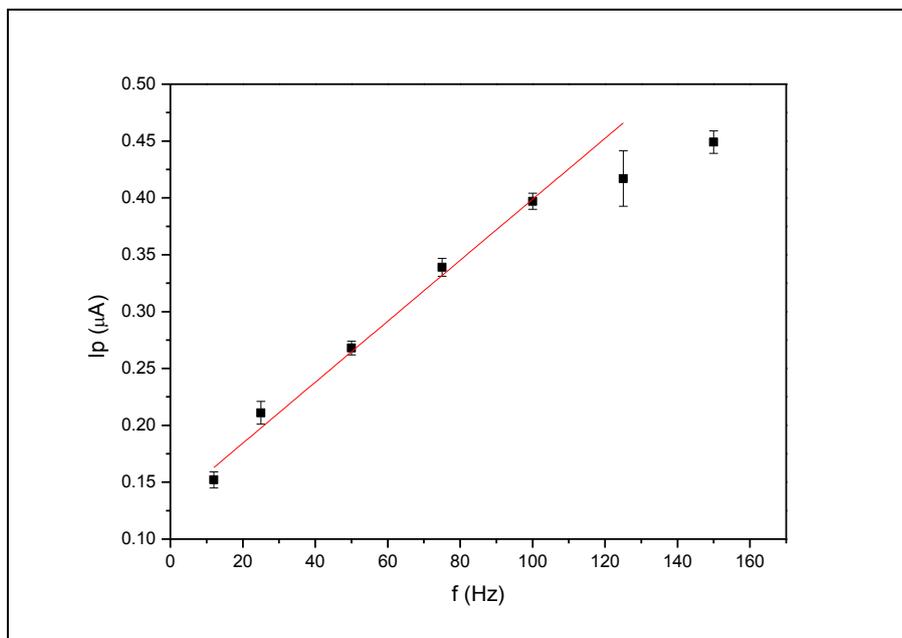


Figura 3.7. Dependência da média de corrente de pico para a oxidação eletroquímica de SFZ em função da frequência. Condições: Sulfentrazone $10,18 \mu\text{mol L}^{-1}$, eletrólito pH 6,03, $t_{\text{eq.}} = 15 \text{ s}$, $t_{\text{ag}} = 52\text{s}$ $\Delta E = 4 \text{ mV}$, $a = 25 \text{ mV}$, intervalo de potencial: +0,45 a +1,30V vs Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1} .

Utilizando os resultados obtidos nos voltamogramas (figura 3.6), foi possível estimar os valores do produto αn . Segundo Lovric et al. (1987), a largura de meio pico ($w_{1/2}$) depende do número de elétrons e do coeficiente de transferência eletrônica, de acordo com a equação:

$$w_{1/2} = (63,5 \pm 0,5) / \alpha n$$

onde, α é o coeficiente de transferência eletrônica, $w_{1/2}$ é o valor de largura de meio pico e n o número de elétrons envolvidos na reação. Se adotarmos o valor ideal de α igual a 0,5, o valor de elétrons estimado é igual a 2,20. Este valor está condizente com o mecanismo proposto por Lima et al. (2010) para oxidação do sulfentrazone envolvendo um processo de dois elétrons em eletrodos de carbono vitreo modificados quimicamente.

Outro parâmetro avaliado é o incremento da altura de degrau, que apresenta grande capacidade de alterar a corrente de pico no VOQ e de alterar sua sensibilidade (Pedrosa et al., 2003). Por meio da análise da figura 3.8, observa-se um comportamento crescente do sinal com o aumento do ΔE até o valor de 5 mV. A partir deste valor a corrente de pico não apresenta variação significativa indicando uma estabilização do sinal.

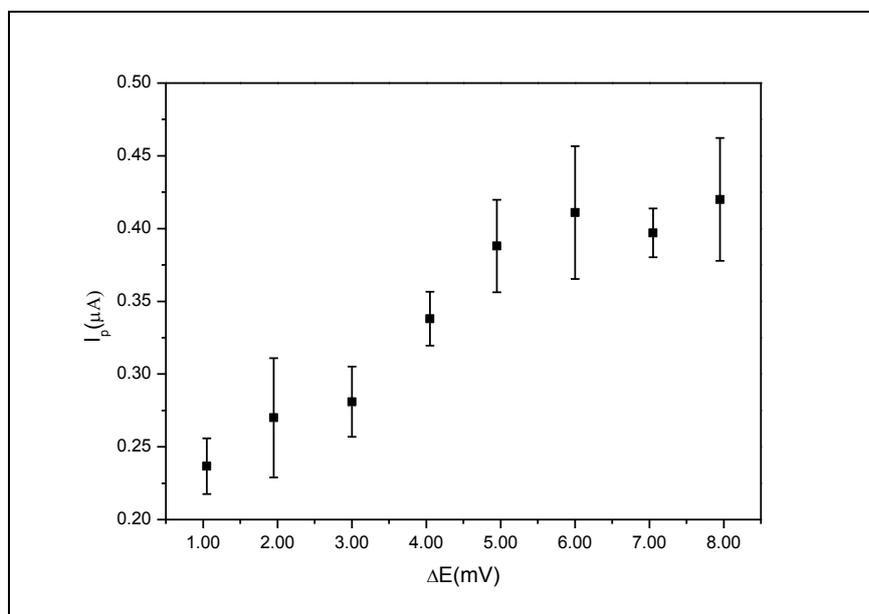


Figura 3.8. Média da corrente de pico de SFZ em função da altura de degrau. Condições: Sulfentrazone $10,7 \mu\text{mol L}^{-1}$, eletrólito pH 6,03, $t_{\text{eq.}} = 15 \text{ s}$, $t_{\text{ag}} = 52\text{s}$, $f = 100 \text{ Hz}$, $a = 25 \text{ mV}$, intervalo de potencial: +0,45 a +1,20V vs Ag/AgCl/KCl 3mol L^{-1}

No entanto, é possível observar que para os valores de 4,95 e 7,05 mV, os valores de I_p obtidos ficaram próximos, além de apresentarem baixo DP. Dessa forma, foi necessário analisar também o voltamograma (figura 3.9) sendo que com o valor de 4,95mV, o voltamograma apresenta um pico menor que o de 7,05 mV porém, com a altura de degrau de 4,95mV obtém-se linha base mais próxima ao eixo das abcissas, justificando sua escolha.

