

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MATO GROSSO DO SUL



**CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE DOURADOS
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**



JÚNIOR DA SILVA CAMARGO

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO ELETRODO DE PASTA DE
CARBONO COM ÓXIDO DE BISMUTO (III) PARA A
DETECÇÃO VOLTAMÉTRICA DO HERBICIDA GLIFOSATO**

DOURADOS

2016



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MATO GROSSO DO SUL

**CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE DOURADOS
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**



JÚNIOR DA SILVA CAMARGO

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO ELETRODO DE PASTA DE
CARBONO COM ÓXIDO DE BISMUTO (III) PARA A
DETECÇÃO VOLTAMÉTRICA DO HERBICIDA GLIFOSATO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química Industrial da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, como requisito para a obtenção do título de graduado em Química Industrial, sob orientação do Professor Dr. Antonio Rogério Fiorucci.

DOURADOS

2016

C178m Camargo, Júnior da Silva

Modificação química do eletrodo de pasta de carbono com óxido de bismuto (iii) para a detecção voltamétrica do herbicida glifosato / Júnior da Silva Camargo. Dourados, MS: UEMS, 2016.

Trabalho de Conclusão de Curso – Química Industrial –
Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, 2016.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Rogério Fiorucci.

1. N-(Fosfonometil)glicina 2. Voltametria 3. Eletrodos modificados. I. Título

CDD 23.ed. - 632.954

BANCA EXAMINADORA

Professor Dr. Antonio Rogério Fiorucci
QUÍMICA/UEMS (Orientador)

Professor. Dr. Gilberto José de Arruda
QUÍMICA/UEMS

Professora Msc^a. Raquel de Oliveira Silva
QUÍMICA/UEMS

Dourados, 05 de agosto de 2016.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Maria de Lourdes da Silva e Mario Arnaldo Caetano de Camargo por todo apoio, amor, carinho, esforços e investimentos que fizeram e fazem por mim durante todos esses anos; e em especial a minha filha Júlia D'Ippolito Camargo, espero ser um exemplo a ser seguido para você. “Obrigado por tudo, amo vocês”.

AGRADECIMENTO

Primeiramente, agradeço a Deus, por ter me proporcionado força, fé, sabedoria e inteligência em todo este período e por não ter me deixado fraquejar em nenhum momento.

Agradeço aos meus pais Maria de Lourdes da Silva e Mario Arnaldo Caetano de Camargo por todo amor, força, dedicação, compreensão e apoio financeiro que depositaram em mim, pois sem vocês nada seria possível. A minha irmã Juliana da Silva Camargo que me incentivou, ajudou e apoiou por todos esses anos.

A minha amiga, companheira, mulher e esposa, Thaís Werra D'Ippolito Januário, pelo amor, afeto, carinho, força, incentivo e ajuda, pois nesta etapa final você foi de fundamental importância.

Agradeço ao professor Dr. Antonio Rogério Fiorucci por toda dedicação, paciência e companheirismo durante todos esses anos de trabalho.

Agradeço a todos os professores que contribuíram de uma forma direta e indireta para minha formação, em especial aos dessa Universidade.

E por último, mas não menos importantes a todos meus amigos e colegas do laboratório CinAM, em especial a Juliana Rodrigues Ferraz, Erica Amorim da Silva e a Laís Zacheu de Paula. E a todas as pessoas que de uma forma direta ou indireta influenciaram para que eu conseguisse obter êxito nesta conquista.

A todos a minha eterna gratidão.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	12
1.1. INTRODUÇÃO	12
1.1.1. Herbicidas	12
1.1.2. Métodos de Análise de Pesticidas	13
1.1.3. Métodos para Análise de Glifosato	14
1.1.4. Eletrodos a Base de Óxido de Bismuto (III) Usados na Voltametria	16
1.2. OBJETIVOS	18
1.2.1. Objetivos Gerais	18
1.2.2. Objetivos Específicos	18
CAPÍTULO 2	19
2.1. METODOLOGIA	19
2.1.1. Reagentes	19
2.1.2. Equipamentos	19
2.1.3. Preparo das Soluções	20
2.1.3.1. Preparação das Soluções Tampão Acético Acetato (Eletrólito de Suporte)	20
2.1.3.2. Preparação da Solução de Glifosato a partir do Padrão	20
2.1.3.3. Preparação da Solução de Glifosato por Diluição da Formulação Comercial	20
2.1.4. Purificação do Grafite Utilizado na Preparação da Pasta de Carbono	21
2.1.5. Preparação do Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado com Óxido de Bismuto (III)	21
2.1.6. Medidas Voltamétricas	21
2.1.6.1. Condições Instrumentais Utilizadas nas Medidas em Voltametria de Onda Quadrada (VOQ)	22
2.1.6.2. Estudo da Otimização dos Parâmetros Instrumentais de Aplicação de Onda Quadrada (Frequência, Altura de Degrau e Amplitude)	22
2.1.7. Tratamento Gráfico e Estatístico dos Dados	23
CAPÍTULO 3	24
3.1. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24

