



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

---

**ESTUDOS ELETROANALÍTICOS DO HERBICIDA  
CLORANSULAM METÁLICO UTILIZADO NA CULTURA  
DA SOJA**

**Erica Amorim da Silva**

**DOURADOS – MS  
FEVEREIRO DE 2016**





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

---

## **ESTUDOS ELETROANALÍTICOS DO HERBICIDA CLORANSULAM METÍLICO UTILIZADO NA CULTURA DA SOJA**

**Acadêmica: Erica Amorim da Silva**  
**Orientador: Prof. Dr. Antonio Rogério Fiorucci**  
**Co-orientador: Prof. Dr. Gilberto José de Arruda**

“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 2016**



“Sorria e acene.”

Capitão.

## AGRADECIMENTOS

- ✓ O Deus todo poderoso que me abençoou com muita saúde e paciência para chegar ao fim de um trabalho gratificante e edificante na minha vida;
- ✓ Ao meu Orientador e Co-orientador pelo tempo empregado, pela dedicação e carinho com que me auxiliaram a passar esses dois anos de crescimento profissional e pessoal.
- ✓ As minhas amigas e amigos de laboratório, Eliane, Talita, Ellen, Aline e Ronaldo pelas alegrias divididas.
- ✓ A minha família que mesmo longe e sem compreender nada de química me apoiou por entender a importância dessa etapa cumprida, principalmente meu pai que desde sempre priorizou meus estudos.
  - ✓ A banca examinadora pela contribuição a ser dada.
  - ✓ A UEMS pelas oportunidades oferecidas.
  - ✓ À CAPES pela bolsa concedida.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	iv
LISTA DE FIGURAS .....	vii
LISTA DE TABELAS .....	x
LISTA DE ABREVIACÕES .....	xi
RESUMO .....	xii
ABSTRACT .....	xiii
CAPÍTULO 1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS .....	1
1.1 HERBICIDAS .....	1
1.1.1 Uso negligente e sem rotação de herbicidas .....	2
1.1.2 Principais métodos de degradação de pesticidas .....	3
1.2 MÉTODOS ELETROANALÍTICOS.....	4
1.2.1 As técnicas voltamétricas .....	4
1.2.2 A voltametria cíclica (VC) .....	5
1.2.3 A voltametria de onda quadrada (VOQ).....	7
1.3 MÉTODO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELETROQUÍMICA .....	8
1.4 O HERBICIDA CLORANSULAM METÍLICO (CSM).....	9
1.4.1 Métodos para determinação do cloransulam metílico .....	10
1.5 ELETRODOS A BASE DE ÓXIDO DE BISMUTO (III) UTILIZADOS EM VOLTAMETRIA .....	12
REFERÊNCIAS .....	14
CAPÍTULO 2 - ESTUDO ELETROQUÍMICO E DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ELETROANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DO HERBICIDA CLORANSULAM METÍLICO UTILIZANDO ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM ÓXIDO DE BISMUTO (III) .....	19
1 INTRODUÇÃO.....	20
2 MATERIAIS E MÉTODOS .....	23
2.1 Equipamentos e reagentes .....	23
2.1.1 Equipamentos .....	23
2.1.2 Reagentes e soluções .....	23
2.2 Preparo do eletrodo de pasta de carbono sem modificador e com modificador óxido de bismuto. ....	24

2.3 Estudo para desenvolvimento do método voltamétrico para determinação do herbicida CSM.....	24
2.4 Estudo da influencia da concentração do herbicida CSM na corrente de pico.....	25
2.5 Determinação de CSM em amostra de formulação comercial de herbicida por método de adição de padrão.....	25
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	26
3.1 Comportamento eletroquímico .....	26
3.1.1 Estudo da composição do eletrodo de pasta de carbono .....	26
3.1.2 Estudo da interferência do pH do eletrólito na detecção do herbicida .....	27
3.1.3 Estudo da velocidade de varredura .....	30
3.1.4 Influência do sentido de varredura de potenciais .....	32
3.1.5 Estudo de espectroscopia de impedância eletrônica .....	34
3.1.6 Determinação da área eletroquímica dos eletrodos de trabalho.....	35
3.2. Influencias experimentais utilizando VOQ .....	36
3.2.1 Influencia da composição e concentração do eletrólito de suporte com VOQ.....	36
3.3 Estudos da influencia dos parâmetros instrumentais.....	38
3.3.1 Estudo dependência do intervalo de varredura.....	38
3.3.2 Estudo tempo de equilíbrio.....	39
3.3.3 Estudo influencia da frequência ( $f$ ).....	40
3.3.4 Estudo da influência da Altura de degrau ( $\Delta E$ ) .....	42
3.3.5 Estudo da influência da Amplitude ( $a$ ) .....	44
3.4 Curva analítica e estudo de determinação de CSM na formulação. ....	45
3.4.1 Curva de adição.....	45
3.5 Titulações condutométricas para determinação da concentração de CSM na formulação. ....	48
4. CONCLUSÕES .....	50
REFERÊNCIAS .....	51
APÊNDICE .....	55

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 Representação esquemática do circuito no potenciostato, em que  $i(t)$  é a corrente em função do tempo e  $E(t)$  é o potencial em função do tempo.....5
- Figura 1.2 – Sinais de potenciais de excitação usados em voltametria cíclica. (SKOOG *et al*,2002).....5
- Figura 1.3 Representação gráfica de voltamograma obtido por voltametria cíclica de um processo de oxiredução reversível, em que  $E_{pa}$  é o potencial anódico;  $E_{pc}$  é o potencial catódico;  $I_{pa}$  é a corrente de pico anódico; e  $I_{pc}$  corrente de pico catódico.....6
- Figura 1.4 - Geração de sinal de excitação em voltametria de onda quadrada. O sinal em degraus de (a) é adicionado a rampa de pulsos de (b) para dar um sinal de excitação de onda quadrada em (c). A resposta da corrente  $\Delta I$  é igual à corrente medida no potencial 1,  $i_1$  (próximo ao final de aplicação do pulso direto) subtraída da corrente no potencial 2,  $i_2$  (próximo ao final de aplicação do pulso reverso) (SKOOG *et al*, 2002).....7
- Figura 1.5: Circuito elétrico equivalente de uma célula eletroquímica para um processo de eletrodo simples.  $R_{\Omega}$  é a resistência da solução, dos contatos e dos materiais de eletrodo,  $Z_f$  a impedância do processo de eletrodo e  $C_d$ , a capacitância da dupla camada (adaptado de BRETT, 1996).....8
- Figura 2.1: Estrutura molecular do CSM.....20
- Figura 2.2 –v Figura 2.3 – Voltamogramas obtidos no intervalo de pH de 1,73 a 7,09. Inserção: Dependência das correntes de pico médias em função dos valores de pH. Condições: cloransulam metílico  $5,65 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em tampão BR pH 3,00,  $v/s$ : 60 mV,  $t_{eq}$ =15s, intervalo de potencial: +0,1 a +1,0 V vs Ag/AgCl/KCl 3 mol L<sup>-1</sup> .....27
- Figura 2.3 – Voltamogramas obtidos no intervalo de pH de 1,73 a 7,09. Condições: análogas da figura 2.2. Inserção: Dependência das correntes de pico médias para a oxidação e redução eletroquímica de cloransulam em função do pH.....28
- Figura 2.4: (A) Potencial de pico de oxidação ( $E_p$ ) em função do pH. (B) Potencial de pico de redução ( $E_p$ ) em função do pH Condições: análogas a da figura 2.2.....29
- Figura 2.5: Voltamogramas cíclicos de 10 varreduras sucessivas. Condições: análogas a da figura 2.2.....30
- Figura 2.6 Voltamogramas obtidos nas diferentes velocidades de varredura. Inserção: Dependência da média da corrente de pico anódica e catódica para detecção eletroquímica de cloransulam em função da velocidade de varredura. Condições: indênticas a da figura 2.1.....31

Figura 2.7: Relações de $\log i_p$ em função de $\log v$ e os valores de coeficientes angulares das retas de oxidação e redução do CSM. Condições: idênticas a da figura 2.5.....	32
Figura 2.8: Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes sentidos de varredura. Condições: idênticas a da figura 2.5.....	32
Figura 2.9: Voltamograma cíclico do CSM. Condições: cloransulam metílico $5,65 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> em tampão BR pH 3,00, $v/s$ : 60 mV, $t_{eq.}$ =180s, intervalo de varredura +0,8 a +0,1 V vs Ag/AgCl/KCl 3 mol L <sup>-1</sup> .....	34
Figura 2.10: Espectros de EIS ( Nyquist ) dos eletrodos EPC e EPCMOB3, medido em 1 mmol L <sup>-1</sup> de K[Fe(CN) <sub>6</sub> ], 0,5 mol L <sup>-1</sup> de KCl.....	34
Figura 2.11: Voltamogramas cíclicos para K[Fe(CN) <sub>6</sub> ], 1 mmol L <sup>-1</sup> em de KCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> registrados com EPC e EPCMOB3.....	36
Figura 3.1: Influência da composição do eletrólito de suporte na intensidade de corrente de pico. Condições: cloransulam metílico 0,061 mmol.L <sup>-1</sup> em cada eletrólito de suporte pH 3,00, EPCMOB 3% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; $f$ : 50 Hz; $t_{eq.}$ =15s; $a$ : 50 mV; $\Delta E$ : 10 mV.....	37
Figura 3.2: Efeito da concentração do eletrólito de suporte na intensidade de corrente de pico ( $I_p$ ) e na definição do voltamograma. Condições: cloransulam metílico 0,106 mmol.L <sup>-1</sup> , $\Delta E$ = 10 mV, $f$ = 50 Hz, $t_{eq.}$ = 15 s.....	38
Figura 3.3: Efeito do intervalo de potencial de varredura. Condições: cloransulam metílico $7,09 \times 10^{-5}$ mol.L <sup>-1</sup> em meio tampão BR [0,4] pH 3,03, $f$ = 50Hz, $\Delta E$ = 10mV, $a$ = 49,9 mV, $t_{eq.}$ = 15 s.....	38
Figura 3.4: Voltamogramas obtidos cada tempo de equilíbrio aplicado. Inserção: Influência do tempo de equilíbrio na corrente de pico. Condições: cloransulam metílico $7,18 \times 10^{-5}$ mol.L <sup>-1</sup> em meio tampão BR [0,4] pH 3,03, $f$ = 50Hz, $\Delta E$ = 10mV, $a$ = 49,9 mV, $t_{eq.}$ = 15s.....	40
Figura 3.5: Voltamogramas registrados em cada frequência aplicada. Inserção: influencia da $f$ na corrente de pico Condições: cloransulam metílico $36,2 \mu\text{mol.L}^{-1}$ em meio tampão BR [0,4] pH 3,03, $\Delta E$ = 10mV, $a$ = 49,9 mV, $t_{eq.}$ = 180 s.....	41
Figura 3.6: (A) Relação da corrente de pico ( $I_p$ ) em função da raiz quadrada da $f$ . (B) Relação do potencial de pico ( $E_p$ ) em função do logaritmo da frequência.....	41
Figura 3.7 Voltamograma da varredura direta (forward), reversa (backward) e diferencial em VOQ registrado na $f$ de 50 Hz. Condições idênticas a da figura 3.6.....	41
Figura 3.8: Voltamogramas registrados em cada $\Delta E$ aplicada. Inserção: dependência de $I_p$ com $\Delta E$ Condições: CSM $36,2 \mu\text{mol.L}^{-1}$ em meio tampão BR [0,4] pH 3,03, $f$ = 50 Hz, $a$ = 49,9 mV, $t_{eq.}$ = 180 s.....	43
Figura 3.9: Voltamogramas registrados em cada amplitude. Inserção: dependência de $I_p$ com amplitude. Condições: CSM $36,2 \mu\text{mol.L}^{-1}$ em tampão BR [0,4] pH 3,03, $f$ = 50 Hz, $\Delta E$ = 4,95 mV, $t_{eq.}$ = 180 s.....	43



Figura 3.10: Curva analítica da dependência da corrente de pico em função da concentração de CSM. Condições: CSM em tampão BR [0,4] pH 3,0, $f = 50$ Hz, $\Delta E = 4,95$ mV, $a = 40,0$ , $t_{eq.} = 180$ s.....	45
Figura 3.11: Voltamogramas da curva analítica de CSM. Condições: CSM em tampão BR [0,4] pH 3,0, $f = 50$ Hz, $\Delta E = 4,95$ mV, $a = 40,0$ , $t_{eq.} = 180$ s.....	46
Figura 3.12: Curva de adição de padrão em amostra de formulação comercial do herbicida CSM. Condições: CSM em tampão BR [0,4] pH 3,03, $f = 50$ Hz, $\Delta E = 4,95$ mV, $a = 40,0$ , $t_{eq.} = 180$ s.....	47
Figura 3.13 Curva de titulação condutométrica de amostra dissolvida em água da formulação contendo cloransulam metílico utilizando solução NaOH $0,0867 \text{ mol L}^{-1}$ como titulante.....	47
Figura 3.14 Curva de titulação condutométrica de amostra dissolvida em água da formulação contendo cloransulam metílico utilizando solução NaOH $0,0867 \text{ mol L}^{-1}$ como titulante.....	49

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Médias e desvios padrão da corrente anódicas obtidos em diferentes faixas de pH, utilizando o EPCMOB3 (m/m) .....	28
Tabela 1.2 - Médias e desvios padrão da corrente catódica obtidos em diferentes faixas de pH, utilizando o EPCMOB3.....	28
Tabela 1.3 Resumo dos parâmetros obtidos de EIE calculados para o EPC e EPCMOB3.....	35
Tabela 1.4: Valores médios de potencial de pico ( $E_p$ ), corrente de pico ( $I_p$ ) e áreas, anódicas e catódicas para a oxidação do $Fe^{3+} / Fe^{2+}$ .....	36
Tabela 2.1: Dependência da corrente de pico média ( $n=6$ ) com a concentração ( $[ ]$ ) do eletrólito do tampão BR.....	36
Tabela 2.2: Dependência da corrente de pico média ( $n=6$ ) nos diferentes intervalos de varredura.....	37
Tabela 2.3: Dependência da corrente de pico ( $I_p$ ) com a frequência ( $f$ ) nas condições otimizadas.....	39
Tabela 2.4 : Dependência da corrente de pico ( $I_p$ ) com a frequência ( $f$ ) nas condições otimizadas.....	40
Tabela 2.5: Médias e desvios-padrão dos resultados obtidos no estudo da dependência da corrente de pico com a concentração de SFZ.....	46
Tabela1A - Médias e desvios-padrão dos parâmetros obtidos com os EPCMOBs em pH 3,05 para o pico de oxidação no estudo da composição do EPC.....	51
Tabela 2A - Médias e desvios-padrão dos parâmetros obtidos com os EPCMOBs em pH 3,05 para o pico de redução no estudo da composição do EPC.....	55
Tabela 3A: Estudo aplicação de pré-tratamento: condicionamento com varreduras sucessivas no eletrólito de suporte.....	55
Tabela 4A: Dependência da corrente de pico média ( $n=6$ ) com o aumento do tempo de equilíbrio.....	55
Tabela 5A – Corrente de pico média variando-se a altura de degrau.....	55
Tabela 6A-Dependência da corrente de pico ( $I_p$ ) com a amplitude.....	56

## LISTA DE ABREVIACOES

$a$	amplitude
BR	Britton-Robinson
ECV	Eletrodo de Carbono Vítreo
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
$E_p$	Potencial de pico
$E_{pa}$	Potencial de pico anódico
EPCMOB	Eletrodo de pasta de carbono modificado com óxido de bismuto (III)
EPC	Eletrodo de Pasta de Carbono
$\Delta E_p$	Altura de degrau
$E_{p1/2}$	Potencial de meio pico
$f$	Frequência
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês High-performance liquid chromatography)
$I_p$	Corrente de pico
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
P.A.	Para Análise
pH	Potencial hidrogeniônico
$pK_a$	Logaritmo negativo da constante de dissociação ácida
RSD	Desvio Padrão Relativo (do inglês <i>Relative Standard Deviation</i> )
$t_{ag.}$	Tempo de agitação magnética
$t_{eq.}$	Tempo de equilíbrio
UV	Ultravioleta
$v$	Velocidade de varredura de potencial
$W_{1/2}$	Largura de meio pico

## RESUMO

O cloransulam metílico é um herbicida do grupo químico das sulfonamidas triazolopirimidinas, utilizado para controle de plantas daninhas na cultura de soja. O comportamento eletroquímico do CSM foi estudado por voltametria cíclica (VC) e voltametria de onda quadrada (VOQ) utilizando eletrodos de pasta de carbono modificados com óxido de bismuto (III). Os estudos com espectroscopia de impedância eletrônica (EIE) e VC mostraram a vantagem da incorporação do óxido de bismuto (III) na pasta de carbono justificando a melhor resposta para oxidação eletroquímica do CSM para os eletrodos modificados. Os estudos com VC mostraram que o CSM é oxidado irreversivelmente e os potenciais de oxidação e redução são dependentes do pH. Após detecção do pico de oxidação, a varredura de potenciais com VC em direção a potenciais mais negativos possibilita a detecção de um pico de redução reversível em +0,35 V em pH 3,0. Para detecção voltamétrica do pico de redução reversível visando a determinação do CSM com VOQ por redissolução adsorptiva, foi avaliada a influência das condições experimentais (a composição e concentração da solução tampão usada como eletrólito de suporte) e dos parâmetros instrumentais de aplicação do sinal de excitação em VOQ. Os estudos de VOQ confirmaram que o processo de redução é reversível. As melhores condições de detecção do pico de redução são composição da pasta de 72% (m/m) de grafite, 25% de aglutinante e 3% de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, eletrólito de suporte tampão BR de pH 3,0 com concentração de 0,4 mol L<sup>-1</sup>, frequência de 50 Hz, altura de degrau de 4,95 mV, amplitude de 40,00 mV e tempo de equilíbrio de 180 segundos aplicado no potencial inicial de varredura de 0,75 V. No procedimento proposto, CSM é pré-concentrado pela aplicação de +0,75 V na superfície do eletrodo de pasta de carbono modificado. Na etapa de varredura de potencial, o pico de redução é detectado em +0,4 V. O limite de detecção (LD = 3 s<sub>y</sub>/b) obtido com método voltamétrico proposto para determinação de CSM foi de 0,49 μmol L<sup>-1</sup>. A metodologia desenvolvida foi aplicada para determinação de CSM em amostra de formulação comercial de herbicida usando método de adição de padrão.

Palavras chave: voltametria de onda quadrada, óxido de bismuto (III), cloransulam metílico.