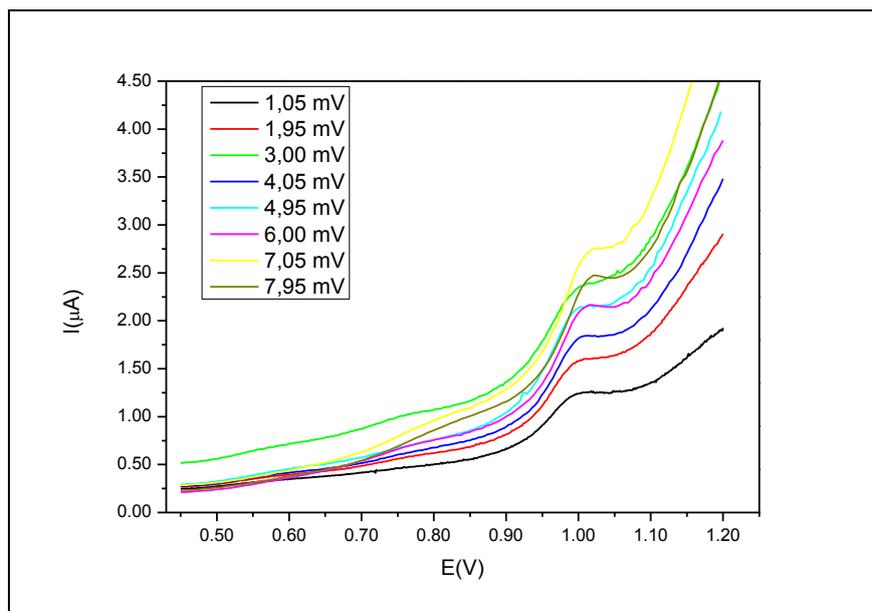


Figura 3.9. Voltamogramas obtidos em cada altura de degrau aplicado. Condições: Sulfentrazone $10,7 \mu\text{mol L}^{-1}$, eletrólito pH 6,03, $t_{\text{eq}} = 15 \text{ s}$, $t_{\text{ag}} = 52 \text{ s}$, $f = 100 \text{ Hz}$, $a = 25 \text{ mV}$, intervalo de potencial: +0,45 a +1,20V vs Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1}

A sensibilidade analítica da VOQ, em sistemas redox irreversíveis como é o caso do sulfentrazone, também sofre influência da amplitude de aplicação da onda quadrada. A figura 3.10 mostra que o aumento da intensidade de corrente é linear até 20 mV. Em amplitudes maiores não há mudança significativa na sensibilidade da técnica.

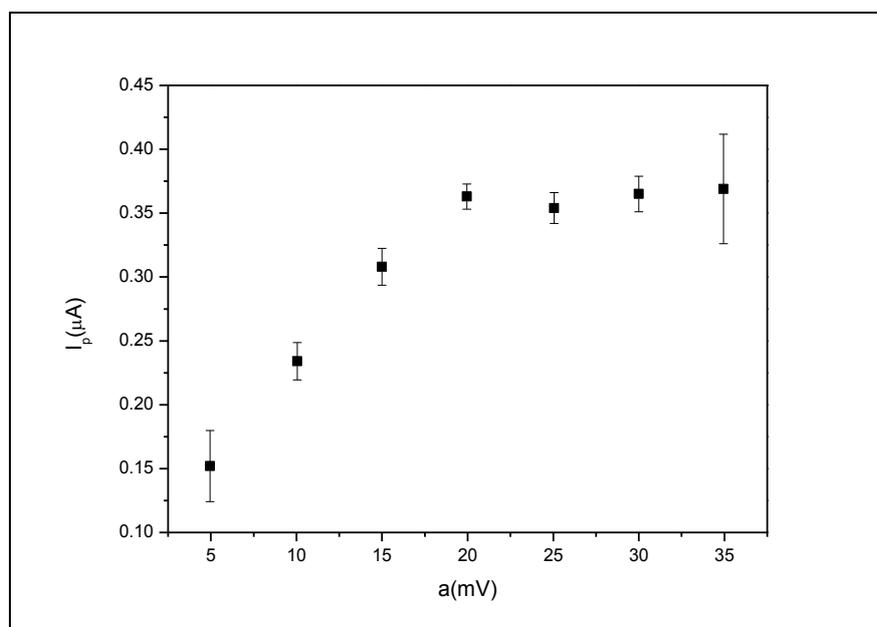


Figura 3.10. Média da corrente de pico de SFZ em função da amplitude. Condições: Sulfentrazone $10,7 \mu\text{mol L}^{-1}$, eletrólito pH 6,03, $t_{\text{eq}} = 15 \text{ s}$, $t_{\text{ag}} = 52 \text{ s}$, $\Delta E = 4,95 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ Hz}$, intervalo de potencial: +0,45 a +1,30V vs Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1}

No entanto, para os valores de 20, 25 e 30 mV os valores de I_p obtidos ficaram muito próximos, além de apresentarem baixos valores de DP. Sendo assim, foi necessário analisar também os voltamogramas (figura 3.11) do sulfentrazone nestas três condições diferentes. Para a amplitude de 20 mV obteve linha residual mais baixa quando comparada com 30 mV e pico mais alto quando comparado com 25 mV, sendo assim justificada a escolha da amplitude de 20 mV.

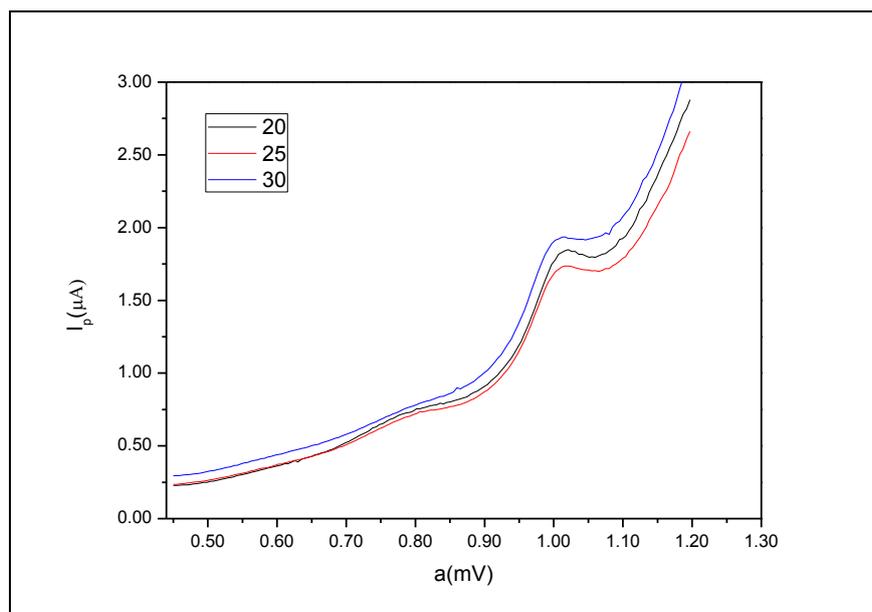


Figura 3.11. Voltamogramas das amplitudes 20, 25 e 30 mV. Condições: sulfentrazone $10,18 \mu\text{mol L}^{-1}$, eletrólito pH 6,03, $t_{\text{eq.}}=15 \text{ s}$, $t_{\text{ag}} = 52 \text{ s}$, $f = 100 \text{ Hz}$, $\Delta E = 4,95 \text{ mV}$, intervalo de potencial: +0,45 a +1,20V vs Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1}

Os parâmetros experimentais e instrumentais avaliados estão resumidos na tabela 3.2 e as melhores condições obtidas para cada parâmetro que foram usadas na obtenção da curva analítica.