3.1.1. Medidas Voltamétricas Iniciais Utilizando Soluções de Glifosato Preparadas a partir do Padrão analítico	24
3.1.1.1. Estudo da Influência da Composição da Pasta na Detecção do Glifosato	26
3.1.2. Medidas Voltamétricas Utilizando Soluções de Glifosato Preparada a partir da Formulação Comercial	29
3.1.2.1. Estudo Comparativo com as Soluções Preparadas com Padrão Analítico e Formulação Comercial	29
3.1.2.2. Estudo da Influência do pH na Detecção do Glifosato	30
3.1.2.3. Estudo da Frequência (f)	33
3.1.2.4. Estudo da Altura de Degrau (ΔE)	36
3.1.2.5. Estudo da Amplitude (a)	38
3.1.2.6. Estudo do Comportamento Eletroquímico por Voltametria Cíclica Utilizando como Eletrólito de Suporte Cloreto de Potássio	43
3.2. CONSIDERAÇÕES FINAIS	45
3.3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do glifosato, (N-(fosfonometil)glicina)	12
Figura 2 - Voltamogramas registrados utilizando o eletrodo de pasta de carbono modificado com 2% (m/m) de óxido de bismuto (III) em concentração de 0,0600 g L ⁻¹ de glifosato em pH 5,00, com (t _{eq}): 15 s, (f): 30 Hz, (a): 50 mV, (ΔE): 4 mV e intervalo de potencial de +0,5 V a +1,5 V	24
Figura 3 - Voltamogramas registrados com VOQ: diferencial e gerados nas varreduras direta e reversa. Os parâmetros utilizados foram idênticos aos descritos na Figura 2	25
Figura 4 – Voltamogramas registrados utilizando o eletrodo de pasta de carbono modificado com 2% de óxido de bismuto (III) em concentração de 0,0300 g L ⁻¹ de glifosato, com (t _{eq}): 15 s, (f): 30 Hz, (a): 50 mV, (ΔE): 4 mV e intervalo de potencial de +0,5 V a +1,5 V	26
Figura 5 – Voltamogramas de onda quadrada registrados com eletrodos modificados com diferentes porcentagens de óxido de bismuto (III), em concentração de 0,0300 g L ⁻¹ de glifosato, com tempo de equilíbrio (t _{eq}): 15 s, frequência (f): 30 Hz, amplitude (a): 50 mV, altura de degrau (ΔE): 4 mV e intervalo de potencial de +0,5 V a +1,45 V	28
Figura 6 – Voltamogramas das soluções preparadas com glifosato nas condições otimizadas em concentração de 0,0360 g L ⁻¹ , em voltametria de onda quadrada no intervalo de potencial de 0,5 V a 1,45 V	29
Figura 7 – Correntes médias de pico para glifosato 0,0360 g L ⁻¹ em função do pH da solução eletrólito	31
Figura 8 – Potenciais médios de pico para glifosato 0,0360 g L ⁻¹ em função do pH da solução eletrólito	31
Figura 9 – Voltamogramas das soluções de glifosato registrados em diferentes valores de pH, utilizando intervalo de potencial de 0,5 V a 1,45 V	32
Figura 10 – Correntes de pico obtidas em função da frequência	34