## ABSTRACT

Cloransulam methyl is a herbicide from the chemical group of sulfonanilide triazolopyrimidines used for weed control in soybean crops. The electrochemical behavior of the CSM was studied by cyclic voltammetry (CV) and square wave voltammetry (SWV) using carbon paste electrodes modified with bismuth (III) oxide. Studies by electronic impedance spectroscopy (EIS) and CV showed the advantage of incorporating bismuth (III) oxide on carbon paste justifying the best response for the electrochemical oxidation of the CSM at modified electrodes. The studies with CV indicated that the CSM suffers irreversible oxidation with peak potential dependent on the pH. After detecting the oxidation peak, the potential sweep with CV toward more negative potentials allows detecting a reversible reduction peak at + 0.35 V at pH 3.0. For voltammetric sensing of the reversible reduction peak aiming to determine the CSM with SWV by adsorptive stripping, the influence of experimental conditions (the composition and concentration of buffer used as a supporting electrolyte) and instrumental parameters for the application of the excitation signal in SWV was evaluated. The SWV studies have confirmed that the reduction process is reversible. The best conditions for the peak reduction detection are composition of 72% (w / w) graphite, 25 % binder and 3 % of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BR buffer with pH 3.0 and concentration of 0.4 mol L<sup>-1</sup> as supporting electrolyte, frequency of 50 Hz , step height of 4.95 mV, amplitude of 40.00 mV and equilibrium time of 180 seconds applied in the initial potential sweep of 0.75 V. In the procedure proposed, CSM is pre-concentrated by the application of +0.75 V on the surface of the modified carbon paste electrode. In the potential sweep step, the reduction peak is detected at +0.4 V. The limit of detection (LOD = 3 s<sub>v</sub>/b) obtained by voltammetric method proposed for the determination of CSM was 0.499 μmol L<sup>-1</sup>. The procedure was applied for the determination of CSM in a sample of commercial herbicide formulation using the standard addition method.

Keywords: square wave voltammetry, bismuth (III) oxide, Cloransulam methyl

## CAPÍTULO 1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS

A região Centro Oeste do Brasil tem como principais fontes econômicas a agricultura e pecuária. Dentre os diversos cultivos agrícolas, destaca-se a cultura de cana de açúcar e de grãos, sendo a soja uma das principais. Segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2015), o Estado ocupa a 5ª posição entre os Estados brasileiros produtores de soja com produção de 7.044,1 mil toneladas.

Devido ao aumento da área de cultivo e a necessidade crescente de alta produtividade agrícola, se tornam necessários métodos eficazes para controle de plantas daninhas, e o controle químico, com a utilização de herbicidas, é predominante devido aos fatores: baixo custo e eficiência no controle (CHRISTOFFOLETI & CARVALHO, 2007).

### 1.1 HERBICIDAS

Os herbicidas utilizados no controle químico fazem parte de um grupo maior, os pesticidas, que compõe produtos comerciais utilizados para prevenir, destruir ou combater espécies indesejáveis que possam comprometer o rendimento da produção. (HOLLAND, 1996). Quanto ao uso do termo *pesticida* em preferência a *agrotóxicos*, há uma longa discussão, aponta-se que a denominação “pesticida” reforça o caráter positivo do termo, pesticida, produto que mata – somente – as pestes. (PERES, MOREIRA E DUBOIS, 2004).

Os pesticidas são classificados segundo: a classe química (organoclorados, organofosforados, carbamatos, etc (RIBEIRO et al., 2008)); a toxicologia (efeitos nocivos de substâncias sobre os seres vivos), agrupados em quatro classes: a classe I é representada por uma faixa vermelha, extremamente tóxico ao ser humano; a classe II é faixa amarela e altamente tóxico; a classe III faixa azul e moderada toxicidade e a classe IV, faixa verde que indica pouca toxicidade (BRASIL, 1996); e quanto ao organismo alvo, onde se encaixam os herbicidas e demais, acaricidas, algicidas, avicidas, bactericidas, desinfetantes, fungicidas, herbicidas, inseticidas, larvicidas, moluscicidas, nematicidas, piscicidas e raticidas. (BAIRD, 2002 e RATHORE, 2010)

Na década de 90, iniciou-se a transição do sistema de plantio convencional (que envolve preparo e revolvimento do solo) pelo sistema de plantio direto, que é feito sobre a palhada da cultura anterior diminuindo a etapa de preparo do solo e deixando-o protegido, aumentando a matéria orgânica e evitando a erosão (GUARESHI, 2010). O inconveniente dessa prática é a quantidade de plantas daninhas que irão germinar juntamente com a cultura de interesse, pois concorrem com a cultura por água, luz, e nutrientes causando redução na produção. Nesse cenário, o uso de herbicidas surge como solução rápida para o controle das ervas daninhas.

A utilização de herbicidas é chamada de controle químico uma vez que substitui os métodos de extração manual e mecânica, e vem conquistando cada vez mais adeptos devido a fatores como baixo custo de manutenção e eficiência no controle de pragas (BLANCO, 2003).

### **1.1.1 Uso negligente e sem rotação de herbicidas**

O comércio mundial de herbicidas é crescente, sendo seu uso centrado principalmente no controle químico para impedir o florescimento de plantas daninhas no campo. (AMARANTE JUNIOR *et al*, 2002). Recomenda-se que não se utilize herbicidas com mesmo mecanismo de ação para controle de plantas daninhas durante muito tempo, pois isto pode levar a seleção de espécies resistentes. A dificuldade de seguir essa recomendação está no número de herbicidas com mesmo mecanismo de ação e com diferentes nomes comerciais disponíveis no mercado e, mais ainda, no preço, de custo do produto (MARCHI, 2008).

Um exemplo desse uso negligente ocorre para o herbicida glifosato, amplamente utilizado devido seu baixo custo, alta eficiência na eliminação das plantas daninhas e ao plantio de soja geneticamente modificada resistente ao mesmo. O uso desmedido, sem orientação correta levou, entre outras consequências, a persistência de uma planta daninha comum nos Estados da região sul do Brasil, conhecida como buva (*Conyza, especialmente a do biótipo conyza bonariensis*) que tradicionalmente era controlada com uso de glifosato, mas atualmente vem apresentando poucos sintomas de toxicidade em resposta ao tratamento com esse herbicida. (VARGAS, *et al*, 2007) .

Por consequência, o uso negligente torna o herbicida um selecionador de espécies, que desenvolveram mudanças nas características funcionais e estruturais para responder aos fatores ambientais a que estão expostas. Essa habilidade chama-se plasticidade fenotípica, que é a habilidade que um genótipo tem de expressar diferentes fenótipos em respostas a distintos ambientes. (CORRÊA, 2004)

A buva infesta lavouras, especialmente, da soja, resultando em diminuição drástica de produtividade, e tem apresentado aumento de incidência significativa em Mato Grosso do Sul, principalmente, no sul do Estado (SULEIMAN, 2010; VARGAS, 2009; ADEGAS, 2011). Neste cenário, os agricultores que utilizam glifosato com muita frequência deveriam refletir sobre as advertências dos especialistas a respeito da plasticidade fenotípica de algumas espécies de plantas daninhas.

O professor australiano Steve Powles, diretor da *Iniciativa sobre Resistência a Herbicida* da Austrália Ocidental e um dos líderes mundiais em ciência de plantas daninhas, alertou: “*o glifosato será levado à redundância em grande parte da América do Norte e América do Sul, a menos que os produtores diversifiquem o controle de ervas daninhas agora*” (Agriculture.com STAFF, 2010). É um forte argumento considerando o cenário descrito anteriormente, mas esta mudança precisa apresentar vantagens para o agricultor que ainda prefere o glifosato devido à comodidade de cultivares de soja transgênica possuírem resistência ao mesmo e por este ser um dos produtos de menor valor de compra.

### **1.1.2 Principais métodos de determinação de pesticidas**

Os principais métodos de análise de pesticidas são os cromatográficos. Estes são sensíveis e seletivos, mas na maioria das vezes laboriosos, pois necessitam de uma etapa inicial de preparação das amostras, e relativamente cara, pois demandam maior quantidade de reagentes, como solventes de levada pureza, entre outros recursos e custos de aparelhos. (VAZ et al., 1996, SOUZA et al., 2003, GALLI et al., 2006).

Alternativamente, houve nas últimas décadas um aumento do emprego das técnicas eletroanalíticas para a análise dos pesticidas devido à presença de grupos funcionais eletroativos comumente encontrados nas moléculas de pesticidas. (RAMACHANDRAN,



2015; VAZ, 1996; GARBELLINI, 2007; AMARANTE JUNIOR *et al.*, 2012; FRANÇA, 2012; PACHECO, 2010; SILVA, 2011; SANTOS, 2014; ANDRADE, 2015).

Entre as técnicas eletroanalíticas, a voltametria tem se destacado. Uma das principais vantagens é a possibilidade de desenvolvimento de métodos simples para determinar pequenas concentrações de pesticidas em matrizes naturais, sem as etapas prévias de separações (VAZ *et al.*, 1996) e pré-tratamentos da amostra (RUPP *et al.*, 1992). Estas características tornam as análises voltamétricas mais simples e mais rápidas de serem executadas que os procedimentos cromatográficos (LIMA *et al.*, 2011, GARRIDO *et al.*, 2004, SOUZA *et al.*, 2004).

Há algumas revisões na literatura que focam na aplicação e vantagens das técnicas eletroanalíticas (polarografia, voltametria e amperometria) para determinação e detecção de pesticidas (RAMACHANDRAN, 2015; VAZ *et al.*, 1996, GARRIDO *et al.*, 2004, OLIVEIRA, 2004; GALLI *et al.*, 2006).

As técnicas voltamétricas empregadas neste trabalho foram: a voltametria cíclica (VC) e a voltametria de onda quadrada (VOQ).

## **1.2 MÉTODOS ELETROANALÍTICOS**

### **1.2.1 As técnicas voltamétricas**

A voltametria é uma técnica eletroanalítica que requer como aparato experimental um potenciostato para ajuste do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho, um galvanômetro para a medida de corrente, e uma célula que contém normalmente três eletrodos (de trabalho, de referência e eletrodo auxiliar) imersos em uma solução contendo o analito e também um excesso de eletrólito não-reativo chamado eletrólito de suporte (Figura, 1.1).

O potencial aplicado pelo potenciostato ao eletrodo de trabalho, que é onde ocorrem os processos de oxidação ou redução das espécies da solução, varia com o tempo. No eletrodo de referência (geralmente, um eletrodo de calomelano saturado ou de prata/cloreto de prata), o potencial permanece constante durante o experimento. O eletrodo auxiliar, ou contra-eletrodo que geralmente é um fio enrolado de platina utilizado para fechar o circuito elétrico.

No circuito do potenciostato, a corrente flui do eletrodo de trabalho (em que ocorre os processos de oxidação e/ou redução da espécie eletroativa) para o eletrodo auxiliar passando pela solução que contém um eletrólito de suporte. No eletrodo de referência não deve haver passagem de corrente a fim de que seu potencial permaneça de fato constante. A resposta será obtida a partir da corrente faradáica, que flui através da célula eletrolítica, medida em função do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho que é polarizável, esse sinal extrai uma resposta característica de corrente para cada substância analisada. (SKOOG *et al*, 2002).

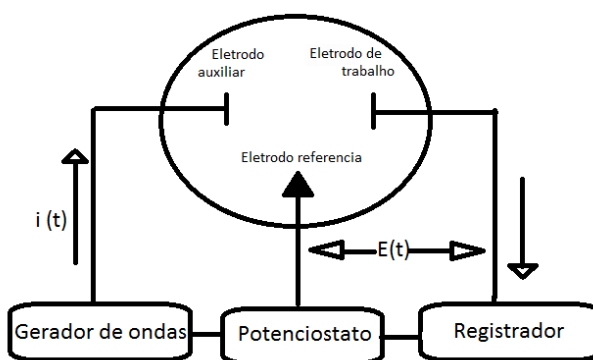


Figura 1.1 Representação esquemática do circuito no potenciostato, em que  $i(t)$  é a corrente em função do tempo e  $E(t)$  é o potencial em função do tempo.

### 1.2.2 A voltametria cíclica (VC)

A voltametria cíclica pode ser utilizada para estudo de muitas espécies eletroativas: orgânicas; inorgânicas e bioquímicas (KISSINGER *et al*, 1983). Nesta técnica, a resposta da corrente, de um eletrodo de trabalho imerso em uma solução, resulta de uma varredura de potencial feita em uma direção, e em seguida, na outra, enquanto a corrente é medida, caracterizando, assim, uma onda triangular. (KISSINGER *et al*, 1983) (Figura 1.2).



Figura 1.2 – Sinais de potenciais de excitação usados em voltametria cíclica. (SKOOG *et al*, 2002).

O potencial pode ser repetido ciclicamente, entre dois valores, primeiramente de forma linear até o máximo e depois decrescendo também de forma linear até o valor de partida (SOUZA *et al*, 2003).

A corrente do eletrodo de trabalho medida durante a varredura de potencial gera o voltamograma cíclico, que é um gráfico de corrente (I) versus o potencial (E), em que o potencial varia linearmente com o tempo (KISSINGER *et al*, 1983). Em VC, a direção da varredura depende da composição da amostra podendo ser tanto negativa (varredura direta) como positiva (varredura reversa) ou vice e versa. Os parâmetros importantes a serem considerados no tratamento do voltamograma são a corrente de pico catódico ( $I_{pc}$ ), corrente de pico anódico ( $I_{pa}$ ) e os potenciais de pico catódico ( $E_{pc}$ ) e anódico ( $E_{pa}$ ) (Figura 1.3).

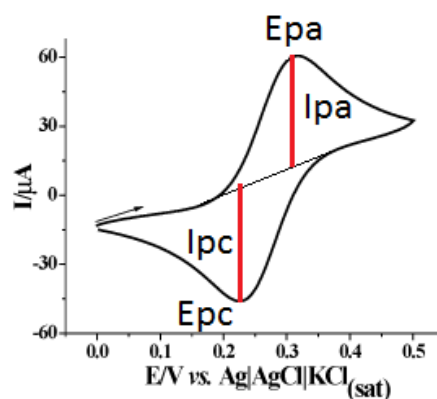


Figura 1.3 representação gráfica de voltamograma obtido por voltametria cíclica de um processo de oxiredução reversível, em que  $E_{pa}$  é o potencial anódico;  $E_{pc}$  é o potencial catódico;  $I_{pa}$  é a corrente de pico anódico; e  $I_{pc}$  corrente de pico catódico.

As aplicações desta técnica são muitas, podendo ser empregada para caracterizar o comportamento redox de compostos; determinar processos químicos que precedem ou sucedem reações eletroquímicas; avaliar a cinética de transferência eletrônica; análise quantitativa; e um dos principais usos é que a voltametria cíclica é uma ferramenta muito favorável para estudos exploratórios.

### 1.2.3 A voltametria de onda quadrada (VOQ)

A voltametria de onda quadrada oferece a vantagem de grande velocidade e alta sensibilidade comparada aos das técnicas cromatográficas e espectroscópicas, possuindo variadas aplicações analíticas, bem como possibilita a avaliação cinética e mecanística do processo eletrodico em estudo. (SOUZA et al., 2003)

É uma técnica de pulso, nesta as correntes são medidas em função do tempo de aplicação de um determinado pulso de potencial. O sinal de excitação em VOQ é uma onda de potencial resultante da sobreposição de um trem de pulsos sobre o sinal de degraus (Figura 1.4) (SKOOG *et al*, 2009), sendo que a duração de cada degrau e os períodos de pulsos são idênticos e as características da corrente medida estão relacionadas tanto com a largura do pulso (mais conhecida por amplitude) quanto com o degrau de potencial que é aplicado no eletrodo para promover o processo faradáico. (SOUZA et al., 2003)

A forma da curva de corrente-potencial é proveniente da aplicação de potenciais de altura chamada amplitude,  $a$  ( $a = 2E_{pa}$ , Figura 1.4b), que variam de acordo com uma escada de potencial com altura de degrau,  $\Delta E_p$  (Figura 1.4a) e duração  $\tau$  (período). Na curva de potencial-tempo, a largura do pulso ( $\tau/2$ ) é chamada  $t$  e a frequência de aplicação dos pulsos ( $f$ ) e é dada por  $(1/t)$ .

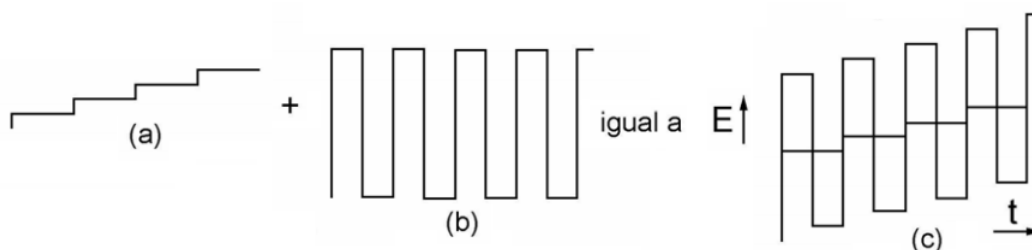


Figura 1.4 Geração de sinal de excitação em voltametria de onda quadrada. O sinal em degraus de (a) é adicionado a rampa de pulsos de (b) para dar um sinal de excitação de onda quadrada em (c).

As correntes elétricas são medidas ao final dos pulsos diretos e reversos e o sinal é obtido (que gera o voltamograma) como uma intensidade da corrente resultante ( $\Delta I$ ) de forma diferencial (pela diferença entre as correntes direta e reversa ( $i_1 - i_2$ ), figura 1.4c). Devido às características da curva de potencial, a VOQ apresenta excelente sensibilidade e alta rejeição a correntes capacitivas. Esta medida precede um tempo inicial ( $t_i$ ) onde o eletrodo de trabalho é polarizado a um potencial onde a reação redox não ocorre. (SOUZA *et al*, 2003).

### 1.3 MÉTODO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é um método de análise que nos últimos anos tem sido muito utilizado para caracterização de sistemas eletroquímicos. De medidas rápidas e podendo ser aplicada em diferentes materiais, e acima de tudo sem causar danos ao material estudado, é indicada para muitos experimentos *in-situ*. (SANTOS, 2007). A EIE fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução, consistindo em medidas de impedância ( $Z$ ) em função da frequência do sinal ( $f$ ) ou frequência angular ( $\omega = 2\pi f$ ), sobre um amplo intervalo de frequência (SANTOS, 2012). Os parâmetros avaliados são a resistência da solução ( $R_s$ ), a capacitância da dupla camada ( $C_{dc}$ ) e a resistência a transferência de carga ( $R_{tc}$ ).

Entre os tipos de estímulo considerados, o mais comum é utilizar uma tensão alternada do tipo senoidal, e medir as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência. Conseqüentemente, o espectro de impedância para aquele dispositivo formado com a amostra do material e os dois eletrodos será composto dos gráficos da parte real e da parte imaginária da impedância em função da frequência (CHINAGLIA *et al*, 2008).

Acompanhada do espectro de impedância, utiliza-se um circuito elétrico para representar a célula eletroquímica em estudo. Esse circuito deve conter alguns componentes: a capacitância da dupla camada ( $C_{dc}$ ); a resistência da célula ( $R_s$ ); a resistência a transferência de carga ( $R_{tc}$ ) e a impedância do processo faradáico ( $Z_f$ ), (adaptado de BRETT e BRETT, 1996). Designa-se este circuito por Circuito de Randles, demonstrado na Figura 1.5 .

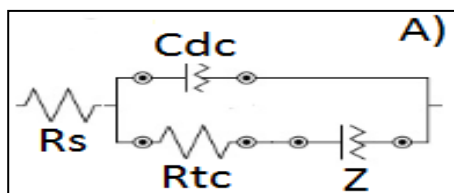


Figura 1.5: Circuito elétrico equivalente de uma célula eletroquímica para um processo de eletrodo simples.