3.3.3 Tempo de agitação (t_{ag})

A Figura 3.12 demonstra as respostas voltamétricas para soluções conhecidas do sulfentrazone dissolvidas no eletrólito tampão BR em função do tempo de agitação da solução antes de aplicação do tempo de equilíbrio. O efeito do tempo de agitação foi estudado com soluções de 5 e $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ preparadas por diluição de solução estoque preparada a partir da formulação ou de solução padrão de SFZ. É possível observar que nas três soluções testadas, o tempo de agitação de 90s foi o que obteve o maior valor de I_p justificando sua escolha para realização das análises. A comparação entre as duas soluções

de concentração $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ indicou que na solução padrão, a corrente de pico é significativamente mais elevada e o efeito do tempo de agitação torna-se mais evidente

Tabela 3.2 Média das melhores condições obtidas para cada parâmetro avaliado.

Parâmetros	Intervalo	Melhor condição	E_p (V)	I_p (μA)	$W_{1/2}$ (V)	$I_p/W_{1/2}$
Composição do EPC	0 – 7%	2,0%	1,022	0,4824	0,074	6,52
pH	3 - 9	6,03	0,999	0,391	0,066	5,92
Frequência (f)	12 -150 Hz	100 Hz	1,002	0,397	0,066	6,01
Altura de degrau (ΔE)	1 – 8 mV	5 mV	0,995	0,388	0,061	6,360
Amplitude (a)	5 - 35 mV	20 mV	1,008	0,363	0,065	5,26

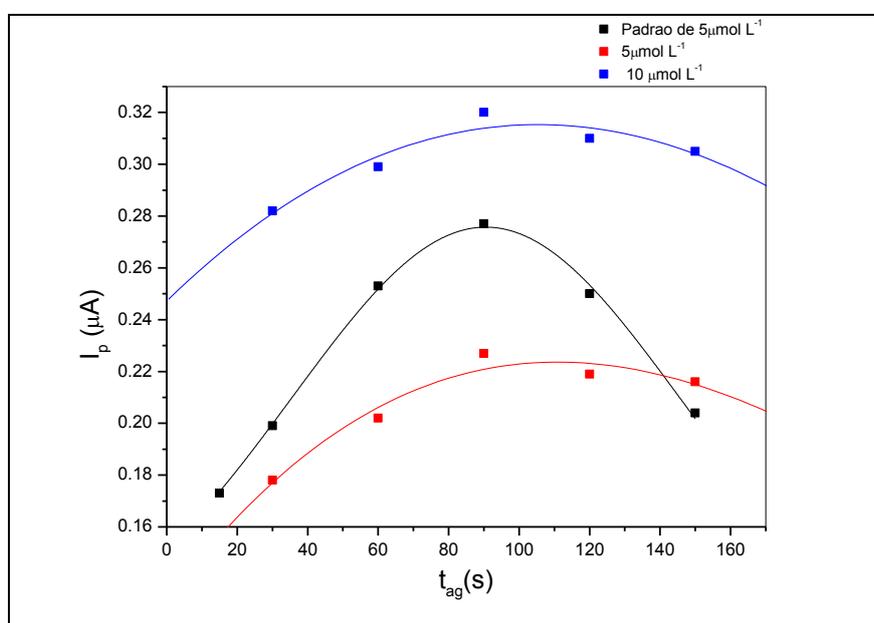


Figura 3.12. Dependência da corrente de pico em função do tempo de agitação

3.3.4 Curva analítica e estudo de determinação de SFZ na formulação por curva de adição de padrão

Para a obtenção desta curva analítica, foram utilizados os melhores valores dos parâmetros experimentais e instrumentais obtidos neste estudo. A curva analítica apresentada na Figura 3.13 foi determinada seguindo as recomendações da IUPAC (2002), que preconiza a utilização de seis medidas independentes completas do analito para a validação do método.

Uma relação linear entre I_p e a concentração de SFZ foi obtida no intervalo de concentração entre 5,234 a 31,258 $\mu\text{mol L}^{-1}$. A reta ($I_p (\mu\text{A}) = a + b.c (\mu\text{mol L}^{-1})$) obtida por regressão linear entre os dados de corrente de pico e a concentração é representada pela equação:

$$I_{p_c} (\mu\text{A}) = 0,01994 + 0,05106.c (\mu\text{mol L}^{-1}); r = 0,99883, \text{ DP da reta} = 0,01578 \text{ e } n = 6.$$

Com os dados da curva de corrente de pico em função da concentração pode-se calcular o LD através da equação $LD = 3dp/b$, em que dp representa o desvio padrão do coeficiente linear da reta e b o coeficiente angular da reta (Miller e Miller, 1988).

O LD obtido de $0,93 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ neste estudo foi mais baixo que do trabalho de Lima et al. (2010), único descrito na literatura para o estudo eletroquímico e eletroanalítico do herbicida sulfentrazone, no valor de LD de $2,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

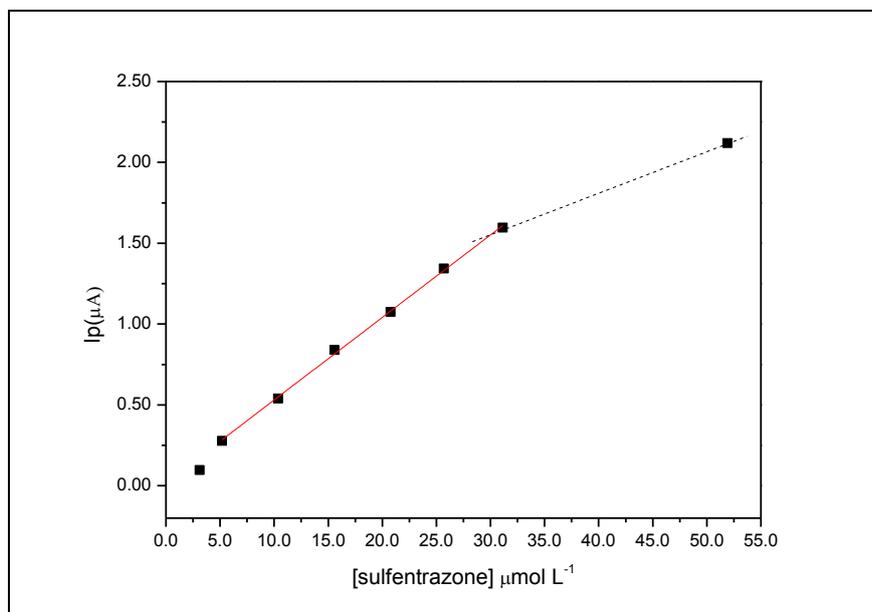


Figura 3.13. Curva analítica do SFZ. Condições: eletrólito pH= 6,03, $t_{\text{eq.}} = 15 \text{ s}$, $t_{\text{ag}} = 90\text{s}$, $\Delta E = 4,95 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ Hz}$, $a = 20 \text{ mV}$, intervalo de potencial: +0,45 a +1,30V vs Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1}

O estudo de adição do padrão foi realizado com três concentrações diferentes. Uma primeira medida foi realizada com a solução estoque de SFZ da formulação

comercial ($1,98 \text{ g L}^{-1}$). A segunda medida foi realizada após adição de $200,0 \text{ }\mu\text{L}$ de solução padrão na célula eletroquímica. Adicionou-se novamente $200,0 \text{ }\mu\text{L}$ de solução padrão e procedeu-se a terceira leitura.