Este circuito é dito simples, pois quando estão envolvidos outros passos no processo de eletrodo homogêneo e heterogêneo utilizam-se circuitos mais complicados, porém estes não foram utilizados neste trabalho (BRETT e BRETT, 1996).

#### **1.4 O HERBICIDA CLORANSULAM METÍLICO**

Um herbicida com princípio ativo que ganhou destaque no mercado com bom desempenho no controle de plantas daninhas é o cloransulam metílico, com aplicação em pré-emergência de 35 a 44 g/ha, e em quantidade menor em pós-emergência de 17 g/ha, apresentando um tempo de meia vida no solo de 13 a 28 dias. (KRIEGER, WYNN, e YODER, 2000).

O cloransulam metílico (metil-3-cloro-2-(5-etoxi-7-fluoro[1,2,4]triazolo[1,5-c]pirimidin-2-ilsulfonamido) é um herbicida do grupo químico sulfonanilida triazolopirimidina usado para controle de ervas daninhas de folha larga em cultura de soja (ANVISA, 2014). Este princípio ativo atua inibindo a atuação da enzima acetolactato sintase (ALS) (SOLTANI, SHROPSHIRE e SIKKEMA, 2010), uma importante enzima que é responsável pela síntese dos aminoácidos de cadeia ramificada (isoleucina, leucina e valina) em plantas.

Quando aplicado ao solo, cloransulam-metílico é majoritariamente absorvido pelas raízes, embora alguma absorção possa ocorrer através de brotos emergentes. É um herbicida não volátil (pressão de vapor  $4 \times 10^{-14}$  kPa a 25 °C) com solubilidade de 180 mg/L em água tamponada de pH 7, e de 16 mg/L em água deionizada. (FELIX *et al*, 2002), e com caráter de ácido fraco ( $pK_a = 4,81$ , JABUSH e TJEERDEMA, 2008).

Apesar de não ser prescrito para o controle da buva, há muitos agricultores na região sul do Brasil fazendo uso do Cloransulam metílico, por ser a buva planta de folha larga, e há testemunhos de resultados positivos de agricultores que se utilizaram deste herbicida para controle desta praga (VARGAS e GAZZIERO, 2009). Guarechi (2010) em estudos de associações de pesticidas para o controle da buva relata que um tratamento com cloransulam metílico associado com glifosato aplicados em pós emergência da soja resultou em menores níveis de incidência desta planta daninha no levantamento da população na pré-colheita da soja.

Frente a estas situações de uso excessivo e uso negligente, fazem-se ainda mais indispensáveis o monitoramento das concentrações dos pesticidas em águas e solos, uma vez que presentes nesses ambientes podem sofrer degradação decorrente de processos químicos, fotoquímicos e biológicos. Vaz, et al. (2008) relatam que há poucas informações sobre a eletroatividade dos produtos de degradação dos pesticidas, embora em alguns casos esses produtos podem ser mais tóxicos e persistentes que o pesticida de origem.

Há ainda uma ausência de estudos sobre a eletroatividade do clorasulam metílico de seus produtos de degradação. Dessa forma, um dos objetivos deste trabalho é estabelecer as condições experimentais e instrumentais para determinação voltamétrica deste pesticida e caracterizar por técnicas eletroanalíticas eventuais produtos de oxidação ou redução eletroquímica deste pesticida.

#### **1.4.1 Métodos para determinação do clorasulam metílico**

Tratando-se do herbicida clorasulam metílico em pesquisa da literatura realizada em bases eletrônicas de dados (Scopus e Web of Science) e em artigos de revisão sobre métodos eletroanalíticos aplicados a determinação de pesticidas (VAZ *et al.*, 1996; GARRIDO *et al.*, 2004; GALLI *et al.*, 2006), não foi encontrado método voltamétrico (incluindo polarográfico) proposto para determinação deste herbicida.

Ademais, constata-se a existência de poucos trabalhos publicados para sua determinação usando as técnicas de cromatografia gasosa (SHACKELFORD, DUEBELBEIS e SNELL, 1996), HPLC (RODRIGUEZ-DELGADO e HERNÁNDEZ-BORGES, 2007) e eletroforese capilar (HERNÁNDEZ-BORGES *et al.*, 2005a; HERNÁNDEZ-BORGES *et al.*, 2005b e HERNÁNDEZ-BORGES *et al.*, 2005c). Apesar desses métodos propostos para determinação de CSM possuírem sensibilidade elevada, desvantagens e dificuldades podem ser atribuídas aos métodos relacionadas a etapas laboriosas e demoradas de pré-concentração e, para o método baseado em cromatografia gasosa, a necessidade de reação de derivatização do analito.

Um método para determinação de CSM usando cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massa foi aplicado em amostras de grãos de soja, forragem de soja, feno e produtos processados de soja (SHACKELFORD, DUEBELBEIS e SNELL, 1996). Para purificação da amostra previamente a etapa de derivatização, extratos contendo CSM

para cada tipo de amostra foram purificados por extração em fase sólida usando cartuchos C-18 e de alumina neutra. A etapa de derivatização do CSM usando o reagente (trimetilsilil)azometano requer um período de 30 min. Usando o método descrito, limites de detecção para CSM nas amostras analisadas variaram entre 0,5 ng/g e 2,6 ng/g.

Rodriguez-Delgado e Hernández-Borges (2007) utilizando HPLC com coluna C18 monolítica e detecção espectrofotométrica na região do UV proporam um método para determinar cinco herbicidas do grupo das triazolopirimidina sulfoanilidas (flumetsulam, florasulam, metosulam, cloransulam-metilo, e diclosulam) em amostras de solo e água. O método emprega extração em fase sólida com cartucho C18. Para CSM, os limites de detecção foram de 11,7 µg/kg para solo, 312 µg/L para água potável e 314 µg/L para água mineral.

Um grupo de pesquisadores desenvolveram três métodos usando eletroforese capilar combinada com extração em fase sólida e diferentes detectores para determinação simultânea de cinco pesticidas (diclosulame, cloransulam-metil, flumetsulame, metosulam e florasulam) do grupo das triazolopirimidina sulfonilidas. Esses métodos foram aplicados a amostras de leite de soja (HERÁNDEZ-BORGES et al., 2005a), de solos (HERÁNDEZ-BORGES et al., 2005b) e de águas mineral e superficiais paradas (HERÁNDEZ-BORGES et al., 2005c).

O método proposto por Hernández-Borges et al (2005a) usando eletroforese capilar-e detecção por espectrometria de massa na determinação de herbicidas do grupo das triazolopirimidina sulfoanilidas aplicado a amostras de leite de soja utiliza-se, para aumento de sensibilidade, de procedimento off-line de pré-concentração por extração em fase sólida (SPE) combinado com um procedimento on-line de empilhamento. O procedimento de extração em fase sólida é bastante trabalhoso apresentando várias etapas como centrifugação a 0 °C por 30 min. e evaporação do solvente da amostra, após extração em fase sólida, sob pressão reduzida por 15 min. Para CSM, o limite de detecção foi de 75 µg/L.

Em outros trabalhos, a determinação de herbicidas do grupo das triazolopirimidina sulfoanilidas em amostras de solo (HERÁNDEZ-BORGES et al., 2005b) e águas (HERÁNDEZ-BORGES et al., 2005b) utilizou eletroforese capilar com detecção espectrofotométrica na região do UV. A metodologia empregada na determinação em amostras de solos combina extração em fase sólida off-line utilizando cartuchos de C18



e injeção de amostra induzida por campo on-line. Os procedimentos de extração para ambas as amostras são bastante semelhantes e laboriosos, apresentando várias etapas.

Para procedimento de extração do método aplicado a solos, algumas das etapas são extração em banho ultrasônico por 20 min., duas etapas de centrifugação totalizando 15 min. e evaporação do solvente da amostra sob pressão reduzida por 15 min. Para CSM, os valores de recuperação do método aplicado para amostras de solo variaram entre 82 e 84% e o limite de detecção obtido foi de 34  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (HERÁNDEZ-BORGES et al., 2005b). Para o método aplicado para amostras de água, os limites de detecção obtidos para CSM foram de 195  $\text{ng}/\text{L}$  para água mineral contaminada artificialmente e 201  $\text{ng}/\text{L}$  para água superficial estagnada contaminada artificialmente.

A complexidade dos métodos descritos para determinação de CSM justifica a necessidade do desenvolvimento de novos métodos de análise mais simples e rápidos como voltamétricos.

### **1.5. ELETRODOS A BASE DE ÓXIDO DE BISMUTO (III) USADOS EM VOLTAMETRIA**

Os eletrodos modificados quimicamente com óxidos metálicos 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, JAIN et al., 2013).

Pode-se encontrar na literatura alguns estudos que utilizaram óxido de bismuto (III) na superfície de sensores e/ou eletrodos em que a principal vantagem é a melhor sensibilidade alcançada pelo aumento de corrente gerada nos processos de eletrodo. Shan et al (2009) utilizaram óxido de bismuto (III) policristalino como modificador químico do eletrodo de carbono vítreo para desenvolver um biosensor amperométrico para determinação de compostos fenólicos em amostras de água do ambiente. O biossensor proposto forneceu uma resposta linear para catecol no intervalo de concentração de 4  $\text{nmol L}^{-1}$  a 15  $\mu\text{mol L}^{-1}$  com um limite de detecção de 1  $\text{nmol L}^{-1}$ . A caracterização do eletrodo por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) evidenciou-o como material promissor no aumento da superfície ativa do biossensor.

Jain et al (2013) utilizaram nanopartículas de óxido de bismuto (III) para modificar o eletrodo de carbono vítreo e construíram um sensor para determinar o antidepressivo escitalopram em meio micelar. O sensor foi caracterizado por MEV, EIE e a voltametria cíclica, e foi evidenciada uma atividade de eletroxidação catalítica excelente para escitalopram. Em meios micelares, o eletrodo mostrou o mesmo efeito de aumento catalítico da corrente. O limite de detecção do método proposto foi de 53.67 µg/mL. O sensor fabricado foi utilizado para determinação de escitalopram em formulação farmacêutica.

Em seu trabalho, Zidane et al (2010) utilizaram eletrodo de carbono vítreo dopado com lítio e óxido de bismuto(III) na forma de micropartículas para a determinação de ácido ascórbico por voltametria cíclica. As vantagens da modificação de eletrodo foram o aumento da estabilidade de corrente e sensibilidade comparado ao eletrodo de carbono vítreo não modificado, em decorrência da atividade eletrocatalítica do modificador para detecção anódica (por electroxidação) de ácido ascórbico.

É importante realçar que em nenhum dos trabalhos descritos na literatura, o óxido de bismuto (III) foi modificador de eletrodos de pasta de carbono, sendo apenas imobilizado na superfície de eletrodos sólidos. No presente trabalho, o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  foi incorporado a pasta de carbono.

## REFERÊNCIAS

ADEGAS, F. S.; GAZZIERO, D. L. P.; VOLL, E. **Manejo de buva resistente ao glifosato**. DBO Agroecologia, HERBICIDA EMBRAPA, 2p. 2011 (Documento ) Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/910194/1/ID32616.pdf> > Acesso em 30-11-2015.

AGROTÓXICOS, SAÚDE E AMBIENTE: uma introdução ao tema Frederico Peres Josino Costa Moreira Gaetan Serge Dubois, 2004.

AMARANTE JUNIOR, O. P.; DOS SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M. & RIBEIRO, M. L. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**. v. 25, n. 4, p.589-593, 2012.

ANDRADE, F. R.; **Desenvolvimento de metodologias eletroanalíticas para determinação de pesticidas em óleo essencial de laranja**. 2014, 100f. Tese – USP - São Carlos,

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 maio 2014.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre – RS: Bookman, 2002, 622p.

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.

CARVALHO, Liliane A. ANDRADE, Adalgisa R. BUENO Paulo R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, Vol. 29, No. 4, 796-804, 2006

CHRISITOFFOLETI, P. J., CARVALHO, S. P. P.; Biologia e manejo de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar ( *Saccharum spp*).Piracicaba-SP, USP/ESALQ, 2007. 8p.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em < <http://www.conab.gov.br> >. Acessado em 20 Ago. 2014

CHINAGLIA, D.L.; GOZZI, G.; ALFARO, R.A.M.; HESSEL, R. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, 4504, 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbef/v30n4/v30n4a13.pdf>> Acesso em 28-01-2016.

CHRISITOFFOLETI, P. J., CARVALHO, S. P. P.; Biologia e manejo de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar ( *Saccharum spp*).Piracicaba-SP, USP/ESALQ, 2007. 8p.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em < <http://www.conab.gov.br> >. Acessado em 20 Ago. 2014

DUEBELBEBEIS, D. D.; Shackelford, D. D. & Snel, B. E.. Determination of residuos of XDE-565 in soybean grain, forage and hay by capillary gas chromatography/massa spectrometry. 1995. Disponível em: [http://www.epa.gov/pesticides/methods/rammethods/1997\\_036M.pdf](http://www.epa.gov/pesticides/methods/rammethods/1997_036M.pdf) (último acesso em 20/08/2014).

ECONOMOU, A., Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis. **Trends in analytical chemistry**. 24, 334-340, 2005.

FRANÇA, R. F.; **Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para determinação de pesticidas em águas naturais e fitoterápicos utilizando eletrodos de diamante**. 2012. 96f. Tese, Programa de pós graduação em engenharia biomédica UNICASTELO, SP.

FELIX, J.; DOOHAN, J. D.; DITMARSEN, C. S.; FLOOD, B. R.; SCHULTZ, E. M./ WRIGHT, R. T. & RABAEY, L.T. Sensitivity of sweet corn (*Zea mays* L.) and potatoes (*Solanum tuberosum* L.) to cloransulam-methyl soil residues. **Crop Protection**, v. 21, n. 9, p. 763-772, 2002.

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

GARBELLINI, G. S.; ULIANA, C. V. Toxidez, degradação no meio ambiente e métodos eletroanalíticos de detecção do pesticida carbaril. **Pesticidas: revista de ecotoxicologia. e meio ambiente**, Curitiba, v. 17, p. 29-36, 2007.

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

GUARECHI, A. **Caracterização citogenética de buva e seu manejo em soja geneticamente modificada no Rio Grande do Sul**. 2010. 60 f. (Dissertação) Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-graduação em Agronomia.

HERNÁNDEZ-BORGES, J. H.; RODRIGUES-DELGADO, M. A.; GARCIA-MONTELONGO, F. J. ; CIFUENTES, A. Analysis of pesticides in soy milk combining solid phase extraction and capillary electrophoresis-mass spectrometry. **Journal of Separation Science**, v. 28, p. 948- 956, 2005a.

HERNÁNDEZ-BORGES, J.. GARCIA-MONTELONGO, F. J.; CIFUENTES, A.; RODRIGUEZ-DELGADO, M. A.; Analysis of triazolopyrimidine herbicides in soils using field-enhanced sample injection-coelectroosmotic electrophoresis combined with solid-phase extraction. **Journal of chromatography A**, v 1100, p. 236-242, 2005b.

HERNÁNDEZ-BORGES, J.; GARCIA-MONTELONGO, F. J.; CIFUENTES, A.; RODRIGUEZ-DELGADO, M. A.; . Determination of herbicides in mineral and stagnant

waters at ng/L levels using capillary electrophoresis and UV detection combined with solid-phase extraction and sample stacking. **Journal of chromatography A**, v 1070, p. 171-177, 2005c.

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

JABUSCH, T. W. e TJEERDEMA, R. S. Chemistry and fate of triazolopyrimidine sulfonamide herbicides. *Revista Environ Contam Toxicol* v. 193, p. 31-52, 2008.

JAIN, R.; DHANJAI.; SHARMA, S. Bismuth (III) oxide/glassy carbon sensor for sensing of antidepressant drug escitalopram in micellar media. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v 436, p. 178-184, 2013.

KISSINGER, P. T. e HEINENMAN, W. R. Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**. 60: 9,702-706, 1983.

KRIEGER, M. S.; WYNN, J. L. & YODER, R. N. Extraction of cloransulam-methyl from soil with subcritical water and supercritical CO<sub>2</sub>. **Journal of Chromatography A**, v. 897, p. 405- 413, 2000.

LEMONS, P. R., MARTINS, V. L., ARAUJO, M, C, U., BRITO, M, S, L.,. “Determinação de chumbo em amostras não desaeradas usando voltametria de onda quadrada e um eletrodo de filme de bismuto”, **Anais do XVI SIBEE, Águas de Lindóia**, 2007.

MAZLOUM-ARDAKANI, M.; BEITOLLAHI, H.; AMINI, M. K.; MIRKHALAF, F.; ABDOLLAHI-ALIBEIK, M.; New strategy for simultaneous and selective voltammetric determination of norepinephrine, acetaminophen and folic acid using ZrO<sub>2</sub> nanoparticles-modified carbon paste electrode. **Sensors and Actuators**, v. 151, p. 243–249. 2010.

OLIVEIRA, R. T. S.. Quantificação de pesticidas utilizando técnicas eletroanalíticas. **Revista Nucleus**, v.2, n.1. 2004.

Disponível

em:<<http://www.nucleus.feituverava.com.br/index.php/nucleus/article/view/403>> Acesso em 06-11-2015

PACHECO, L. C. M.; **Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a determinação de resíduos de pesticidas em amostras de alimentos e de águas naturais**. 2010.172 f. ; Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Depto. de Química Analítica e Físico-Química, Fortaleza,.

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.

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

RODRIGUEZ-DELGADO, M. A.; HERNÁNDEZ-BORGES, J. Rapid analysis of triazolopyrimidine sulfoanilide herbicides in waters and soils by high-performance liquid

chromatography with UV detection using a C18 monolithic column. **Journal of Separation Science**, v. 30, p. 8-14, 2007.

RUPP, E.B.; ZUMAN, P.; SESTAKOVA, I. & HORAK, V. Polarographic determination of some pesticides: application to a study of their adsorption on lignin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.40, n.10, p.2016-2021. 1992.

SANTOS, S. C.; GALLI, A.; FELSNER, M. L.; JUSTI, K. C.. Desenvolvimento de Metodologia Eletroanalítica para a Determinação do Pesticida Glifosato em Amostras Ambientais. **Revista Virtual Química**. v 6, n 4, p.866-883, 2014.

SANTOS, E.S. **Preparação e Caracterização por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica de Biossensores à base da proteína PNA sobre substratos cerâmicos**. 2012. 60 p. Dissertação (Curso De Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados). Universidade Federal do ABC,. Disponível em: < <http://nano.ufabc.edu.br/Dissertacoes/NMA-2011%20-%20Eduardo%20de%20Souza%20Santos.pdf> > Acesso em 28-01-2016.