A curva de adição de padrão é representada na Figura 3.14. A equação da reta obtida através de regressão linear da correlação entre a intensidade da corrente de pico e concentração de SFZ permite encontrar a concentração na amostra. O valor médio de concentração de SFZ na cela eletroquímica encontrado para quatro curvas de adição de padrão foi de $5,34 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ($n = 4$, $\text{DPR} = 33,63\%$) Esse valor corresponde a concentração de SFZ na amostra de $259 \pm 90 \text{ g/L}$ ($n = 4$). A concentração determinada está muito abaixo da determinada por titulação potenciométrica e do valor rotulado (500 g/L). Essa discrepância indica que os componentes de matriz desta amostra interferem na determinação.

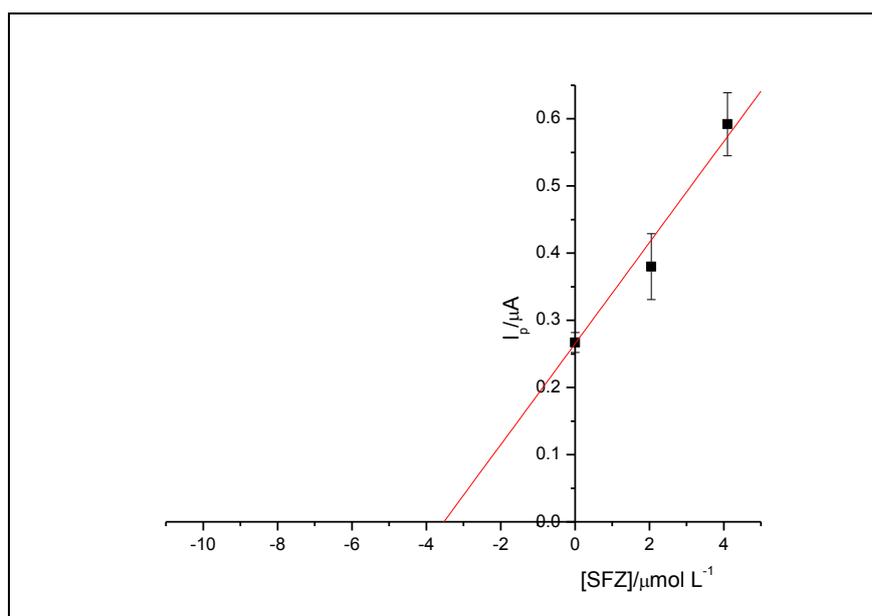


Figura 3.14. Curva de regressão linear do estudo de adição do padrão.

3.3.5 Estudo da dependência da corrente de pico em função da concentração

Este estudo foi realizado, com a formulação comercial usando o método proposto de VOQ utilizando-se das melhores condições experimentais e instrumentais obtidos neste estudo mostradas na Tabela 3.2. Este estudo serviu para estimar a região de resposta linear entre a corrente de pico e a concentração de SFZ em soluções preparadas por diluição da formulação comercial BORAL 500SC[®].

A razão deste estudo foi o insucesso na determinação de SFZ na matriz da formulação comercial usando curva de adição de padrão. A justificativa é dada na comparação das retas das figuras 3.13 e 3.15. A inclinação da reta da curva analítica é significativamente superior a outra reta provocando uma variação de sensibilidade do método.

Dessa forma, conhecer a região de resposta linear usando soluções de SFZ preparadas por diluição da formulação permitiu planejar melhor um estudo de degradação do SFZ empregando o método voltamétrico proposto quanto à concentração inicial de SFZ.

Foram obtidas as seguintes regiões de resposta linear: os intervalos de concentração entre 2,547 a 30,56 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para a primeira região linear e 30,56 a 100,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para a segunda região linear demonstradas na Figura 3.15.

Foi constatada uma variação linear da corrente de pico com a variação da concentração do analito no intervalo de concentração de 1 a 12 mg L^{-1} na primeira região linear. A reta ($I_p (\mu\text{A}) = a + b.c (\mu\text{g L}^{-1})$) obtida por regressão linear entre os dados de corrente de pico e a concentração é representada pela equação:

$$I_{p_c} (\mu\text{A}) = -0,05555 + 0,03264.c (\mu\text{mol L}^{-1}); r = 0,99863 \text{ e } n = 6.$$

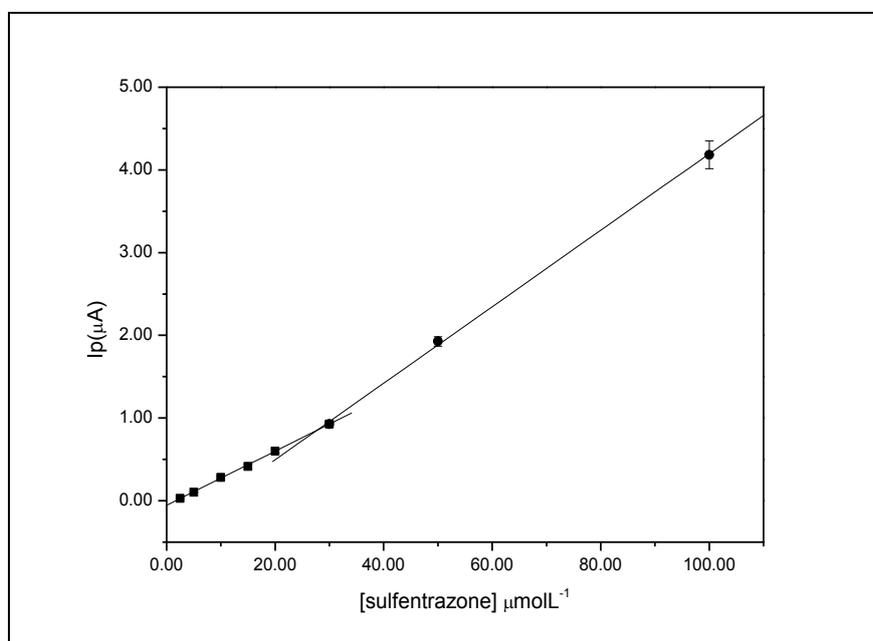


Figura 3.15. Dependência da corrente de pico com a concentração de SFZ. Condições: sulfentrazona 10,18 $\mu\text{mol L}^{-1}$, eletrólito pH= 6,03, $t_{\text{eq.}} = 15 \text{ s}$, $t_{\text{ag}} = 90\text{s}$, $\Delta E = 4,95 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ Hz}$, $a = 20 \text{ mV}$, intervalo de potencial: +0,45 a +1,30V vs Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1}

3.3.6 Estudo de degradação

O processo de degradação ocorrido na solução estoque de SFZ é apresentado na Figura 3.16, em que é possível acompanhar os valores de I_p . Na primeira metade do estudo ocorre uma diminuição deste parâmetro enquanto na segunda metade do estudo (($t \geq 72$ dias) inicia-se um aumento destes valores.