SANTOS, A. R. **Análise por impedância eletroquímica “on-line” de conjuntos de eletrodo/membrana (MEA) de células a combustível a membrana polimérica (PEMFC)**. 2007. 103 p. Tese, Universidade de São Paulo, São Paulo,

SHACKELFORD, D. D.; DUEBELBEIS, D. O.; SNELL, B. E. Determination of residues of cloransulam-methyl in soybeans and soybean forage, hay, and processed commodities by capillary gas chromatography with mass spectrometric detection. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. V. 44, p 3570-355, 1996. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf960004g> > Acesso em 21-05-2015

SILVA, Z. A.. **Determinação simultânea de pesticidas utilizando métodos eletroanalíticos e quimiométricos**. 2011. 101 f. Tese- São Carlos : UFSCar,.

SILVA, W. S.; ARRUDA, G. J. & FIORUCCI, A. R. 2005A. Comportamento eletroquímico do glifosato em eletrodo de pasta de carbono. In: XV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 2005, Londrina-PR. **Resumos**. p. 713-715.

SOLTANI, N.; SHROPSHIRE, C. & SIKKEMA, P. H. Tolerance of black, cranberry, kidney, and white bean to cloransulam-methyl. **Weed Biology And Management**, v. 10, n. 1, p.33-39, 2010.

SULEIMAN, K. **Pós-emergência da soja: hora de controlar plantas daninhas**. 2010. Artigo em Hypertexto. Disponível em: <[http://www.infobibos.com/Artigos/2010\\_4/PlantasDaninhas/index.htm](http://www.infobibos.com/Artigos/2010_4/PlantasDaninhas/index.htm)>. Acesso em: 17/8/2014

SOUZA, D. . MACHADO, S. A. S., AVACA, L.A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, Vol. 26, No. 1, 81-89, 2003.

VARGAS, L., BIANCHI, M.A., RIZZARDI, M.A., AGOSTINETTO, D.5 e DAL MAGRO, T. Buva (*Conyza bonariensis*) resistente ao glyphosate na região. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v.25, n. 3, p. 573-578, 2007.

VARGAS, L., GAZZIERO, D. L. P. **Manejo de Buva Resistente ao Glifosato**. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2009. Disponível em: <[http://www.cnpt.embrapa.br/pesquisa/plantas\\_daninhas/folders/buva.pdf](http://www.cnpt.embrapa.br/pesquisa/plantas_daninhas/folders/buva.pdf)> Acesso em 12-12-2015.

VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S.; MACHADO, S. A. S.; MAZO, L. H. & AVACA, L. A.. **Análise de pesticidas por técnicas eletroanalíticas**. CNPDIA. Nº 7, p.1-12. 1996

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

## **CAPÍTULO 2 – ESTUDO ELETROQUÍMICO E DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ELETROANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DO HERBICIDA CLORANSULAM METÍLICO UTILIZANDO ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM ÓXIDO DE BISMUTO (III)**

**ERICA AMORIM DA SILVA<sup>1</sup>,  
GILBERTO JOSÉ DE ARRUDA<sup>2</sup>, ANTONIO ROGERIO FIORUCCI<sup>2</sup>**

1. Mestranda em Recursos Naturais. Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul (UEMS). Cidade Universitária de Dourados - Caixa Postal 351 - CEP: 79804-970, quimica\_erica@yahoo.com.br;

2. Professor do curso de pós-graduação em Recursos Naturais da UEMS. Cidade Universitária de Dourados - Caixa Postal 351 - CEP: 79804-970, arfiorucci@uems.br

### **RESUMO**

O cloransulam metílico é um herbicida do grupo químico das sulfonanilida triazolopirimidinas, utilizado para controle de plantas daninhas na cultura de soja. O comportamento eletroquímico do CSM foi estudado por voltametria cíclica (VC) e voltametria de onda quadrada (VOQ) utilizando eletrodos de pasta de carbono modificados com óxido de bismuto (III). Os estudos com espectroscopia de impedância eletrônica (EIE) e VC mostraram a vantagem da incorporação do óxido de bismuto (III) na pasta de carbono justificando a melhor resposta para oxidação eletroquímica do CSM para os eletrodos modificados. Os estudos com VC indicaram que o CSM sofre oxidação irreversível com potencial de pico dependente do pH. Após detecção do pico de oxidação, a varredura de potenciais com VC em direção a potenciais mais negativos possibilita a detecção de um pico de redução reversível em + 0,35 V em pH 3,0. Para detecção voltamétrica do pico de redução reversível visando a determinação do CSM com VOQ por redissolução adsorbtiva, foi avaliada a influência das condições experimentais (a composição e concentração da solução tampão usada como eletrólito de suporte) e dos parâmetros instrumentais de aplicação do sinal de excitação em VOQ. Os estudos de VOQ confirmaram que o processo de redução é reversível. As melhores condições de detecção do pico de redução são composição da pasta de 72% (m/m) de grafite, 25% de aglutinante e 3% de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, eletrólito de suporte tampão BR de pH 3,0 com concentração de 0,4 mol L<sup>-1</sup>, frequência de 50 Hz, altura de degrau de 4,95 mV, amplitude de 40,00 mV e tempo de



equilíbrio de 180 segundos aplicado no potencial inicial de varredura de 0,75 V. No procedimento proposto, CSM é pré-concentrado pela aplicação de +0,75 V na superfície do eletrodo de pasta de carbono modificado. Na etapa de varredura de potencial, o pico de redução é detectado em +0,4 V. O limite de detecção ( $LD = 3 s_y/b$ ) obtido com método voltamétrico proposto para determinação de CSM foi de  $0,49 \mu\text{mol L}^{-1}$ . A metodologia desenvolvida foi aplicada para determinação de CSM em amostra de formulação comercial de herbicida usando método de adição de padrão.

**PALAVRAS-CHAVE:** Voltametria, pesticida, sulfonanilida triazolopirimidina, óxido de bismuto (III).

## 1. INTRODUÇÃO

O clorasulam metílico (metil-3-cloro-2-(5-etoxi-7-fluoro[1,2,4]triazolo[1,5-c]pirimidin-2-ilsulfonamido) é um princípio ativo de herbicidas do grupo químico das sulfonanilida triazolopirimidinas usado para controle de ervas daninhas de folha larga em cultura de soja (ANVISA, 2014; FELIX *et al*, 2002) que tem ganhado destaque no mercado brasileiro frente às dificuldades no controle de praga buva (*Conyza*, especialmente a do biótipo *conyza bonariensis*) que adquiriu resistência ao glifosato, (ADEGAS, 2011).

O clorasulam metílico (CSM) (figura 2.1) age inibindo a atuação da enzima acetolactato sintase (ALS) (SOLTANI, SHROPSHIRE e SIKKEMA, 2010), uma importante enzima que é responsável pela síntese dos aminoácidos (isoleucina, leucina e valina) de cadeia ramificada em plantas.

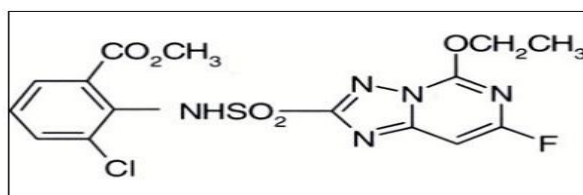


Figura 2.1: Estrutura molecular do CSM.

Quando aplicado ao solo, CSM é majoritariamente absorvido pelas raízes, embora alguma absorção possa ocorrer através de brotos emergentes. É um herbicida não volátil (pressão de vapor  $4 \times 10^{-14}$  kPa a  $25^\circ\text{C}$ ) com solubilidade de  $180 \text{ mg L}^{-1}$  em água tamponada de pH 7, e de  $16 \text{ mg L}^{-1}$  em água deionizada. (FELIX *et al*, 2002). Segundo

Jabush e Tjeerdema (2008) seu tempo de meia vida diminui com aumento do pH (menor que 365 dias em pH 5 e de 118 a 231 dias em pH 7 e 3 dias em pH 9).

O CSM exibe caráter de ácido fraco ( $pK_a = 4,81$ , JABUSH e TJEERDEMA, 2008) Suas características físico-químicas sugerem facilidade para permanecer no solo, e conseqüentemente pode poluir rios através da drenagem dos solos (HERNÁNDEZ-BORGES et al., 2005c) ressaltando a necessidade de métodos de análise e determinação do mesmo para fins de monitoramento ambiental da qualidade de água.

A análise de pesticidas apresenta algumas dificuldades, uma vez que estes compostos estão presentes em concentrações muito baixas em amostras ambientais, e são tipicamente encontrados em amostras de matriz complexa. Portanto, se tornam interessante e necessário que sejam desenvolvidas novas metodologias de análise para a detecção rápida, sensível e precisa desses poluentes (SIARA *et al.*, 2014). Os principais métodos de análise de pesticidas são os cromatográficos, que são sensíveis e seletivos, mas na maioria das vezes laboriosos e relativamente caros.

Com propósito de tornar as metodologias de análise mais simples e rápidas, houve nas últimas décadas um aumento do emprego das técnicas eletroanalíticas como a voltametria e amperometria para a análise dos pesticidas (RAMACHANDRAN, 2015; SANTOS, 2014; AMARANTE JUNIOR *et al.*, 2012, GALLI *et al.*, 2006 ; ANDRADE, 2014; FRANÇA, 2012; SILVA, 2011; PACHECO, 2010; VAZ *et al.*, 1996).

A voltametria se destaca entre as técnicas eletroanalíticas. Uma das principais vantagens é a possibilidade de se determinar diretamente a concentração de pesticidas em matrizes naturais, sem as etapas prévias de separações (VAZ *et al.*, 1996) e pré-tratamentos da amostra (RUPP *et al.*, 1992). Estas características tornam as análises voltamétricas mais simples e mais rápidas de serem executadas que os procedimentos cromatográficos.

Há alguns trabalhos descritos na literatura para determinação do CSM usando as técnicas de cromatografia gasosa (SHACKELFORD, DUEBELBEIS e SNELL, 1996), cromatografia líquida de alta eficiência (RODRIGUEZ-DELGADO e HERNÁNDEZ-BORGES, 2007) e eletroforese capilar (HERNÁNDEZ-BORGES *et al.*, 2005a; HERNÁNDEZ-BORGES et al., 2005b e HERNÁNDEZ-BORGES et al., 2005c). Apesar desses métodos propostos para determinação de CSM possuírem sensibilidade elevada, desvantagens e dificuldades podem ser atribuídas aos métodos relacionadas a etapas laboriosas e demoradas de pré-concentração das amostras e, especificamente para o

método baseado em cromatografia gasosa, a necessidade de uma etapa adicional de reação de derivatização do analito.

Tratando-se do herbicida cloransulam metílico em revisão realizada em bases eletrônicas de dados (Scopus e Web of Science) e em artigos de revisão sobre métodos eletroanalíticos aplicados a determinação de pesticidas (VAZ *et. al.*, 1996; GARRIDO *et al.*, 2004; GALLI *et al.*, 2006), não foi encontrado nenhum método voltamétrico (incluindo polarográfico) para determinação deste.

Quanto ao tipo de eletrodo utilizado nas técnicas voltamétricas, os eletrodos modificados quimicamente com óxidos metálicos como o óxido de bismuto (III) 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, JAIN *et al.*, 2013). Encontra-se na literatura alguns estudos que utilizaram óxido de bismuto (III) na superfície de sensores e/ou eletrodos em que a principal vantagem é a melhor sensibilidade alcançada pelo aumento de corrente gerada nos processos de eletrodo.

Shan *et al* (2009) utilizaram óxido de bismuto (III) policristalino como modificador químico do eletrodo de carbono vítreo para desenvolver um biossensor amperométrico para determinação de compostos fenólicos em amostras ambientais de água. O biossensor proposto forneceu uma resposta linear para catecol no intervalo de concentração de 4 nmol L<sup>-1</sup> a 15 µmol L<sup>-1</sup> com um limite de detecção de 1 nmol L<sup>-1</sup>. A caracterização do eletrodo por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) evidenciou-o como material promissor no aumento da superfície ativa do biossensor.

O presente trabalho tem como objetivos o estudo eletroquímico do CSM e o desenvolvimento de um método eletroanalítico para determinação de CSM utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada (VOQ), e o eletrodo de pasta de carbono modificado com óxido de bismuto (III) como eletrodo de trabalho em amostra de formulação agrícola comercial. Os eletrodos foram caracterizados utilizando a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e voltametria cíclica (VC).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Equipamentos e Reagentes

#### 2.1.1 Equipamentos

As medidas voltamétricas foram realizadas no potenciostato Autolab PGSTAT-30 (Eco Chemie, Utrecht, Holanda) com interface a computador dispondo de software GPES (General Purpose of Electrochemical System) versão 4.9 instalada.

A cela eletroquímica de três eletrodos utilizada nas medidas voltamétricas é composta de contra-eletródo de platina em forma de haste, de eletródo de referência Ag/AgCl, KCl 3 mol L<sup>-1</sup> e de um EPC e EPCMOB como eletrodos de trabalho, sendo utilizada um volume de 25 mL de solução nas medidas.

Foi utilizado o medidor de pH da marca TECNAL para ajuste de pH no preparo das soluções tampão BR e realização das titulações condutométricas do CSM presentes em amostras de formulação comercial.

Os experimentos de EIE, utilizando um potenciostato PGSTAT128 N/galvanostato (Ecochemie, Utrecht, Holanda) equipado com um módulo FRA2.X, foram realizadas em um potencial- fixo ou seja, a um potencial de circuito aberto (OCP) de cerca de 0,22 V (em média) na presença de 1 mmolL<sup>-1</sup> de K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], com potencial perturbação de 25 mV (RMS) dentro de uma gama de frequências de 10 MHz para 100 kHz.

Para a caracterização eletroquímica, utilizou-se a técnica de VC. Para desenvolvimento do método utilizou-se a voltametria de onda quadrada (VOQ). A EIE foi utilizada para caracterizar a influência do óxido de bismuto (III) nas propriedades elétricas da interface eletródo/solução.

#### 2.1.2 Reagentes e soluções

No preparo da solução tampão Britton-Robinson (BR), utilizada como eletrólito de suporte com pH na faixa de 1,7 a 8,0, foram utilizados volumes de ácido bórico P.A. (Vetec®); ácido orto-fosfórico P.A. (Chemco®), ácido acético P.A. (Vetec®) e para ajustar o valor do pH, hidróxido de sódio micro pérolas P.A. (Vetec®). Todas soluções ácidas foram preparadas na concentração de 0,4 mol L<sup>-1</sup>. Solução de K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (Vetec®) 1 mmolL<sup>-1</sup>, foi preparada em KCl (Vetec) 0.5 mol L<sup>-1</sup>.

A solução do padrão de cloransulam metílico foi preparada dissolvendo-se o padrão analítico (ChemService 98%) em acetonitrila. As soluções de trabalho foram obtidas por diluição da solução padrão em soluções tampão BR de pH conhecido e adotado em cada estudo. Todos os reagentes de grau analítico descritos foram utilizados sem purificação prévia.

## **2.2. Preparo do eletrodo de pasta de carbono sem modificador e com modificador óxido de bismuto.**

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  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  entre 1 e 5% (m/m) e a de grafite entre 74 e 70% (m/m). A homogeneização da pasta foi feita com maceração manual durante 50 minutos. A composição da pasta de carbono não modificada foi composta por 28% de óleo mineral e 72% de grafite.

Em seguida, as pastas prontas foram inseridas em seringas de insulina (1,0 mL) e rotuladas segundo as diferentes composições. Após o empacotamento da pasta, utilizaram-se fios de cobre de aproximadamente 10 cm de comprimento com as duas extremidades desencapadas para a conexão elétrica.

Os eletrodos de trabalho foram preparadas com quantidades constantes de Nujol (25%) grafite em pó ( de 75 a 70% ) e quantidades variáveis e óxido de bismuto (III) (m/m) , como se segue : 0% ( EPC ), 1% ( EPCMOB1 ) , 2% (EPCMOB2), 3% (EPCMOB3), 4% (EPCMOB4 ) , 5% (EPCMOB5). As superfícies dos eletrodos de pasta resultantes foram renovadas e suavizadas contra papel sulfite e lavados cuidadosamente com água destilada.

## **2.3 Estudo para desenvolvimento do método voltamétrico para determinação do herbicida CSM**

Os estudos da influência da composição de pasta do EPC; do pH do eletrólito de suporte; natureza do eletrólito, do sentido de varredura de potenciais, do potencial inicial de varredura, de tempo de equilíbrio e dos parâmetros instrumentais: frequência ( $f$ ), amplitude ( $a$ ) e altura de degrau ( $\Delta E$ ), foram realizados com seis réplicas e otimizados usando VC e VOQ. O estudo foi realizado de forma univariada. Os valores desses parâmetros que proporcionaram melhor desempenho quanto a intensidade de pico e

definição de pico foram empregados para obter a curva analítica. Os estudos utilizaram-se de solução de estoque CSM  $1,17 \text{ mmol L}^{-1}$ , diluídas em tampão BR pH 3 de  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ , para se obter as concentrações desejadas.

#### **2.4 Estudo da influência da concentração do herbicida CSM na corrente de pico**

Utilizando as condições estabelecidas como mais adequadas para detecção do pico de redução, foram preparadas soluções de concentrações entre  $2,404$  a  $35,88 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  para estudo do efeito da concentração e assim obter uma curva analítica para o método proposto.

#### **2.5 Determinação do herbicida CSM em amostra de formulação comercial de herbicida por método de adição de padrão**

Estudo de adição do padrão foi realizado com três soluções preparadas em balões volumétricos de 250 mL seguindo o procedimento:

- a) Aos três balões foram adicionados volumes de 1,00 mL da solução estoque de CSM preparada por dissolução da amostra. A solução estoque foi preparada pesando a massa de 0,0152 g da formulação comercial que foi dissolvida a 50,00 mL em balão volumétrico.
- b) Adições de solução padrão de CSM  $1,17 \text{ mmol/L}$  de  $300,0 \text{ } \mu\text{L}$  e  $600 \text{ } \mu\text{L}$  foram realizadas a dois balões;
- c) A diluição das amostras foi realizada com a solução usada como eletrólito de suporte tampão BR  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  de pH 3,0.

Foram registrados oito voltamogramas para as soluções de cada balão.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes do desenvolvimento do método voltamétrico para CSM, estudou-se o comportamento eletroquímico do CSM por VC.

#### 3.1 Comportamento eletroquímico

##### 3.1.1 Estudo da composição do eletrodo de pasta de carbono

Neste estudo empregou-se a voltametria cíclica (VC) e a solução de CSM de  $5,65 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em eletrólito tampão BR de pH 3,0. Foram alteradas apenas as composições das pastas dos EPCs empregados na a detecção do herbicida em estudo.

A Figura 2.2 apresenta voltamogramas para CSM de perfis semelhantes com um pico anódico em +0,650 V e um pico catódico em +0,390 V. Contudo, a presença de óxido de bismuto (III) na composição do EPC altera a intensidade das correntes de pico anódicas e catódicas. Os valores das corrente de pico anódica e catódica utilizados para construção da Figura Ip versus  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  % (m/m) da inserção estão disponíveis nas Tabelas A1 e A2 no apêndice.

A inserção da Figura 2.2 mostra que a porcentagem (m/m) de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  na pasta influencia na corrente de pico de ambos os processos redox, sendo o EPCMOB3 com 3,08% (m/m) de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  o que apresentou resposta com maior intensidade de corrente de pico e menor desvio padrão, representado pelas barra de erro da medida. A comparação dos valores de correntes de pico anódico e catódico também leva a constatação que o pico catódico é sempre mais intenso que o anódico em todas as composições.