Os voltamogramas apresentados na Figura 3.17 correspondem as medidas voltamétricas realizadas após dias de armazenamento da solução de SFZ mantida armazenada em estufa DBO, que foi diluída no momento da medida em tampão BR de pH 6,03. É possível observar que no tempo zero a corrente apresentou um valor maior quando comparado com o tempo de 72 dias. No entanto, contrariando o comportamento previsto de diminuição da corrente com o passar do tempo, podemos observar que a última medida realizada apresentou o maior valor de corrente.

Para melhor entendimento deste comportamento, apresentado para o SFZ mantido em solução estoque, foram realizadas medidas do pH, da condutividade e determinação do número de H^+ tituláveis usando titulação potenciométrica (Tabela 3.3).

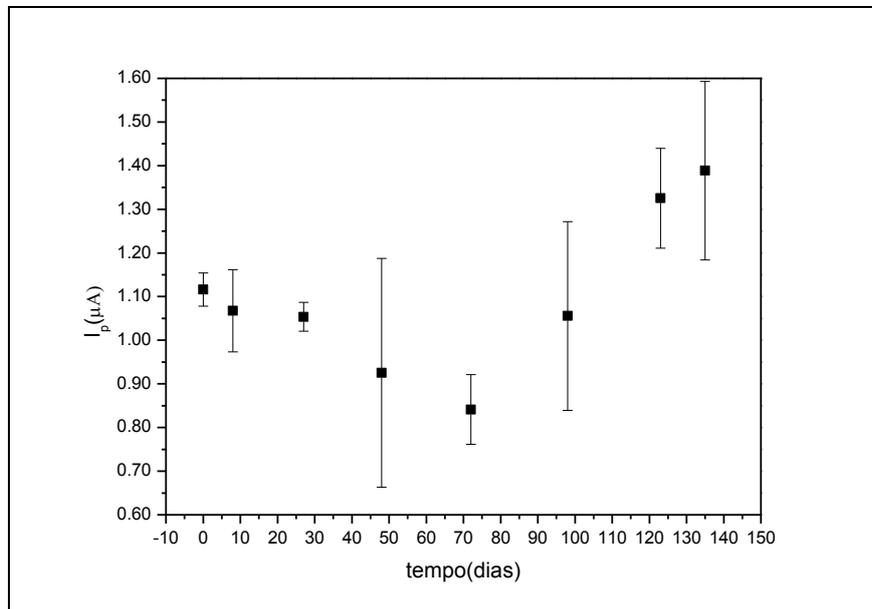


Figura 3.16. Dependência da corrente de pico em função do tempo de estocagem da solução. Condições: concentração inicial de SFZ $1,53 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, eletrólito pH 6,03, $t_{cq}=15 \text{ s}$, $t_{ag} = 90\text{s}$, $f = 100 \text{ Hz}$, $\Delta E= 4,95\text{mV}$, $a = 20 \text{ mV}$, intervalo de potencial: +0,45 a +1,20V vs Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1} .

É possível observar que a mudança sofrida de pH não foi significativa, no entanto, a condutividade da solução duplicou indicando a formação de espécies com cargas. De acordo com Ohlweiler (1981), a condutometria mede a condutância elétrica de soluções

iônicas gerada a partir da migração de íons positivos e negativos, através da aplicação de um campo eletrostático. Sendo assim, o número de íons presentes, em uma solução, influencia nos valores obtidos de condutividade.

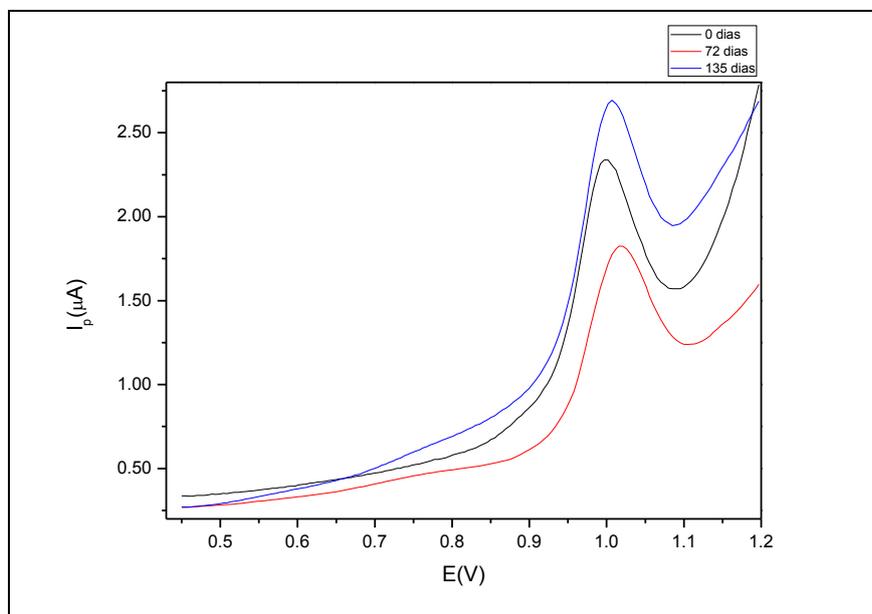


Figura 3.17. Voltamogramas das medidas realizadas em tempos diferentes. Condições: eletrólito pH= 6,03, $t_{eq.} = 15$ s, $t_{ag} = 90$ s, $\Delta E = 4,95$ mV, $f = 100$ Hz, $a = 20$ mV, intervalo de potencial: +0,45 a +1,30V vs Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹

Outro parâmetro determinado por titulação ácido-base foi o número de mols de H⁺ tituláveis, o qual também apresentou um crescimento confirmando a degradação do SFZ com conseqüente formação de espécies que apresentam caráter ácido mais fraco quando comparado com o SFZ, visto que houve aumento de pH.

Tabela 3.3. Medidas comparativas de pH, condutividade e número de íons H⁺ tituláveis de uma solução de SFZ, em tempos diferentes de armazenamento.

Solução	pH	Condutividade (µS/cm)	Mol de H⁺ tituláveis
Recém-preparada (t=0 d)	5,07	5,51	1,27 mol L ⁻¹
Armazenada (t=153 d)	5,51	10,33	1,85 mol L ⁻¹

O aumento da corrente de pico é de difícil interpretação. Algumas hipóteses podem ser levantadas como a diminuição do efeito dos componentes da formulação que influenciam na sensibilidade do método voltamétrico com o aumento do tempo de

armazenamento e formação de produtos de degradação do SFZ com comportamento eletroquímico similar ao SFZ.

3.4 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho descrevem com sucesso o desenvolvimento de método voltamétrico de redissolução adsortiva para a determinação do SFZ. Os melhores resultados analíticos com eletrodo de carbono modificado foram registrados com composição de 2,0% de óxido de bismuto, em tampão BR de pH 6,03, frequência de 100 Hz, amplitude de 20,0 mV e incremento de potencial de 5 mV. O sulfentrazone apresentou um pico de oxidação irreversível.

O limite de detecção obtido com EPCMOB foi $0,93 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ pode ser considerado um resultado satisfatório e indica uma potencialidade de aplicação da metodologia em amostras de águas e alimentos.

O estudo da degradação deve ser repetido em condições melhor controladas, como de pH, temperatura diferente da utilizada e controle de força iônica, para verificação se o método voltamétrico pode ser uma técnica confiável em estudos de degradação do SFZ em meio aquoso.

REFERÊNCIAS

- AGROFIT- Sistema de agrotóxicos fitossanitários, 2013. Disponível em < http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em 10 jun. 2013.
- ANVISA, 2013. Índice Monográfico do Sulfentrazone. Disponível em < <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/0841cf0047459762a024f43fbc4c6735/s09.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em 19 mai. 2013.
- AHRENS, H. W., 2002. *Herbicide Handbook*; Weed Science Society of America: Champaign, IL, 8 ed.
- ARMAS, E.D., MONTEIRO, R.T.R., AMÂNCIO, A.V., CORREA, R.M.L., GUERCIO, M.A., 2005. Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica. **Quím. Nova**, v.28, p.975–982.
- BARROS, E.G. S. OLIVEIRA, H.R. FIORUCCI, A.R. FILHO, E.B. SOLALIENDRES, M.O., 2012. Avaliação do eletrodo de pasta de carbono para a detecção voltamétrica do herbicida sulfentrazone. In: 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Disponível em < <http://sec.sbq.org.br/cdrom/35ra/resumos/T0043-1.pdf>>. Acesso em 10 fev. 2014.
- BLANCO, F. M. G., VELINI, E. D., FILHO, A. B., 2010. Persistência do herbicida sulfentrazone em solo cultivado com cana-de-açúcar. **Bragantia**, v. 69, p. 71-75.
- BORGO, C. A.; LAZARIN, A. M.; DAVANZO, C. U.; GUSHIKEM, Y., 2003. Preparação e caracterização do complexo cobaloxima e sua utilização na construção de um eletrodo modificado. Um experimento eletroquímico no curso de graduação. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 943-947.
- BRUM, C. S.; FRANCO, A. A.; SCORZA JUNIOR, R. P., 2013. Degradação do herbicida sulfentrazone em dois solos de Mato Grosso do Sul. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 5, p. 558-564
- CHEN, A. W., 2004. ELISA and liquid chromatography/mass spectrometry/mass spectrometry methods for sulfentrazone and its acid metabolite in groundwater samples. In: CLARCK, J. M.; OHKAWA, H. **New discoveries in agrochemicals** v. 892, p. 295-303.
- CLERK, H., 1997. Sulfentrazone; Establishment of Tolerances; U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, p. 10703-10708.
- DAYAN, F.E., ARMSTRONG, B.M., WEETE, J.D., 1998. Inhibitory activity of sulfentrazone and its metabolic derivatives on soybean (*Glycine max*) protoporphyrinogen oxidase. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, p. 2024–2029.
- DORDEVIĆ, J., PAPP, Z., GUZSVÁNY, V., SVANCARA, I., TRTIĆ-PETROVIĆ, T., PURENOVIĆ, M., VYTRÁS, K., 2012. Voltammetric Determination of the Herbicide *Linuron* Using a Tricresyl Phosphate-Based Carbon Paste Electrode. **Sensors**, v.12, p. 148-161.
- EPA - Environmental Protection Agency, 2011. Federal Register, Rules and Regulations, v. 76, n. 22, p. 5704 – 5711. Disponível em < <http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2011-02-02/pdf/2011-2275.pdf>>. Acesso em 10 jun. 2013.

EPA - Environmental Protection Agency, 2012. Federal Register: sulfentrazone: pesticide tolerances, 2012. Disponível em < / <http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2012-09-28/pdf/2012-23986.pdf> >. Acesso em 25 jan. 2014.

FIORUCCI, A. R., CAVALHEIRO, E.T.G., 2002. The use of carbon paste electrode in the direct voltammetric determination of Tryptophan in pharmaceutical formulations. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 28, p. 909-915.

FMC Corporation, 1995. Technical Bulletin of Sulfentrazone. FMC Corporation, Philadelphia, PA.

KISSINGER, P.T., PREDDY, C.R., SHOUP, R.E., HEINEMAN, W.R., 1996. Fundamental Concepts of Analytical Electrochemistry, In: KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. **Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry**, 2 ed., New York, p. 48-49.

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

GOMEZ-ARROYO, S.; MARTINEZ-VALENZUELA, C.; VILLALOBOS-PIETRINI, R.; WALISZEWSKI, S.; 2011. Pesticides: Genotoxic Risk of Occupational Exposure. In: STOYTCHIEVA, M. **Pesticides - The Impacts of Pesticides Exposure**. Croácia-Europa, Intech, p. 303-341. Disponível em < <http://www.intechopen.com/download/get/type/pdfs/id/13234> >. Acesso em 25 jan. 2014.

GREY, T. L.; WALKER, R. H.; WEHTJE, G. R.; ADAMS JR, J.; DAYAN, F. E.; WEETE, J. D.; HANCOCK, H. G.; KWON, O., 2000. Behavior of Sulfentrazone in ionic exchange resins, electrophoresis gel and cation saturated soils. **Weed Science**, v. 48, p. 239-247.

GUZSVANY, V. J.; FERENC, F. G.; BJELICA, L. J.; OKRESZ, S. N., 2005. Voltammetric determination of imidacloprid and thiamethoxam. **Journal of the Serbian Chemical Society**, Serbia, v. 70, n. 5, p. 735-743.

GARRIDO, E. M., DELERUE-MATOS, C.; LIMA, J. L. F. C.; BRETT, A. M. O., 2004. Electrochemical Methods in Pesticides Control. **Analytical Letters**, v. 37, n. 9, p. 1755–1791.

HEALTH CANADA PEST MANAGEMENT REGULATORY AGENCY, 2010. **Evaluation Report**, p. 1-144. Disponível em < http://publications.gc.ca/collections/collection_2010/arla-pmra/H113-26-2010-8-eng.pdf?>. Acesso em 14 jun. 2013.

HELA, D. G.; LAMBROPOULOU, D. A.; KONSTANTINOY, A. K.; ALBANIS, T. A., 2005. Environmental monitoring and ecological risk assessment for pesticide contamination and effects in Lake Pamvotis, northwestern Greece. **Environ. Toxicol. Chem.**, v.24, n. 6, p. 1548– 1556.

JACOBS, J. M.; JACOBS, N. J.; 1987. Oxidation of protoporphyrinogen to protoporphyrin, a step in chlorophyll and haem biosynthesis. **Biochemical Journal**, v.244, p.219-224.

KIM, I. Y., 1995. **Analytical Methodology for Determination of Sulfentrazone and its Metabolites in/on Winter Wheat**. FMC Corporation – Agricultural Chemical Group.

Disponível em < http://www.epa.gov/pesticides/methods/rammethods/1995_076M.pdf> . Acesso em 20 mai. 2013.

KALCHER, K.; 1990. Chemically modified carbon paste electrodes in voltammetric analysis. **Electroanal.**, v. 2, n. 6, p. 419.