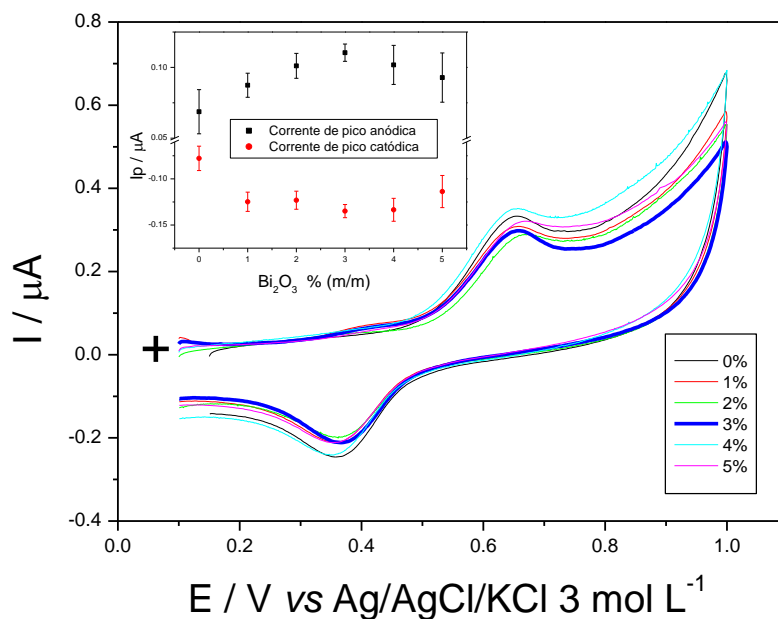


Figura 2.2 – Voltamogramas cíclicos obtidos nas diferentes composições de pasta de eletrodo. Inserção: Dependência da corrente média de pico anódica e catódica em função das composições de pasta. Condições: CSM  $5,65 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> em tampão BR pH 3,00,  $t_{eq}$ =15s, intervalo de potencial: +0,1 a +1,0 V vs Ag/AgCl/KCl 3 mol L<sup>-1</sup>.

### 3.1.2 Estudo da influência do pH do eletrólito de suporte na detecção do herbicida CSM

O estudo foi realizado com soluções de CSM de  $5,65 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> em meio do eletrólito tampão BR com soluções de pH que variam de 1,73 a 7,09. Soluções tampão BR com pH maiores que 7 foram também utilizadas como eletrólito de suporte mas os voltamogramas não apresentaram picos.

Neste estudo, o pH 3,05 se mostrou mais adequado para a detecção do pico anódico e catódico, pois de acordo com os dados apresentados nas Tabelas 1.1 e 1.2; este valor de pH possibilitou obter uma maior corrente média de pico para o processo de oxidação e melhor repetibilidade de resposta considerando o desvio padrão relativo (RSD) para a corrente de pico.



Tabela 1.1 - Médias e desvios padrão das correntes de pico anódicas obtidos em diferentes faixas de pH, utilizando o EPCMOB3 (m/m).

pH	Ep (V)	Ip(μA)	W <sub>1/2</sub> (V)	Ep-Ep <sub>1/2</sub> (V)
1,73	0,700±0,004	0,090±0,010	0,115±0,003	0,057±0,004
2,01	0,681±0,002	0,111±0,012	0,057±0,004	0,057±0,004
2,50	0,656±0,002	0,105±0,009	0,112±0,005	0,060±0,003
3,05	0,653±0,010	0,122±0,011	0,128±0,010	0,064±0,003
3,69	0,620±0,003	0,105±0,024	0,124±0,002	0,065±0,006
4,14	0,607±0,006	0,086±0,013	0,123±0,005	0,065±0,004
5,00	0,579±0,003	0,084±0,007	0,136±0,004	0,067±0,005
6,03	0,519±0,008	0,081±0,026	0,139±0,008	0,071±0,007
7,09	0,467±0,008	0,051±0,015	0,153±0,014	0,068±0,009

Tabela 1.2 - Médias e desvios padrão das correntes de pico catódicas obtidos em diferentes faixas de pH, utilizando o EPCMOB3.

pH	Ep (V)	Ip(μA)	W <sub>1/2</sub> (V)	Ep-Ep <sub>1/2</sub> (V)
1,73	0,444±0,003	-0,127±0,011	0,143±0,002	-0,062±0,003
2,01	0,430±0,002	-0,154±0,017	0,141±0,005	-0,061±0,002
2,50	0,382±0,026	-0,139±0,008	0,140±0,005	-0,063±0,003
3,05	0,348±0,002	-0,134±0,012	0,151±0,003	-0,066±0,002
3,69	0,310±0,003	-0,130±0,032	0,142±0,004	-0,064±0,001
4,14	0,291±0,003	-0,116±0,093	0,143±0,002	-0,064±0,002
5,00	0,248±0,004	-0,099±0,008	0,141±0,002	-0,063±0,002
6,03	0,182±0,003	-0,098±0,024	0,139±0,004	-0,062±0,003
7,09	0,135±0,003	-0,083±0,085	0,143±0,005	-0,063±0,002

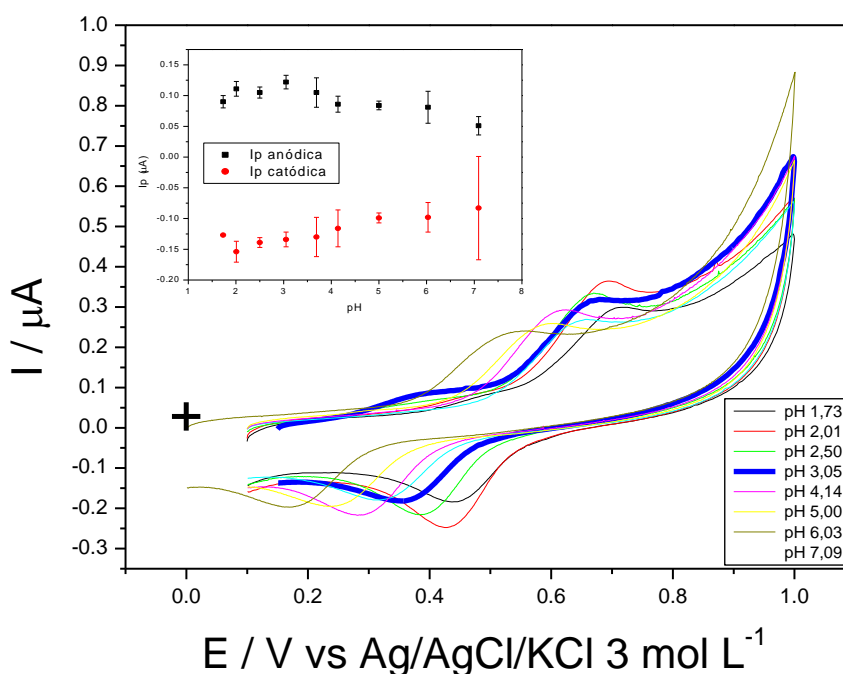


Figura 2.3 – Voltamogramas obtidos no intervalo de pH de 1,73 a 7,09. Inserção: Dependência das correntes de pico médias em função dos valores de pH. Condições: idênticas a figura 2.1.

Pela análise da Figura 2.3 observa-se os voltamogramas cíclicos do herbicida dissolvido em tampão BR de pH 3,05. Na inserção da Figura 2.2, são mostrados as correntes de pico em função dos valores de pH cujo gráfico evidencia o maior valor para a corrente de pico ( $I_p$ ) anódica em pH 3,05.

Na Figura 2.4 A é mostrada a influência do pH do eletrólito de suporte no valor de potencial para oxidação eletroquímica do CSM. Observa-se duas regiões lineares no gráfico de  $E_p$  vs. pH. O  $pK_a$  experimental obtido pela intersecção das duas retas, ocorre em pH de 4,5; este valor é próximo ao  $pK_a$  descrito na literatura ( $pK_a = 4,81$  de acordo com JABUSH e TJEERDEMA, 2008). Essa informação permite comprovar que o pico anódico nos voltamogramas pertence ao CSM que comporta-se como ácido fraco em água.

Na Figura 2.4B observa-se apenas a existência de uma reta no gráfico de  $E_p$  versus pH, portanto, não havendo duas reações lineares, fato que ocorre geralmente para um processo eletroquímico relacionado a um ácido fraco. Dessa forma, o processo de redução ( $E_p \approx 0,4$  V) não apresenta reversibilidade com o processo de oxidação ( $E_p \approx 0,65$  V) do CSM (Figura 2.2).

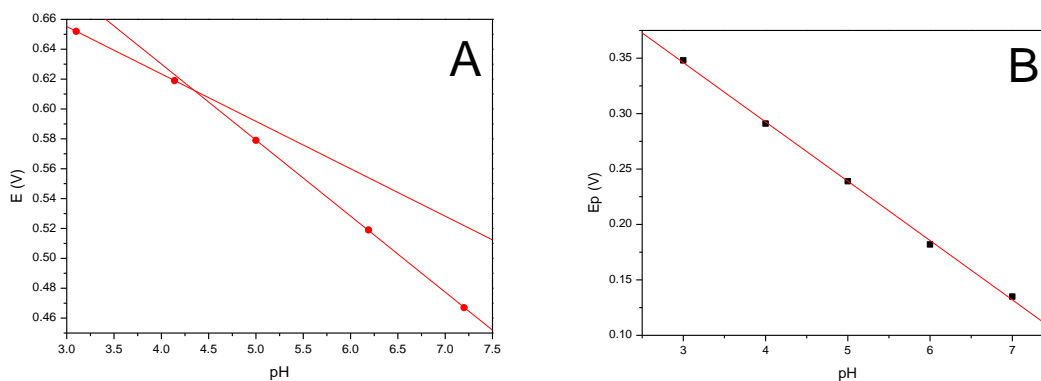


Figura 2.4: (A) Potencial de pico de oxidação ( $E_p$ ) em função do pH. (B) Potencial de pico de redução ( $E_p$ ) em função do pH Condições: idênticas a da Figura 2.2

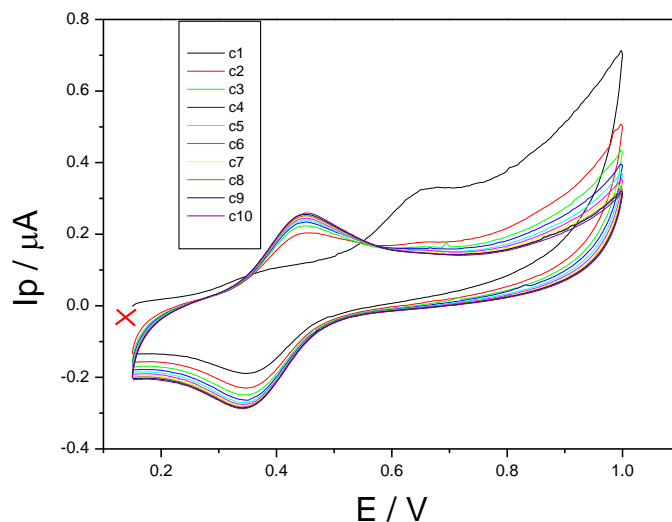


Figura 2.5: Voltamogramas cíclicos de 10 varreduras sucessivas. Condições: cloransulam metílico  $5,65 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em tampão BR pH 3,00,  $v$ : 60 mV/s,  $t_{eq.} = 15 \text{ s}$ , intervalo de potencial: +0,1 a +1,0 V vs Ag/AgCl/KCl 3 mol  $\text{L}^{-1}$ .

A não reversibilidade pode ser confirmada pela análise da Figura 2.5, pois o pico anódico no potencial de +0,65 V detectado na primeira varredura desaparece a partir da segunda varredura (Figura 2.4) e surge um novo pico anódico em potencial menor ( $E_p \approx 0,45 \text{ V}$ ) podendo ser atribuído a alguma espécie derivada do produto de oxidação eletroquímica do herbicida.

### 3.1.3 Estudo da velocidade de varredura de potencial

Neste estudo empregou-se a técnica de voltametria cíclica (VC) e a solução de cloransulam metílico de  $5,65 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em eletrólito tampão BR-pH 3,05 e eletrodo EPCMOB3.

A Figura 2.6 apresenta os voltamogramas registrados em diferentes velocidades de varredura de potencial. A dependência linear da corrente de pico em função da velocidade de varredura (Figura 2.6, inserção) indica a possibilidade de existência do fenômeno de adsorção na superfície do eletrodo. (BARD e FAULKNER, 1980) e será investigado em estudos posteriores neste trabalho.

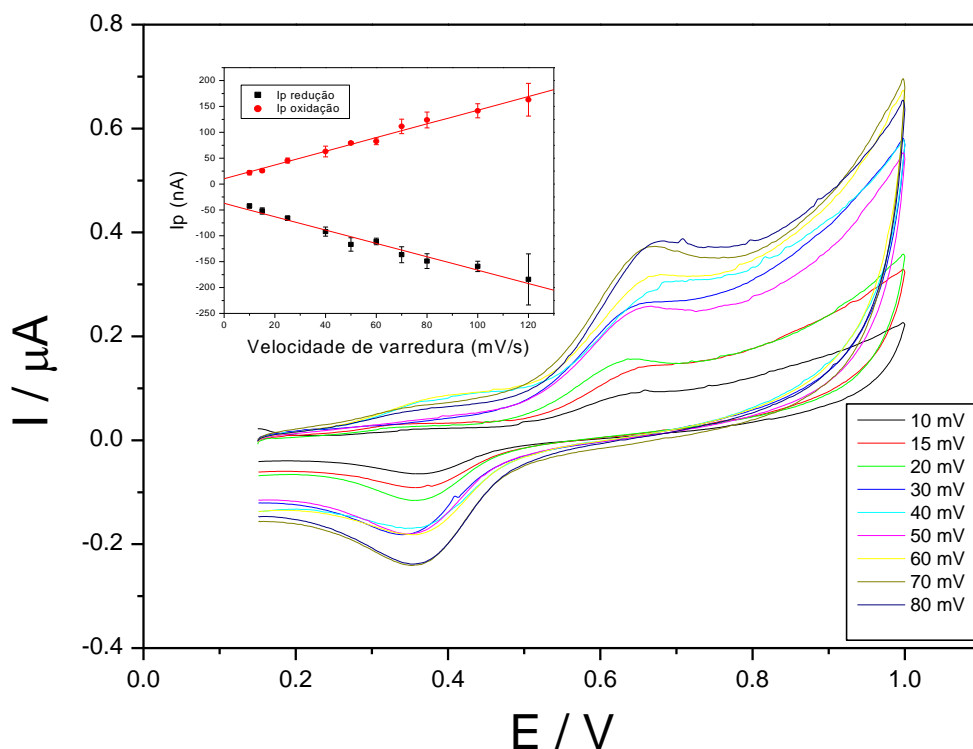


Figura 2.6 Voltamogramas obtidos nas diferentes velocidades de varredura. Inserção: Dependência da média da corrente de pico anódica e catódica em função da velocidade de varredura. Condições: idênticas as da figura 2.2

Quanto a não reversibilidade dos processos redox, verificado no estudo anterior (Figura 2.5), a partir do estudo da influência da velocidade de varredura foi construída a Figura 2.7. Quando um processo é reversível, os coeficientes angulares devem ser os mesmos para as relações  $\log I_p$  em função de  $\log v$ . Os diferentes valores de coeficientes angulares das retas de oxidação e redução, descritos na Figura 2.7, diferem e, juntamente com as declividades diferentes apresentadas na Figura 2.6 inserção, confirmam que os processos de oxidação +0,65 V e de redução em +0,35 V detectados em pH 3,0 não são reversíveis. Os coeficientes angulares das retas obtidas para os gráficos de  $\log I_p$  versus  $\log v$  que apresentam valores entre 0,5 e 1 sugerem também a adsorção (BARD e FAULKNER, 1980)

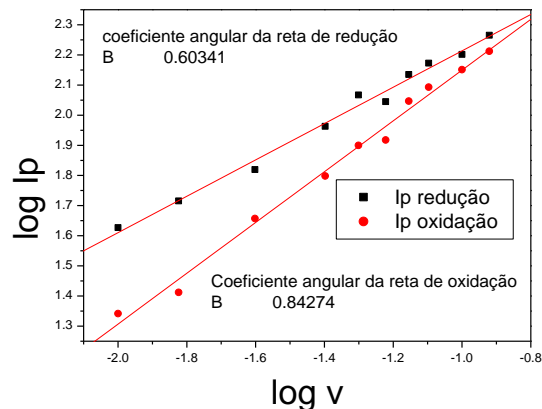


Figura 2.7: Relações de  $\log I_p$  em função de  $\log v$  e os valores de coeficientes angulares das retas de oxidação e redução do CSM. Condições: idênticas as da figura 2.5

### 3.1.4. Influência do sentido de varredura de potenciais

Diante das observações anteriores quanto à existência de dois processos redox, foi estudado qual sentido de varredura (se o processo é mais bem definido quando iniciada a varredura no sentido de potenciais mais positivos, ou no sentido de potenciais mais negativos) fornece o melhor sinal. Na Figura 2.8, são apresentados voltamogramas cíclicos obtidos para o herbicida CSM no mesmo intervalo de potencial, porém submetidos a diferentes sentidos de varredura.

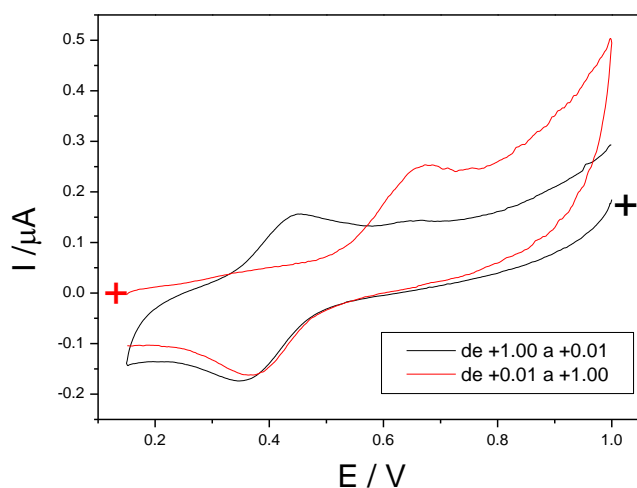


Figura 2.8: Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes sentidos de varredura. Condições: idênticas as da figura 2.6

Foi verificado que iniciando a varredura em potenciais mais positivos de +1,00 a +0,01, a intensidade de corrente de pico ( $I_p$ ) é maior ( $I_{pA} = 0,150 \mu A$  e  $I_{pC} = 0,210 \mu A$ ) do que começando a varredura em potenciais menos positivos +0,01 a +1,00 ( $I_{pA} = 0,110 \mu A$  e  $I_{pC} = 0,134 \mu A$ ). Logo a partir desse resultado foi escolhido o sentido de varredura de +1,00 a +0,01 para continuar os estudos voltamétricos do herbicida, e devido a maior intensidade de corrente do pico catódico, este foi escolhido para ser utilizado no desenvolvimento do método de determinação com voltametria de onda quadrada.