KRAMER, G. F., 1994. **Memorandum**. Office of Prevention , Pesticides and Toxic Substances. Washington, DC: Environmental Protection Agency (EPA). Disponível em < http://www.epa.gov/pesticides/chem_search/cleared_reviews/csr_PC-129081_25-Apr-94.pdf >. Acesso em 13 jan. 2014.

KRAMER, G. F., 1996. **Memorandum**. Office of Prevention , Pesticides and Toxic Substances. Washington, DC: Environmental Protection Agency (EPA). Disponível em , http://www.epa.gov/pesticides/chem_search/cleared_reviews/csr_PC-129081_14-Jun-96_064.pdf>. Acesso em 10 jun. 2013.

LEUNG, L.Y., LYGA, J.W., ROBINSON, R.A., 1991. Metabolism and distribution of the experimental triazolone herbicide F6285. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 39, p.1509–1514.

LIMA, A. C. A; MELO, A. M. S.; PIRES, E. V.; FERREIRA, R. C. S.; SANT'ANA, A. E. G.; GOULART, M. O.F.; ABREU, F. C., 2010. Electroanalytical studies of sulfentrazone in protic medium, its degradation by the electro-Fenton process, and toxicity assessment using ss- DNA. **Chemosphere**, v.81, p.884-889.

LIMA, F. DE; GOZZI, F.; FIORUCCI, A.R.; CARDOSO, C.A.L.; ARRUDA, G.J.; FERREIRA, V.S., 2011. Determination of linuron in water and vegetable samples using stripping voltammetry with a carbon paste electrode. **Talanta**, v. 83, p. 1763-1764.

LOVRIC, M. KOMORSKY-LOVRIC, S. MURRAY, R.W. Adsorption effects in square-wave Voltammetry of totally irreversible redox Reactions. *Eletrochimica Acta*, v. 33, n. 6, p.739-744, 1988.

LOWE, K.; AUSTIN, L.; MITKUS, R.; WASSEL, W. D.; 2009. **Memorandum**. Office of Prevention , Pesticides and Toxic Substances. Washington, DC: Environmental Protection Agency (EPA). Disponível em < http://www.epa.gov/pesticides/chem_search/hhbp/R168772.pdf>. Acesso em 20 mai. 2013.

MANISANKAR, P.; SELVANATHAN, G.; VEDHI, C., 2006. Determination of pesticides using Heteropolyacid montmorillonite clay-modified electrode with surfactant. **Talanta**, v. 68, p. 686-692.

MARTINEZ, C. O.; SILVA , C. M. M. S.; FAY, E. F.; ABAKERLI, R. B.; MAIA, A. H. N.; DURRANT, L. R., 2008a. The effects of moisture and temperature on the degradation of sulfentrazone. **Geoderma**, n.47, p. 56-62.

MARTINEZ, C. A.; SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F.; MAIA, A. H. N.; ABAKERLI, R. B.; DURRANT, L. R., 2008b. Degradation of the herbicide sulfentrazone in a Brazilian Typic Hapludox soil. **Soil Biology & Biochemistry**, v.40, p. 879-886.

MAZLOUM-ARDAKANI, M.; BEITOLLAHI, H.; AMINI, M. K.; MIRKHALAF, F.; ABDOLLAHI-ALIBEIK, M.; 2010. New strategy for simultaneous and selective voltammetric determination of norepinephrine, acetaminophen and folic acid using ZrO₂ nanoparticles-modified carbon paste electrode. **Sensors and Actuators**, v. 151, p. 243–249.

- MILLER, J. I., 1997. **Pesticide Fact Sheet, Registration of a New Chemical**. U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, p. 9.
- MILLER, J. C.; MILLER, J. N.; 1988. **Statistics for Analytical Chemistry**, 2 ed. Chichester, UK.
- MONQUERO, P. A.; DA SILVA, P. V.; ORTIZ, F. G.; ORZARI, I.; OLIVERIA, C. T., 2010. Lixiviação e persistência dos herbicidas Sulfentrazone e Imazapic. **Planta Daninha**, v. 28, n. 1, p. 185-195.
- NAVARATNE, A.; PRIYANTHA, N.; 2011. Chemically Modified Electrodes for Detection of Pesticides. In: STOYTICHEVA, M. **Pesticides in the Modern World - Trends in Pesticides Analysis**. Croácia-Europa, Intech, p. 453-465. Disponível em <<http://www.intechopen.com/books/pesticides-in-the-modern-worldtrends-in-pesticides-analysis/chemically-modified-electrodes-for-detection-of-pesticides>>. Acesso em 25 jan. 2014
- OHMES, G. A.; MUELLER, T. C.; 1999. Liquid Chromatographic Determination of Sulfentrazone in Soil. **Journal of AOAC International**, v.82, p. 1214-1216.
- OHLWEILER, O. A., 1981. **Fundamentos de Análise Instrumental**. Livros Técnicos Científicos, p. 327-345.
- PARAÍBA, L.C., CERDEIRA, A.L., SILVA DA, E.F., MARTINS, J.S., COUTINHO, H.L.C., 2003. Evaluation of soil temperature effect on the herbicide leaching potential into groundwater in the Brazilian cerrado. **Chemosphere**, v.53, p.1087–1095.
- PEDROSA, V. A.; CODOGNOTO, L.; AVACA, L.A.; 2003. Electroanalytical Determination of 4-Nitrophenol by Square Wave Voltammetry on Diamond Electrodes **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, n. 4, p. 530-535.
- PEREIRA, A. V.; GARABELI, A. A.; SCHUNEMANN, G. D.; BORCK, P. C.; 2011. Determinação da constante de dissociação (k_a) do captopril e da nimesulida – Experimentos de química analítica para o curso de farmácia. **Quim. Nova**, v. 34, n. 9, p. 1656-1660.
- POLUBESOVA, T., NIR, S., RABINOVITZ, O., BORISOVER, M., RUBIN, B., 2003. Sulfentrazone adsorbed on micelle-montmorillonite complexes for slow release in soil. **J. Agric. Food Chem.**, v. 51, p. 3410–3414.
- RAO, T. N.; 2012. Determination of anilide herbicide residues in soybean oil samples by matrix Solid-phase dispersion and liquid chromatography with ultravioleta detection. **International journal of advanced scientific and technical research**, v. 5, n. 2, p. 50 - 55.
- RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S., 2005. **Guia de herbicidas**, 5. ed. Londrina-PR, p.484-490.
- SERAFINI, M. P. **Division of Solid and Hazardous Materials**. New York – USA: New York State Department of Environmental Conservation, 2006. 3- 4 p. Disponível em <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/herb-growthreg/sethoxydim-vernolate/sulfentrazone/EH_1416_Wdrawl.pdf>. Acesso em 20 jan. 2013.
- SHEVCHUK, N. A., 1996. Analytical Methodology for the Determination of Sulfentrazone, 3- Desmetil Sulfentrazone, and 3- Hidroximetil Sulfentrazone em várias matrizes. **FMC Corporation**, p. 39-75

SIMÕES, F. R., VAZ, C. M. P.. **Determinação eletroanalítica do pesticida paration metílico em eletrodo de carbono vítreo.** São Carlos-SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2006. 1- 14p.(Documento 26).

SISWANA, M., OZOEMENA, K. I., NYOKONG, T., 2008. Electrocatalytic Detection of Amitrole on the Multi-Walled Carbon Nanotube – Iron (II) tetra-minophthalocyanine Platform. **Sensors**, v. 8, p. 5096-5105.

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

SVANCARA, I.; VYTRAS, K.; BAREK, J. e ZIMA, J.; 2001. Carbon paste electrodes in modern electroanalysis. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 31, p. 311-345.

SVANCARA, I., VYTRAS, K., KALCHER, K., WALCARIUS, A., WANG, J., 2009. Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers, and Notes: A Review on the Occasion of the 50-Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry and Electroanalysis. **Electroanalysis**, v.21, n.1, p. 7-28.

VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S.; MACHADO, S. A. S.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A., 1996. **Análise de pesticidas por técnicas eletroanalíticas.** São Carlos –SP: Embrapa, 1996, p. 1-12, n.7 (Comunicado técnico).

ZIDAN, M.; TEE T. W.; ABDULLAH A. H.; ZAINAL Z.; KHENG G. J., 2011. Electrochemical Oxidation of Paracetamol Mediated by Nanoparticles Bismuth Oxide Modified Glassy Carbon Electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 6, p. 279-288.

ZIDAN, M.; TEE T. W.; ABDULLAH A. H.; ZAINAL Z.; KHENG G. J.; 2011. Electrochemical Oxidation of Ascorbic Acid Mediated by Bi₂O₃ Microparticles Modified Glassy Carbon Electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v.6, p. 289-300.

ZIV, D.; MISHAEL, Y. G.; 2008. Herbicide Solubilization in Micelle-Clay Composites as a Basis for Controlled Release Sulfentrazone and Metolachlor Formulations. **J. Agric. Food Chem.**, v. 56, p. 9159-9165.

APÊNDICE

TABELA 3.4- Preparo das pastas de carbono modificadas com Bi_2O_3

Composição (m/m) grafite / óleo / modificador	Grafite (g)	Óleo (g)	Modificador (g)
75% / 25% / 0%	3,0000	1,0000	0,0000
74% / 25% / 1%	2,9600	1,0000	0,0400
73,5% / 25% / 1,5%	2,9400	1,0000	0,0600
73% / 25% / 2%	2,9200	1,0000	0,0800
72% / 25% / 3%	2,8800	1,0000	0,1200
71% / 25% / 4%	2,8400	1,0000	0,1600
70% / 25% / 5%	2,8000	1,0000	0,2000
69% / 25% / 6%	2,7600	1,0000	0,2400
68% / 25% / 7%	2,7200	1,0000	0,2800

TABELA 3.5- Médias e desvios-padrão dos parâmetros obtidos para a oxidação eletroquímica de SFZ com os EPCs de diferentes composições para voltamogramas registrados em pH 6,00.

%(m/m) de Bi_2O_3	E_p (V)	I_p (μA)	$W_{1/2}$ (V)	DPR I_p (%)
0,00%	1,002	0,527	0,072	20,26
1,00%	1,021	0,4039	0,075	6,46
1,53%	0,996	0,4835	0,075	4,96
2,05%	1,022	0,4824	0,074	1,48
3,12%	1,011	0,4426	0,080	4,11
4,03%	0,996	0,4199	0,069	8,60
5,09%	1,002	0,4224	0,070	5,11
6,02%	1,021	0,4203	0,069	5,73
7,02%	1,002	0,3507	0,070	5,20

TABELA 3.6 - Médias e desvios-padrão (n=6) dos resultados para a oxidação eletroquímica de SFZ obtidos com eletrólito tampão BR de diferentes valores de pH.

pH	E_p (V)	I_p(μA)	$W_{1/2}$ (V)	DPR I_p(%)
3,01	1,200	0,315	0,100	24,5
4,10	1,114	0,335	0,056	8,66
5,13	1,058	0,335	0,060	6,25
6,03	0,999	0,391	0,066	4,52
7,09	0,971	0,258	0,076	2,70
8,10	1,000	0,230	0,100	5,21
9,04	1,000	0,193	0,100	9,11

TABELA 3.7 – Valores do coeficiente de transferência eletrônica (αn) para cada frequência adotada para registro dos voltamogramas.

Frequência (Hz)	αn
12	1,25
25	1,16
50	1,10
75	1,10
100	1,03
125	1,10
150	1,05
Média	1,10

TABELA 3.8- Médias e desvios-padrão dos parâmetros obtidos para a oxidação eletroquímica de SFZ em pH 6,03 em estudos da influência da altura de degrau.

ΔE (mV)	E_p (V)	I_p (μA)	$W_{1/2}$ (V)	DPR I_p (%)	$I_p / W_{1/2}$
1,05	0,995	0,236	0,072	8,069	3,277
1,95	0,995	0,270	0,067	15,13	4,029
3,00	0,996	0,281	0,065	8,549	4,323
4,05	0,999	0,338	0,064	5,460	5,281
4,95	0,995	0,388	0,061	8,180	6,360
6,00	1,005	0,411	0,061	11,07	6,737
7,05	1,006	0,397	0,062	4,229	6,403
7,95	1,008	0,420	0,053	10,04	7,972

TABELA 3.9-Médias e desvios padrão para a oxidação eletroquímica do SFZ em estudo da influência da amplitude.

a (mV)	E_p (V)	I_p (μA)	$W_{1/2}$ (V)	DPR I_p (%)	$I_p / W_{1/2}$
4,95	1,010	0,152	0,063	18,0	2,41
10,05	1,016	0,234	0,060	6,22	3,90
15,00	1,011	0,308	0,062	4,67	4,96
19,95	1,008	0,363	0,065	2,69	5,26
25,05	1,002	0,354	0,071	3,41	4,98
30,00	0,997	0,365	0,068	3,80	5,36
34,95	0,998	0,369	0,071	11,6	5,19

TABELA 3.10- Médias e desvios padrão dos parâmetros para a oxidação eletroquímica de SFZ ($10,7 \mu mol L^{-1}$) em função do tempo de agitação.

t_{ag} (s)	E_p (V)	I_p (μA)	$W_{1/2}$ (V)	DPR I_p (%)	$I_p / W_{1/2}$
30	1,000	0,282	0,067	7,34	4,20
60	1,004	0,299	0,068	7,35	4,39
90	1,014	0,320	0,064	6,96	5,00
120	1,016	0,310	0,063	3,57	4,92
150	0,017	0,305	0,068	8,65	4,48

TABELA 3.11 - Médias e desvios padrão dos parâmetros para a oxidação eletroquímica de SFZ ($5 \mu\text{mol L}^{-1}$) em função do tempo de agitação.

$t_{ag}(s)$	E_p (V)	I_p (μA)	$W_{1/2}$ (V)	DPR I_p (%)	$I_p / W_{1/2}$
30	0,997	0,178	0,061	9,88	2,91
60	1,005	0,202	0,061	5,62	3,31
90	1,002	0,227	0,064	2,63	3,54
120	1,007	0,219	0,068	14,0	3,22
150	1,005	0,216	0,066	9,32	3,27