Os valores de potenciais sugerem que o par redox detectado é um processo reversível.

Segundo Greef (1985), processos reversíveis obedecem as equações a seguir:

$$\Delta E_p = E_{pA} - E_{pC} = 59 \text{ mV/n}$$

$$I_{pA} / I_{pC} = 1$$

$$| E_p - E_{p1/2} | = 59 \text{ mV/n}$$

Em que:

$E_{pA}$  = potencial de pico anódico (oxidação)

$E_{pC}$  = potencial de pico catódico (redução)

$I_{pA}$  = corrente de pico anódica

$I_{pC}$  = corrente de pico catódica

$E_{p1/2}$  = potencial de meia onda

Usando os dados de corrente de pico e potencial de pico para voltamogramas cíclicos registrados para solução de CSM, iniciando a varredura de potencial em direção a potenciais mais negativos (Figura 2.9), foram obtidos os seguintes valores para os parâmetros:

$$\Delta E_p = 60 \text{ mV}$$

$$I_{pA} / I_{pC} = 1,009$$

$$| E_p - E_{p1/2} | = 60 \text{ mV}$$

Confirmando assim que o par redox de picos detectados quando realizada a varredura em direção a potenciais menos positivos, de +1,00 a +0,01, refere-se a um processo reversível com número de elétrons igual a 1 ( $n=1$ ). Na Figura 2.8, pode-se observar a reversibilidade pela proximidade dos potenciais de picos para a redução e oxidação, e a forma larga dos picos do voltamograma pode indicar adsorção de espécies na superfície do eletrodo (GREEF et al. , 1985).

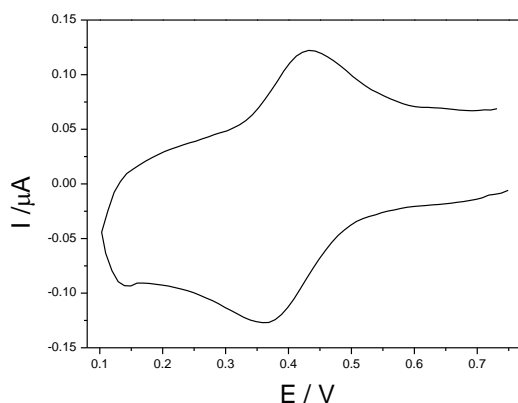


Figura 2.9: Voltamograma cíclico do CSM  $5,65 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> obtido no intervalo de potencial: +0,8 a +0,1 V vs Ag/AgCl/KCl 3 mol L<sup>-1</sup> Condições: em tampão BR pH 3,00,  $t_{eq.}=180s$ .

### 3.1.5 Estudo de Espectroscopia de Impedância Eletrônica

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foi utilizada para investigar a influência do óxido de bismuto (III) sobre a resistência à transferência de elétrons ( $R_{CT}$ ) e constante de velocidade heterogênea padrão ( $k^0$ ). O estudo foi realizado utilizando-se uma solução de ferricianeto de potássio ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ) 5 mmol L<sup>-1</sup> em de cloreto de potássio (KCl) 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

O circuito utilizado para os eletrodos é representado na figura 2.9A, e na Figura 2.9B estão mostrados os diagramas de Nyquist para os eletrodos EPC e EPCMOB3.

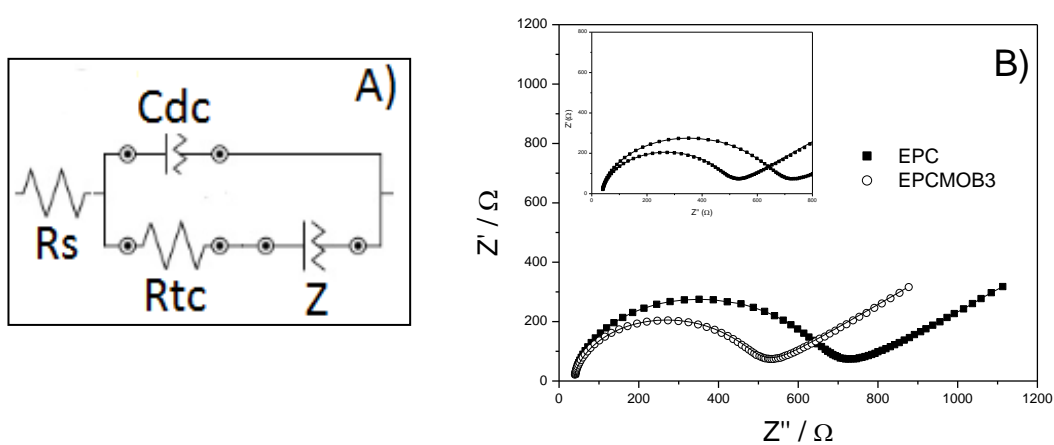


Figura 2.10: Espectros de EIS (Nyquist) dos eletrodos EPC e EPCMOB3, medido em 1 mmol L<sup>-1</sup> de  $K[Fe(CN)_6]$ , 0,5 mol L<sup>-1</sup> de KCl.

Os parâmetros obtidos para esse circuito são apresentados na Tabela 1.3, juntamente com os valores de ( $k^0$ ), sendo este calculado através da equação  $k_{app}^0 = RT/F^2 R_{ct} A C$ , onde R é a constante universal dos gases, A é a área geométrica do eletrodo, T é a temperatura absoluta, n é o número de elétrons envolvidos na reação de eletrodo, F é a constante de Faraday, e C é a concentração de espécies na solução (BARD; FAULKNER, 2000).

Conclui-se que o óxido de bismuto (III) presente na composição de pasta do eletrodo EPCMOB3 aumenta a capacitância da dupla camada ( $C_{dc}$ ) e diminui a resistência à transferência de elétrons ( $R_{ct}$ ) aumentando a constante de velocidade heterogênea da reação ( $k^0$ ) em 40% em relação ao eletrodo EPC (sem óxido de bismuto (III)), contribuindo positivamente para aumentar a atividade eletrocatalítica do eletrodo.

Tabela 1.3 Resumo dos parâmetros obtidos de EIE calculados para o EPC e EPCMOB3.

Eletrodo	$R_s$ ( $m\Omega\text{ cm}^{-2}$ )	$R_{ct}$ ( $m\Omega\text{ cm}^{-2}$ )	$C_{dc}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$k_{app}^0$ ( $\text{cm s}^{-1}$ )
EPC	2,131±0,917	34,22±0,849	12,76±0,000	0,005
EPCMOB3	2,054±0,683	25,12±0,587	17,48±0,268	0,007

### 3.1.6 Determinação da área eletroquímica dos eletrodos de trabalho

Para melhor demonstrar as vantagens eletroquímicas do óxido de bismuto (III), a Figura 2.10 apresenta os voltamogramas cíclicos para solução de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  5 mmol  $\text{L}^{-1}$  em  $\text{KCl}$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  registrados com os dois eletrodos. Pode-se verificar maior intensidade de corrente de pico para redução reversível do par redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  quando utilizado o eletrodo EPCMOB3



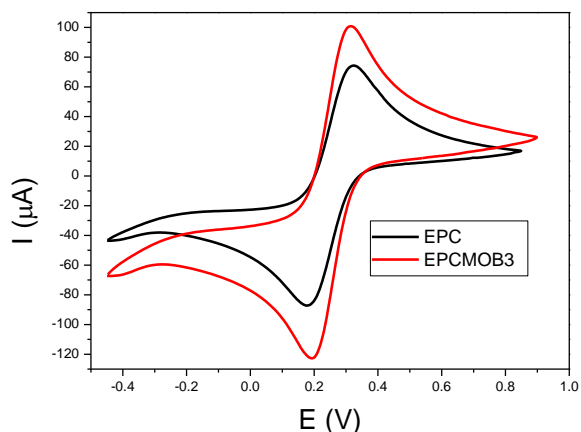


Figura 2.11: Voltamogramas cíclicos para  $K[Fe(CN)_6]$ ,  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  em de  $KCl$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  registrados com EPC e EPCMOB3.

Os dados apresentados na Tabela 1.4 mostram um aumento de 40,1% na área eletroquímica do eletrodo EPCMOB3, esse aumento pode ser atribuído à presença de Bi no eletrodo.

Tabela 1.4: Valores médios de potencial de pico ( $E_p$ ), corrente de pico ( $I_p$ ) e áreas, anódicas e catódicas para a oxidação do  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$ .

Eletrodos	$E_p / V^a$		$I_p / \mu A^a$		Área média / $Cm^{2a}$
	Ox	Red	Ox	Red	
EPC	$0,324 \pm 0,003$	$0,180 \pm 0,001$	$81,82 \pm 1,409$	$77,67 \pm 1,796$	$0,073 \pm 0,001$
EPCMOB3	$0,313 \pm 0,003$	$0,195 \pm 0,002$	$113,1 \pm 2,188$	$108,5 \pm 2,560$	$0,102 \pm 0,002$

<sup>a</sup> média  $\pm$ sd (n=3)

### 3.2 Influências experimentais utilizando VOQ

#### 3.2.1 Influencia da composição e concentração do eletrólito de suporte com VOQ

Foram realizadas medidas em cada tampão investigado, a fim de averiguar a variação da intensidade da corrente de pico e a definição do pico para voltamogramas de soluções de CSM  $0,241 \text{ mmol L}^{-1}$ . Os resultados estão na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: A dependência da corrente de pico média ( $I_p$ ) com a composição de cada eletrólito de suporte.

Tampão em pH 3,0					
Ácido cítrico [0,03] / hidrogenofosfato de sódio		Brinton-Robinson		Ácido cítrico / citrato de sódio	
$I_p$ ( $\mu A$ )	DPR (%)	$I_p$ ( $\mu A$ )	DPR (%)	$I_p$ ( $\mu A$ )	DPR (%)
-3,273	3,244	-4,674	7,114	-3,176	6,512

Nos voltamogramas da Figura 3.1, observa-se que o tampão Brinton-Robinson (BR) fornece voltamogramas com melhor linha base e resolução de pico, e como sua composição melhora a intensidade da corrente de pico em comparação as demais composições.

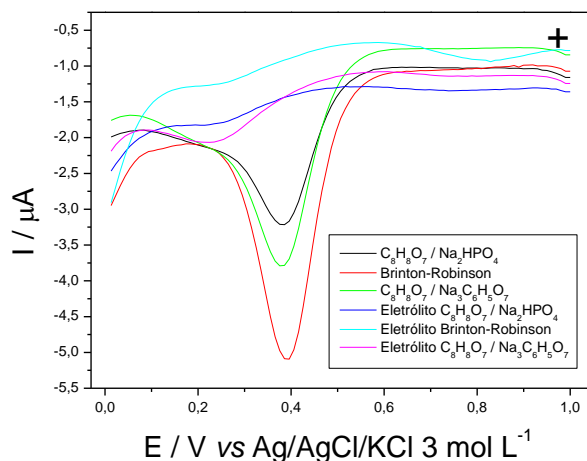


Figura 3.1: Influência da composição do eletrólito de suporte na intensidade de corrente de pico. Condições: cloransulam metílico  $0,061 \text{ mmolL}^{-1}$  em cada eletrólito de suporte pH 3,00, EPCMOB 3%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ;  $f$ : 50 Hz;  $t_{eq}$ =15s;  $a$ : 50 mV;  $\Delta E$ : 10 mV.

Sendo o tampão Brinton-Robinson (BR) a melhor composição para eletrólito de suporte, foi investigada a melhor concentração para o registro dos voltamogramas do herbicida no tampão BR. Na tabela 3.1 são mostrados os resultados obtidos neste estudo.

Tabela 2.2: Dependência da corrente de pico média ( $n=6$ ) com a concentração ( $[ ]$ ) do eletrólito do tampão BR.

Concentração do eletrólito ( $\text{molL}^{-1}$ )	[0,04]	[0,2]	[0,4]	[0,6]
$E_p$ (V)	$0,386 \pm 0,004$	$0,392 \pm 0,005$	$0,387 \pm 0,004$	$0,387 \pm 0,004$
$I_p$ ( $\mu\text{A}$ )	$-2,144 \pm 0,880$	$-2,216 \pm 0,406$	$-2,556 \pm 0,355$	$-1,955 \pm 0,289$
$W_{1/2}$ (V)	$0,171 \pm 0,002$	$0,156 \pm 0,005$	$0,144 \pm 0,005$	$0,147 \pm 0,008$

Na Figura 3.2, são mostrados os voltamogramas que foram registrados nas diferentes concentrações de tampão BR. Considerando os voltamogramas e correntes de picos para cada concentração (Tabela 3.2), foi adotada a concentração de  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  para o eletrólito de suporte tampão BR para detecção do pico catódico.

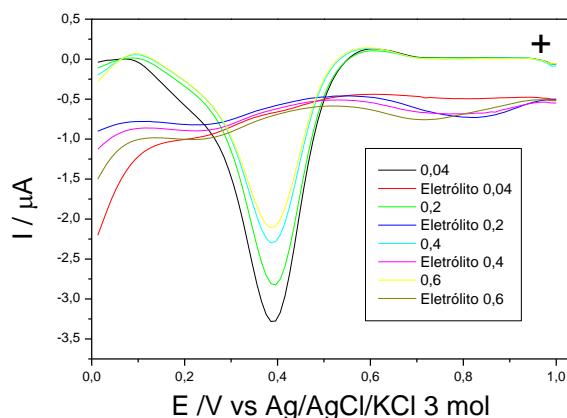


Figura 3.2: Efeito da concentração do eletrólito de suporte tampão BR na intensidade de corrente de pico ( $I_p$ ) e na definição do voltamograma. Condições: idênticas a f igura 3.1.

### 3.3 Estudo da influencia dos parâmetros instrumentais

#### 3.3.1 Estudo dependência do intervalo de varredura

Neste estudo avaliou-se a influência do intervalo de varredura em VOQ, variando-se o potencial inicial de varredura e utilizando-se soluções de cloransulam metílico  $70,9 \mu\text{mol L}^{-1}$  e as demais condições estabelecidas. Na figura 3.3, são apresentados os voltamogramas registrados, sendo verificada a melhor definição de pico e linha base no intervalo de potencial de 0,75 a 0,01 V.

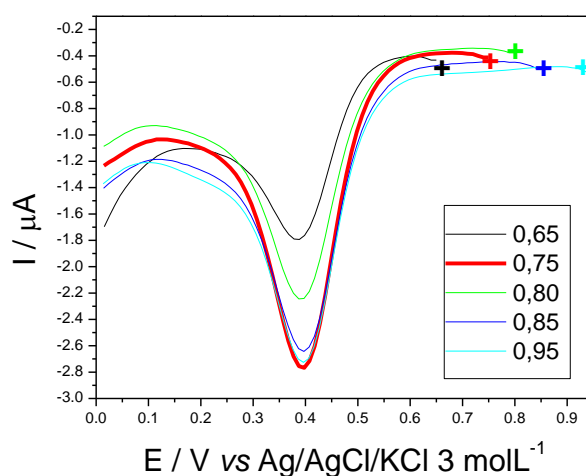


Figura 3.3: Efeito do intervalo de potencial de varredura. Condições: cloransulam metílico  $7,09 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  em meio tampão BR  $[0,4 \text{ mol L}^{-1}]$  pH 3,03,  $f = 50\text{Hz}$ ,  $\Delta E = 10\text{mV}$ ,  $a = 49,9 \text{ mV}$ ,  $t_{eq.} = 15 \text{ s}$ .

A tabela 2.3 confirma as características observadas no voltamograma, em que o uso do intervalo de 0,75 a 0,01 V possibilita maior corrente de pico ( $I_p$ ) com menor desvio padrão.

Tabela 2.3: Dependência da corrente de pico média (n=6) nos diferentes intervalos de varredura

Parâmetros	Intervalo de varredura				
	0,65 a 0,01 V	0,75 a 0,01 V	0,80 a 0,01 V	0,85 a 0,01 V	0,95 a 0,01 V
$E_p$ (V)	0,386±0,004	0,393±0,005	0,385±0,004	0,397±0,004	0,397±0,004
$I_p$ ( $\mu A$ )	-0,770±0,243	-1,623±0,178	-1,181±0,288	-1,440±0,262	-1,437±0,416
$W_{1/2}$ (V)	0,167±0,032	0,154±0,005	0,177±0,018	0,155±0,005	0,152±0,009

### 3.3.2 Estudo tempo de equilíbrio

Neste estudo foi avaliada a duração, tempo de equilíbrio ( $t_{eq}$ ), de aplicação do potencial inicial antes da varredura e registro do voltamograma do herbicida. Utilizou-se solução de cloransulam metílico na concentração de 71,8  $\mu mol L^{-1}$ .

A Figura 3.4 apresenta os voltamogramas registrados com diferentes tempos de equilíbrio e mostra uma boa definição de pico para o voltamograma registrado com tempo de equilíbrio de 180s sem distorção da linha base após o pico; distorção que ocorre com tempo mais elevados de 210 e 240s. Na inserção da Figura 3.6 observa-se que a corrente de pico aumenta com a elevação do tempo de equilíbrio e tende a se estabilizar a partir de 180s. Dados da construção do gráfico de  $I_p$  versus  $t_{eq}$  mostrados na Tabela 4A do apêndice.

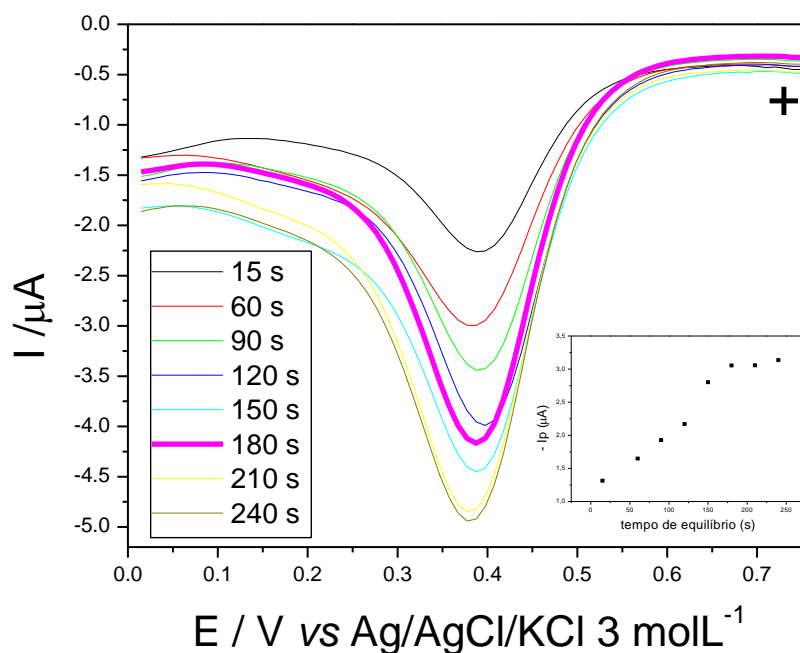


Figura 3.4: Voltamogramas obtidos cada tempo de equilíbrio aplicado. Inserção: Influência do tempo de equilíbrio na corrente de pico. Condições: idênticas a figura 3.3.

### 3.3.3 Estudo da influência da frequência ( $f$ )

O estudo foi realizado com soluções de cloransulam metílico  $36,2 \mu\text{mol L}^{-1}$  nas condições otimizadas nos estudos anteriores e a frequência aplicada em um intervalo de 12 a 150 Hz. Na tabela 2.4, estão apresentados os resultados, onde pode ser observada como esperado o aumento da corrente de pico ( $I_p$ ) com aumento da frequência.

Tabela 2.4 Dependência da corrente de pico ( $I_p$ ) com a frequência ( $f$ ) nas condições otimizadas.

$f$ (Hz)	$E_p$ (V)	$I_p$ ( $\mu\text{A}$ )	$W_{1/2}$ (V)
12	$0,388 \pm 0,003$	$-0,488 \pm 0,010$	$0,142 \pm 0,003$
50	$0,385 \pm 0,003$	$-1,771 \pm 0,082$	$0,151 \pm 0,010$
75	$0,382 \pm 0,007$	$-2,504 \pm 0,090$	$0,182 \pm 0,026$
100	$0,379 \pm 0,004$	$-3,469 \pm 0,078$	$0,189 \pm 0,008$
125	$0,352 \pm 0,001$	$-4,206 \pm 0,113$	$0,179 \pm 0,025$
150	$0,380 \pm 0,005$	$-4,875 \pm 0,065$	$0,194 \pm 0,017$

A frequência de 150 Hz ( $f$  150 Hz) apresentou maior  $I_p$ , mas quando se avalia os voltamogramas (Figura 3.5) obtidos em cada valor, observa-se que em altas  $f$  há um

aumento da linha base, sugerindo um aumento da corrente residual que é desfavorável à obtenção de baixo limite de detecção. Portanto considerando esse fator e o aumento da largura de meio pico ( $W_{1/2}$ ) que também é desfavorável, pois distorce o voltamograma, foi selecionado a  $f$  de 50 Hz que atende a sensibilidade, repetibilidade, menor corrente residual e melhor definição de linha base, sendo considerada ótima para a detecção do CSM.

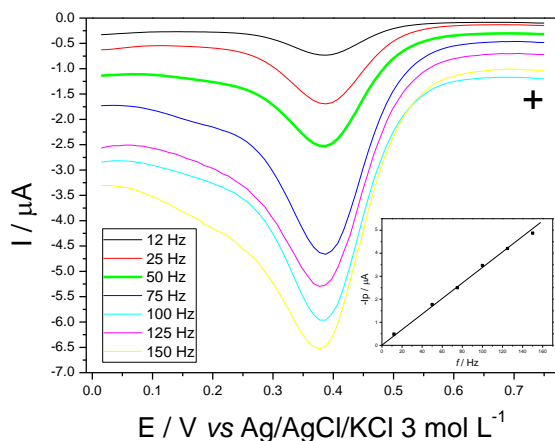


Figura 3.5: Voltamogramas registrados em cada frequência aplicada. Inserção: influência da  $f$  na corrente de pico. Condições: idênticas a figura 3.4.

Utilizando esses resultados, construíram-se os gráficos mostrados nas Figuras 3.6 A e B através dos quais foi possível novamente confirmar a reversibilidade do pico de redução.

Quanto ao comportamento da corrente de pico ( $I_p$ ) em função da variação da frequência de aplicação dos pulsos de potenciais ( $I/\tau$ ), observa-se que, para sistemas reversíveis, o aumento da corrente é proporcional à raiz quadrada da frequência, como mostrado na Figura 3.6 A (Souza, 2003):

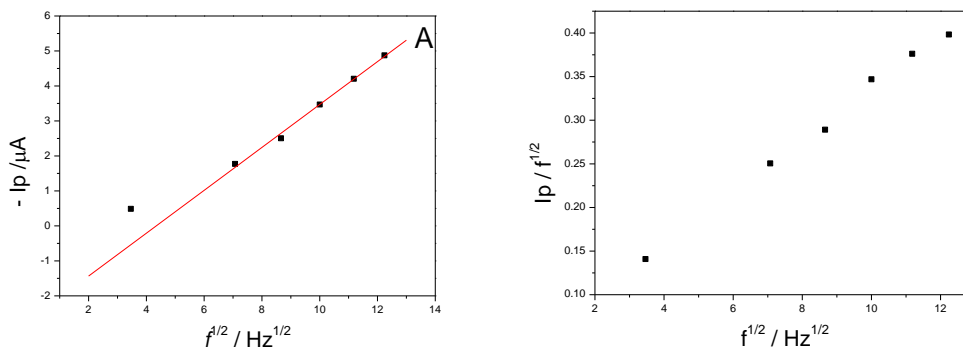


Figura 3.6: (A) Relação da corrente de pico ( $I_p$ ) em função da raiz quadrada da  $f$ . (B) Relação linear de  $I_p/f^{1/2}$  versus  $f^{1/2}$ .

E para sistemas reversíveis com adsorção de reagentes e produtos a relação de  $I_p/f^{1/2}$  versus  $f^{1/2}$  é linear.

Segundo Souza, *et al* (2003) para reações reversíveis com adsorção apenas do reagente, o potencial de pico apresenta uma relação linear com o logaritmo da frequência de aplicação dos pulsos de potencial, apresentando uma inclinação de:

$$\begin{aligned} \Delta E / \Delta \log (f) &= 2,3RT / 2nF \\ \Delta E / \Delta \log (f) &= 29,58 \text{ mV (a } 25,0 \text{ }^\circ\text{C)} \end{aligned}$$

Para o processo redox do CSM foi obtido o seguinte valor para essa relação

$$\Delta E / \Delta \log (f) = 7 \text{ mV}$$

Na figura 3.6B,  $E_p$  não é linear com  $\log(f)$ , logo o critério para adsorção apenas do reagente não é atendido, sugerindo a adsorção do produto também (SOUZA, 2003).

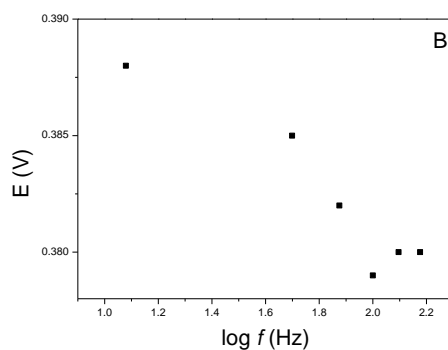


Figura 3.7: Relação não linear de potencial em função do logaritmo da frequência.

Confirmando a reversibilidade já identificada nos estudos com VC, a Figura 3.7 demonstra a corrente resultante e as correntes direta e reversa, em que a presença de pico anódico na varredura reversa mostra que o processo catódico é reversível.

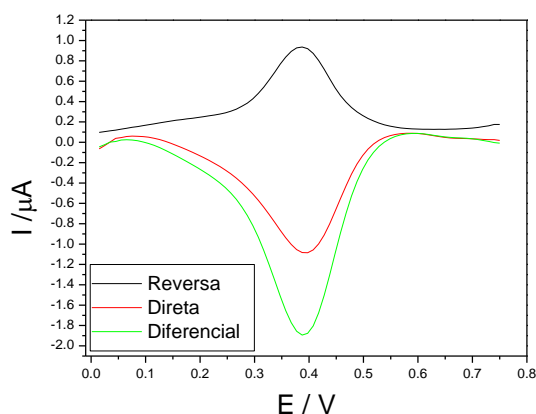


Figura 3.8 Voltamograma da varredura direta (forward), reversa (backward) e diferencial em VOQ registrado na  $f$  de 50 Hz. Condições idênticas a da figura 3.4.

### 3.3.4 Estudo da influência da Altura de degrau ( $\Delta E$ )

O estudo foi realizado com solução de cloransulam metílico  $35,1 \mu\text{mol L}^{-1}$  e nas condições otimizadas nos estudos anteriores. Na figura 3.8, estão apresentados os voltamogramas obtidos em cada altura de degrau ( $\Delta E$ ), onde pode ser observada a melhor resposta (intensidade e definição de pico) com altura de degrau de 4,95 mV

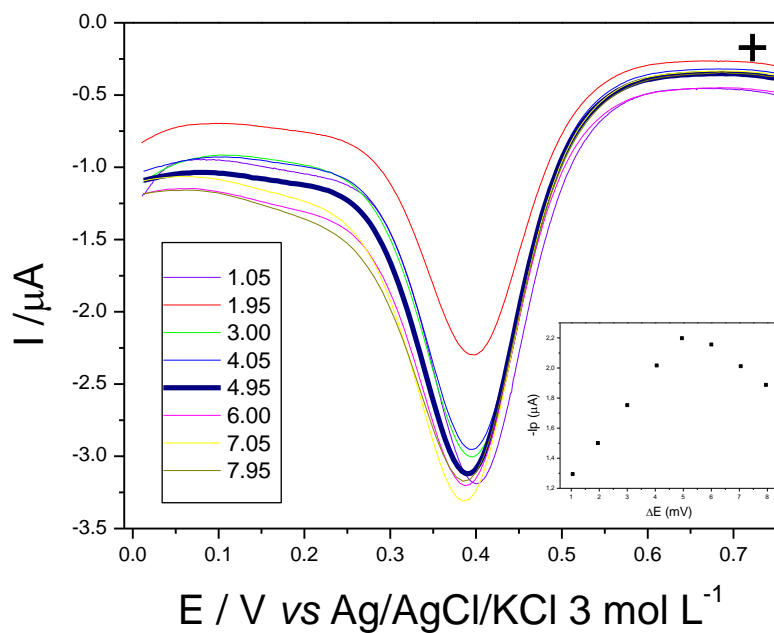


Figura 3.9: Voltamogramas registrados em cada  $\Delta E$  aplicada. Inserção: dependência de  $I_p$  com  $\Delta E$ . Condições: idênticas a da figura 3.5.



Observa-se ainda na Figura 3.8 inserção, o comportamento crescente do sinal com o valor máximo de  $I_p$  na  $\Delta E$  de 4,95 mV. Esse valor foi considerado ótimo a julgar pelos seus dados de alto  $I_p$  e linha base com boa definição. Com uso de valores mais elevados deste parâmetro, constata-se uma maior tendência de deformação da definição de linha base na parte final do voltamograma. (dados para construção do gráfico de  $I_p$  versus  $\Delta E$  mostrados na Tabela 5A do apêndice.).

### **3.3.5 Estudo da influência da Amplitude ( $a$ )**

O estudo foi realizado com soluções de cloransulam metílico  $36,5\mu\text{mol L}^{-1}$  e nas demais condições estabelecidas nos estudos anteriores com a amplitude ( $a$ ) variada num intervalo de 5 a 80 mV.

A corrente de pico aumenta proporcionalmente para valores de amplitude menores que 60 mV (Figura 3.9, inserção), como esperado para um sistema reversível com adsorção de produto e reagente e para valores de amplitudes de aplicação dos pulsos de potencial maiores é provocada uma mudança na largura de meia-altura ( $W_{1/2}$ ) influenciando a resposta voltamétrica, para este sistema observou-se o aumento do valor de  $W_{1/2}$  de aproximadamente 23 mV (SOUZA, 2003).

A escolha da melhor amplitude foi resolvida comparando-se a linha base de cada voltamograma das respectivas amplitudes (Figura 3.9). O valor de amplitude de 40,0 mV gerou voltamogramas com menor corrente residual da linha base e melhor definição de pico.

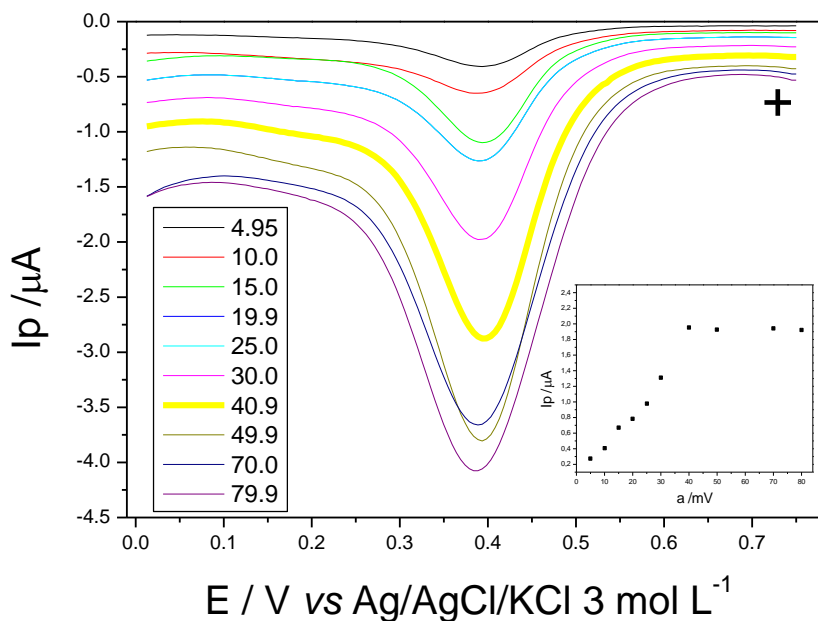


Figura 3.10: Voltamogramas registrados em cada amplitude. Inserção: dependência de  $I_p$  com amplitude. Condições: CSM  $36,2 \mu\text{mol L}^{-1}$  em tampão BR [0,4] pH 3,03,  $f = 50 \text{ Hz}$ ,  $\Delta E = 4,95 \text{ mV}$ ,  $t_{\text{eq.}} = 180 \text{ s}$ .

### 3.4 Curva analítica e estudo de determinação de CSM na formulação

Este estudo foi realizado utilizando-se o EPCMOB3, em eletrólito Tampão Britton-Robinson pH 3,00 sob condições estabelecidas nos estudos anteriores. Os diferentes valores de concentração utilizados neste estudo compreenderam uma faixa entre  $2,404$  a  $23,92 \mu\text{mol L}^{-1}$  ( $1,033$  a  $10,20 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Foi constatada um aumento linear da corrente de pico com a variação da concentração do analito no intervalo de concentração de  $2,404$  a  $23,92 \mu\text{mol L}^{-1}$  (Figura 3.10). 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:

$$I_{pc} (\mu\text{A}) = (0.07355 \pm 0.01897) + (0.11395 \pm 0.0015).c (\mu\text{mol L}^{-1}); r = 0.99957, n = 7.$$

Usando os dados da reta obtida por regressão linear da curva analítica, o limite de detecção (LD) é de  $0,499 \mu\text{mol L}^{-1}$ , calculado segundo a equação  $LD = 3 s_y/b$  (SHRIVASTAVA, A. GUPTA, 2011), em que  $s_y$  é desvio do intercepto e  $b$  é o coeficiente angular da reta;

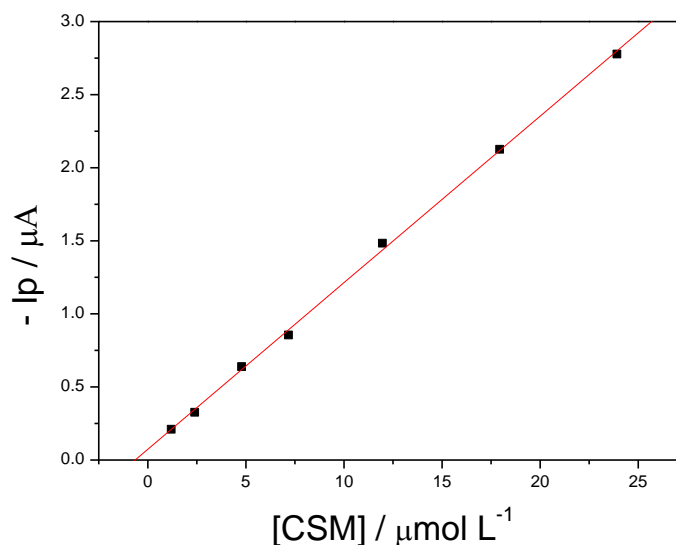


Figura 3.11: Curva analítica obtida, dependência da corrente de pico em função da concentração de CSM. Condições: CSM em tampão BR [0,4] pH 3,0,  $f = 50$  Hz,  $\Delta E = 4,95$  mV,  $a = 40,0$ ,  $t_{\text{eq.}} = 180$  s.

Nestas condições aplicadas durante este estudo, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.4. O potencial de pico não teve variação significativa com o aumento da concentração. Os voltamogramas registrados para as diferentes concentrações são apresentadas na Figura 3.11.

Tabela 2.5: Médias e desvios-padrão dos resultados obtidos no estudo da dependência da corrente de pico com a concentração de SFZ.

[CSM]/ $\mu\text{mol/L}$	$E_p$ (V)	-Ip ( $\mu\text{A}$ )	$W_{1/2}$ (V)
<b>2,404</b>	0,381 $\pm$ 0,004	0,326 $\pm$ 0,032	0,195 $\pm$ 0,025
<b>4,784</b>	0,384 $\pm$ 0,003	0,638 $\pm$ 0,060	0,194 $\pm$ 0,032
<b>7,176</b>	0,382 $\pm$ 0,002	0,855 $\pm$ 0,010	0,170 $\pm$ 0,017
<b>11,96</b>	0,384 $\pm$ 0,002	1,484 $\pm$ 0,024	0,158 $\pm$ 0,007
<b>17,94</b>	0,385 $\pm$ 0,003	1,918 $\pm$ 0,030	0,161 $\pm$ 0,007
<b>23,92</b>	0,383 $\pm$ 0,002	2,706 $\pm$ 0,080	0,152 $\pm$ 0,007

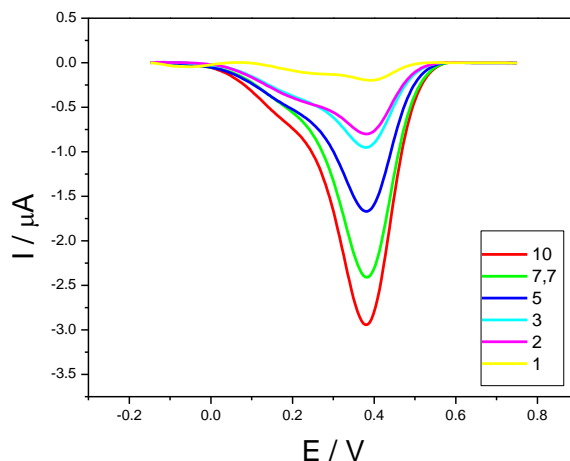


Figura 3.12: Voltamogramas da curva analítica de CSM. Condições: CSM em tampão BR [0,4] pH 3,0,  $f = 50$  Hz,  $\Delta E = 4,95$  mV,  $a = 40,0$ ,  $t_{eq.} = 180$  s.

### 3.4.1 Curva de adição

A curva de adição de padrão é representada na Figura 3.12. A equação da reta obtida através de regressão linear da correlação entre a intensidade da corrente de pico e concentração de CSM permite encontrar a concentração na amostra (formulação). A concentração determinada foi  $83,3 \pm 1,68$  % (m/m), e está próxima a determinada por titulação condutométrica ( $83,5 \pm 1,53$  %) e do valor rotulado (84 %).

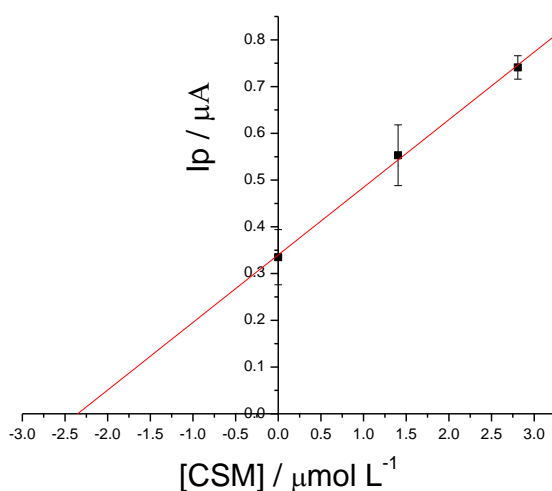


Figura 3.13: Curva de adição de padrão em amostra de formulação comercial do herbicida CSM. Condições: CSM em tampão BR [0,4] pH 3,03,  $f = 50$  Hz,  $\Delta E = 4,95$  mV,  $a = 40,0$ ,  $t_{eq.} = 180$ s.

A curva de adição de padrão apresentou boa linearidade e é descrita pela equação:

$$I_{pc} (\mu A) = (0.3400 \pm 0.0111) + (0.1445 \pm 0.0061).c (\mu mol L^{-1});$$

$$r = 0.99909; sd = 0,01225$$

O desvio padrão da concentração determinada de CSM na cela eletroquímica foi calculado segundo a equação (MILLER E MILLER, 2010):

$$S_{x_E} = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{y}^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

Em que

$S_{x_E}$  : desvio padrão do valor de concentração determinado pela curva de adição de padrão;

$S_{y/x}$  : desvio padrão da reta obtida por regressão linear;

n : número de pontos da reta obtida por regressão linear;

b : coeficiente angular;

$\bar{y}$  : média das correntes de pico;

$x_i$  : concentração inicial;

$\bar{x}$  : média das concentrações .

### 3.5 Titulação condutométrica para determinação da concentração de CSM na formulação.

Nesta etapa utilizou-se a titulação condutométrica para determinação da concentração de cloransulam metílico na formulação comercial de herbicida Pacto. Foi realizada a titulação da amostra dissolvida em água destilada com solução padrão de hidróxido de sódio. Este processo foi repetido em duplicata e a média das concentrações obtidas foi de 83,5% (m/m) com desvio padrão relativo (RSD) de 1,53%. O valor obtido está em concordância com o rotulado pela fabricante do Pacto 840 g/kg ou 84,0% (m/m)).

Analisando a curva de titulação (Figura 3.14) é possível observar comportamento de um ácido fraco, visto que apresenta duas retas com pouca inclinação antes e após o ponto de equivalência. A forma da curva condutométrica característica de ácido fraco com

base forte confirma a presença na formulação do herbicida do clorosalum-metílico que apresenta  $pK_a$  de 4,8 (JABUSH e TJEERDEMA, 2008).

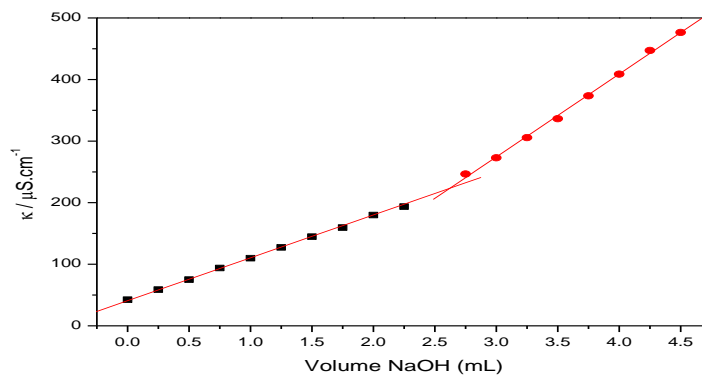


Figura 3.14 Curva de titulação condutométrica de amostra dissolvida em água da formulação contendo cloransulam metílico utilizando solução NaOH 0,0867 mol L<sup>-1</sup> como titulante.

#### 4. CONCLUSÕES

Esse trabalho descreve com sucesso o primeiro estudo utilizando voltametria para determinação de cloransulam metílico. O método proposto de VOQ na modalidade de redissolução adsortiva emprega as vantagens da incorporação de óxido de bismuto (III) na pasta de carbono, que aumentou a intensidade na resposta do eletrodo. A reversibilidade do processo catódico do(s) produto(s) de oxidação do CSM foi comprovada com VC e VOQ nas análises de todas as figuras de mérito que atenderam aos critérios de reversibilidade com adsorção de produtos e reagentes.

No procedimento proposto, CSM é pré-concentrado pela aplicação de +0,75 V durante 180 s na superfície do EPCMOB3, e na etapa de varredura de potencial um pico de redução reversível é detectado em +0,4 V aproximadamente. O LD obtido para o método é de 0,499  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Foi possível aplicar o método desenvolvido para determinação de CSM em amostra da formulação comercial do herbicida.

## REFERÊNCIAS

ADEGAS, F. S.; GAZZIERO, D. L. P.; VOLL, E. **Manejo de buva resistente ao glifosato**. DBO Agroecologia, HERBICIDA EMBRAPA, 2p. 2011 (Documento ) Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/910194/1/ID32616.pdf> > Acesso em 30-11-2015.

AMARANTE JUNIOR, O. P.; DOS SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M. & RIBEIRO, M. L. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**. v. 25, n. 4, p.589-593, 2012.

ANDRADE, F. R.; **Desenvolvimento de metodologias eletroanalíticas para determinação de pesticidas em óleo essencial de laranja**. 2014, 100f. Tese – USP - São Carlos,

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 maio 2014.

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

CHRISTOFFOLETI, P. J., CARVALHO, S. P. P.; **Biologia e manejo de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar ( Saccharum spp)**.Piracicaba-SP, USP/ESALQ, 2007. 8p.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em <<http://www.conab.gov.br> >. Acessado em 20 Ago. 2014

DUEBELBEIS, D. D.; Shackelford, D. D. & Snel, B. E.. Determination of residues of XDE-565 in soybean grain, forage and hay by capillary gas chromatography/mass spectrometry. 1995. Disponível em: [http://www.epa.gov/pesticides/methods/rammethods/1997\\_036M.pdf](http://www.epa.gov/pesticides/methods/rammethods/1997_036M.pdf) (último acesso em 20/08/2014).

FRANÇA, R. F.; **Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para determinação de pesticidas em águas naturais e fitoterápicos utilizando eletrodos de diamante**. 2012. 96f. Tese, Programa de pós graduação em engenharia biomédica UNICASTELO, SP.

FELIX, J.; DOOHAN, J. D.; DITMARSEN, C. S.; FLOOD, B. R.; SCHULTZ, E. M./ WRIGHT, R. T. & RABAEY, L.T. Sensitivity of sweet corn (*Zea mays* L.) and potatoes (*Solanum tuberosum* L.) to chloransulam-methyl soil residues. **Crop Protection**, v. 21, n. 9, p. 763-772, 2002.



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

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

GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L.M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J. **Instrumental methods in electrochemistry**. John Wiley & Sons, New York, 1985

GUARECHI, A. **Caracterização citogenética de buva e seu manejo em soja geneticamente modificada no Rio Grande do Sul**. 2010. 60 f. (Dissertação) Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-graduação em Agronomia.

HERNÁNDEZ-BORGES, J. H.; RODRIGUES-DELGADO, M. A.; GARCIA-MONTELONGO, F. J. ; CIFUENTES, A. Analysis of pesticides in soy milk combining solid phase extraction and capillary electrophoresis-mass spectrometry. **Journal of Separation Science**, v. 28, p. 948- 956, 2005a.

HERNÁNDEZ-BORGES, J.; GARCIA-MONTELONGO, F. J.; CIFUENTES, A.; RODRIGUEZ-DELGADO, M. A.; Analysis of triazolopyrimidine herbicides in soils using field-enhanced sample injection-coelectroosmotic electrophoresis combined with solid-phase extraction. **Journal of chromatography A**, v 1100, p. 236-242, 2005b.

HERNÁNDEZ-BORGES, J.; GARCIA-MONTELONGO, F. J.; CIFUENTES, A.; RODRIGUEZ-DELGADO, M. A.; . Determination of herbicides in mineral and stagnant waters at ng/L levels using capillary electrophoresis and UV detection combined with solid-phase extraction and sample stacking. **Journal of chromatography A**, v 1070, p. 171-177, 2005c.

JABUSCH, T. W. TJEERDEMA, R. S. Chemistry and fate of triazolopyrimidine sulfonamide herbicides. *Revista Environ Contam Toxicol* v. 193, p. 31-52, 2008.

JAIN, R.; DHANJAI.; SHARMA, S. Bismuth (III) oxide/glassy carbon sensor for sensing of antidepressant drug escitalopram in micellar media. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v 436, p. 178-184, 2013.

KISSINGER, P. T. e HEINENMAN, W. R. Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**. 60: 9,702-706, 1983.

KRIEGER, M. S.; WYNN, J. L. & YODER, R. N. Extraction of cloransulam-methyl from soil with subcritical water and supercritical CO<sub>2</sub>. **Journal of Chromatography A**, v. 897, p. 405- 413, 2000.

MAZLOUM-ARDAKANI, M.; BEITOLLAHI, H.; AMINI, M. K.; MIRKHALAF, F.; ABDOLLAHI-ALIBEIK, M.; New strategy for simultaneous and selective voltammetric determination of norepinephrine, acetaminophen and folic acid using ZrO<sub>2</sub> nanoparticles-modified carbon paste electrode. **Sensors and Actuators**, v. 151, p. 243–249. 2010.

OLIVEIRA, R. T. S.. Quantificação de pesticidas utilizando técnicas eletroanalíticas. **Revista Nucleus**, v.2, n.1. 2004.

Disponível

em:<<http://www.nucleus.feituverava.com.br/index.php/nucleus/article/view/403>> Acesso em 06-11-2015

PACHECO, L. C. M.; **Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a determinação de resíduos de pesticidas em amostras de alimentos e de águas naturais**. 2010.172 f. ; Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Depto. de Química Analítica e Físico-Química, Fortaleza,.

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.

RODRIGUEZ-DELGADO, M. A.; HERNÁNDEZ-BORGES, J. Rapid analysis of triazolopyrimidine sulfoanilide herbicides in waters and soils by high-performance liquid chromatography with UV detection using a C18 monolithic column. **Journal of Separation Science**, v. 30, p. 8-14, 2007.

RUPP, E.B.; ZUMAN, P.; SESTAKOVA, I. & HORAK, V. Polarographic determination of some pesticides: application to a study of their adsorption on lignin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.40, n.10, p.2016-2021. 1992.

SANTOS, S. C.; GALLI, A.; FELSNER, M. L.; JUSTI, K. C.. Desenvolvimento de Metodologia Eletroanalítica para a Determinação do Pesticida Glifosato em Amostras Ambientais. **Revista Virtual Química**. v 6, n 4, p.866-883, 2014.

SANTOS, E.S. **Preparação e Caracterização por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica de Biossensores à base da proteína PNA sobre substratos cerâmicos**. 2012. 60 p. Dissertação (Curso De Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados). Universidade Federal do ABC,. Disponível em: < <http://nano.ufabc.edu.br/Dissertacoes/NMA-2011%20-%20Eduardo%20de%20Souza%20Santos.pdf> > Acesso em 28-01-2016.

SANTOS, A. R. **Análise por impedância eletroquímica “on-line” de conjuntos de eletrodo/membrana (MEA) de células a combustível a membrana polimérica (PEMFC)**. 2007. 103 p. Tese, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SHACKELFORD, D. D.; DUEBELBEIS, D. O.; SNELL, B. E. Determination of residues of cloransulam-methyl in soybeans and soybean forage, hay, and processed commodities by capillary gas chromatography with mass spectrometric detection. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. V. 44, p 3570-355, 1996. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf960004g> > Acesso em 21-05-2015

SILVA, Z. A.. **Determinação simultânea de pesticidas utilizando métodos eletroanalíticos e quimiométricos**. 2011. 101 f. Tese- São Carlos : UFSCar,.

SILVA, W. S.; ARRUDA, G. J. & FIORUCCI, A. R. 2005A. Comportamento eletroquímico do glifosato em eletrodo de pasta de carbono. In: XV SIMPÓSIO

BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 2005, Londrina-PR. **Resumos**. p. 713-715.

SHRIVASTAVA, A. GUPTA, V. B. Methods For The Determination Of Limit Of Detection And Limit Of Quantification Of The Analytical Methods. **Chronicles Of Young Scientists**, v.2, n.1, p 21-25, 2011.

SOLTANI, N.; SHROPSHIRE, C. & SIKKEMA, P. H. Tolerance of black, cranberry, kidney, and white bean to cloransulam-methyl. **Weed Biology And Management**, v. 10, n. 1, p.33-39, 2010.

SULEIMAN, K. **Pós-emergência da soja: hora de controlar plantas daninhas**. 2010. Artigo em Hypertexto. Disponível em: <[http://www.infobibos.com/Artigos/2010\\_4/PlantasDaninhas/index.htm](http://www.infobibos.com/Artigos/2010_4/PlantasDaninhas/index.htm)>. Acesso em: 17/8/2014

SOUZA, D. . MACHADO, S. A. S., AVACA, L.A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, Vol. 26, No. 1, 81-89, 2003.

VARGAS, L., BIANCHI, M.A., RIZZARDI, M.A., AGOSTINETTO, D.5 e DAL MAGRO, T. Buva (*Conyza bonariensis*) resistente ao glyphosate na região. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v.25, n. 3, p. 573-578, 2007.

VARGAS, L., GAZZIERO, D. L. P. **Manejo de Buva Resistente ao Glifosato**. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2009. Disponível em: <[http://www.cnpt.embrapa.br/pesquisa/plantas\\_daninhas/folders/buva.pdf](http://www.cnpt.embrapa.br/pesquisa/plantas_daninhas/folders/buva.pdf)> Acesso em 12-12-2015.

VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S.; MACHADO, S. A. S.; MAZO, L. H. & AVACA, L. A.. **Análise de pesticidas por técnicas eletroanalíticas**. CNPDIA. N° 7, p.1-12. 1996

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

ZIDAN M. TEE T. W., ABDULLAH A. H., ZAINAL Z. KHENG G. J.. Electrochemical Oxidation of Ascorbic Acid Mediated by Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Microparticles Modified Glassy Carbon Electrode: **International Journal of Electrochemical Science**, v.6, p. 289 – 300, 2011.

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

## APÊNDICE

Tabela 1A - Médias e desvios-padrão dos parâmetros obtidos com os EPCMOBs em pH 3,05 para o pico de oxidação no estudo da composição do EPC.

% (m/m) de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ep (V)	Ip (µA)	W <sub>1/2</sub> (V)	Ep-Ep <sub>1/2</sub>
0,00%	0,646±0,003	0,068±0,009	0,116±0,004	0,053±0,002
1,00%	0,651±0,003	0,087±0,008	0,116±0,003	0,061±0,003
2,15%	0,658±0,004	0,101±0,008	0,117±0,005	0,060±0,004
3,12%	0,650±0,002	0,110±0,006	0,117±0,005	0,060±0,002
4,03%	0,639±0,003	0,101±0,013	0,114±0,002	0,059±0,001
5,09%	0,653±0,007	0,092±0,017	0,127±0,003	0,057±0,005

Tabela 2A - Médias e desvios-padrão dos parâmetros obtidos com os EPCMOBs em pH 3,05 para o pico de redução no estudo da composição do EPC.

% (m/m) de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ep (V)	Ip (µA)	W <sub>1/2</sub> (V)	Ep-Ep <sub>1/2</sub>
0,00%	0,362±0,001	-0,077±0,013	0,143±0,003	-0,062±0,001
1,00%	0,362±0,004	-0,124±0,001	0,146±0,007	-0,063±0,003
2,15%	0,366±0,003	-0,123±0,009	0,142±0,002	-0,064±0,003
3,12%	0,369±0,001	-0,134±0,007	0,139±0,002	-0,067±0,005
4,03%	0,358±0,002	-0,133±0,012	0,141±0,002	-0,041±0,050
5,09%	0,360±0,007	-0,113±0,017	0,147±0,003	-0,064±0,005

Tabela 3A: Estudo aplicação de pré-tratamento: condicionamento com varreduras sucessivas no eletrólito de suporte

Número de varreduras	1	5	10
Ep (V)	0,387±0,000	0,387±0,000	0,395±0,004
Ip (µA)	-1,596±0,337	-1,718±0,410	-1,395±0,269
W <sub>1/2</sub> (V)	0,149±0,007	0,171±0,015	0,164±0,013
RSD(Ip)	21%	8,2%	19%

Tabela 4A: Dependência da corrente de pico média (n=6) com o aumento do tempo de equilíbrio.

Tempo de equilíbrio (s)	Ep (V)	Ip (µA)	W <sub>1/2</sub> (V)	RSD(Ip)
15	0,397±0,000	-1,717±0,387	0,151±0,008	22%
60	0,395±0,005	-1,649±0,302	0,162±0,030	14%
90	0,388±0,004	-1,928±0,354	0,161±0,009	18%
120	0,395±0,004	-2,171±0,379	0,164±0,130	17%
150	0,388±0,004	-2,802±0,399	0,166±0,005	22%
180	0,385±0,004	-3,055±0,322	0,175±0,016	10%
210	0,385±0,004	-3,057±0,254	0,151±0,006	5,2%
240	0,382±0,005	-3,136±0,337	0,151±0,022	21%

Tabela 5A – Corrente de pico média variando-se a altura de degrau.

ΔE (mV)	Ep (V)	Ip(µA)	W <sub>1/2</sub> (V)
1,05	0,398±0,003	-1,457±0,343	0,142±0,012
1,95	0,396±0,001	-1,591±0,177	0,140±0,007
3,00	0,392±0,003	-1,753±0,294	0,153±0,012
4,05	0,394±0,001	-2,017±0,271	0,144±0,017
4,95	0,394±0,002	-2,198±0,298	0,140±0,003
6,00	0,388±0,004	-2,156±0,332	0,150±0,010
7,05	0,392±0,004	-2,012±0,332	0,140±0,000
7,95	0,391±0,003	-1,888±0,293	0,144±0,006

Tabela 6A-Dependência da corrente de pico (ip) com a amplitude.

<b>a (mV)</b>	<b>Ep (V)</b>	<b>Ip(μA)</b>	<b>W<sub>1/2</sub> (V)</b>
<b>4,95</b>	0,391±0,003	0,273±0,029	0,145±0,012
<b>10,05</b>	0,391±0,001	0,407±0,058	0,154±0,007
<b>15,00</b>	0,394±0,003	0,670±0,080	0,140±0,012
<b>19,95</b>	0,393±0,001	0,784±0,160	0,140±0,017
<b>25,05</b>	0,393±0,002	0,978±0,134	0,149±0,003
<b>30,00</b>	0,394±0,004	1,311±0,272	0,136±0,010
<b>40,00</b>	0,392±0,004	1,954±0,232	0,161±0,000
<b>49,95</b>	0,391±0,003	1,927±0,374	0,149±0,006
<b>70,00</b>	0,391±0,005	1,922±0,195	0,161±0,007
<b>79,95</b>	0,391±0,007	0,273±0,290	0,162±0,005