Figura 11 – Voltamogramas das soluções de glifosato 0,0360 g L ⁻¹ em pH 5,00 em diferentes frequências. Estudo realizado utilizando VOQ, (t_{eq}) de 15 s, (ΔE) de 4 mV, (a) de 50 mV e intervalo de potencial de 0,5 V a 1,45 V	35
Figura 12 – Correntes de pico obtidas em função da altura de degrau	37
Figura 13 – Voltamogramas das soluções de glifosato 0,0360 g L ⁻¹ em pH 5,00 registrados com diferentes alturas de degrau. Estudo realizado utilizando VOQ (t_{eq}) de 15 s, (a) de 50 mV, (f) de 60 Hz e intervalo de potencial de 0,5 V a 1,45 V	38
Figura 14 – Correntes de pico obtidas em função da amplitude	40
Figura 15 – Potenciais de pico obtidas em função da amplitude	40
Figura 16 – Voltamogramas das soluções de glifosato 0,0360 g L ⁻¹ em pH 5,00 registrados em diferentes amplitudes. Estudo realizado utilizando VOQ, (t_{eq}) de 15 s, (ΔE) de 3,00 mV, (f) de 50 Hz e intervalo de potencial de 0,5 V a 1,45 V	41
Figura 17 – Voltamogramas registrados com os melhores parâmetros estudados com solução de 0,0360 g L ⁻¹ de glifosato em pH 5,00, no intervalo de +0,5 V a +1,45 V. Utilizando o eletrodo modificado com 3% (m/m) de Bi ₂ O ₃ , com (f): 50 Hz, (a): 30,00 mV e (ΔE): 3,00 mV	42
Figura 18 – Voltamogramas registrados utilizando eletrodo de pasta de carbono sem modificador	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Volumes utilizados das soluções estoques para o preparo de 1000 mL da solução tampão acético/acetato de sódio entre pH 4,00 e 5,60	20
Tabela 2 – Parâmetros utilizados nos estudos da influência dos parâmetros instrumentais frequência, altura de degrau e amplitude	23
Tabela 3 – Médias e desvios padrão dos parâmetros eletroquímicos dos picos de oxidação (n=6), utilizando os eletrodos modificados com óxido de bismuto (III), em voltametria de onda quadrada com concentração de 0,0300 g L ⁻¹ de glifosato	28
Tabela 4 – Médias e desvios padrão das soluções de glifosato preparadas a partir do padrão analítico e da formulação comercial	29
Tabela 5 – Valores do produto do coeficiente de transferência eletrônica pelo número de elétrons obtidos	30
Tabela 6 – Médias e desvios padrão (n=5) dos resultados obtidos para o estudo do efeito do pH da solução do tampão acético acetato	32
Tabela 7 – Médias e desvios padrão (n=5) dos resultados obtidos para o estudo da frequência	33
Tabela 8 – Valores do produto do coeficiente de transferência eletrônica pelo número de elétrons obtidos com diferentes valores de frequência aplicados para registro dos voltamogramas	36
Tabela 9 – Médias e desvios padrão (n=5) dos resultados obtidos para o estudo da altura de degrau	37
Tabela 10 – Médias e desvios padrão (n=5) dos resultados obtidos para o estudo da amplitude	39
Tabela 11 – Parâmetros estudados e as melhores condições otimizadas para a detecção do pico de oxidação da solução de glifosato	42

RESUMO

O uso de herbicidas no passado era realizado apenas por grandes e médios produtores, mas atualmente, tem conquistado até mesmo os pequenos. No Brasil a comercialização do herbicida glifosato (N-(fosfonometil)glicina), sistêmico, pós-emergente, está em primeiro lugar, representando 76% da classe de uso de herbicida, e em escala mundial o Brasil fica atrás somente dos Estados Unidos em consumo de glifosato. Hoje, o herbicida glifosato pode ser aplicado para controlar as ervas daninhas após o plantio. Os principais métodos de análise de pesticidas são os cromatográficos, mas devido a estes métodos serem mais laboriosos e relativamente caros, houve nas últimas décadas um aumento no uso das técnicas eletroanalíticas como da voltametria para a análise dos pesticidas. A voltametria apresenta um maior destaque, pois uma das principais vantagens é a possibilidade de se determinar diretamente a concentração de pesticidas em matrizes naturais. Outra vantagem da voltametria é a sensibilidade da técnica comparável ou, até mesmo, superior em alguns métodos cromatográficos. O presente trabalho tem como principais objetivos: a) estudar o comportamento eletroquímico do herbicida glifosato caracterizando seu processo de oxidação eletroquímica, utilizando eletrodos de pasta de carbono modificados quimicamente com óxido de bismuto (III), e b) estabelecer condições experimentais e instrumentais adequadas para detecção do herbicida pela técnica de voltametria de onda quadrada (VOQ) usando esses sensores. Os estudos foram realizados em soluções tampão acético acetato no intervalo de pH entre 4,00 a 5,60. O melhor pH da solução usada como eletrólito de suporte foi o 5,00, pois possibilitou a detecção do pico de oxidação com melhor definição. No estudo da composição da pasta de carbono, foi avaliada a porcentagem (m/m) do modificador, variando de 0-6% (m/m) de óxido de bismuto (III). O eletrodo que apresentou uma melhor resposta para a detecção do herbicida glifosato foi o eletrodo modificado com 3% (m/m) de Bi_2O_3 . Os parâmetros instrumentais estudados foram frequência (f) no intervalo de 12 Hz a 125 Hz, altura de degrau (ΔE) entre 4,05 mV a 6,00 mV e amplitude (a) de 4,95 mV a 34,95 mV. As melhores condições estabelecidas para a detecção do processo de oxidação foram: f de 50 Hz, ΔE de 3,00 mV e a de 30,00 mV. Pelos estudos realizados conclui-se que o processo de oxidação do glifosato na superfície do eletrodo de pasta de carbono modificado com óxido de bismuto (III) é considerado irreversível, com adsorção do reagente e/ou produtos e o número de elétrons envolvidos na oxidação igual a 1.

Palavras-Chave: N-(fosfonometil)glicina, voltametria, eletrodos modificados.

CAPÍTULO 1

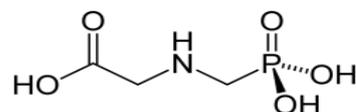
1.1. INTRODUÇÃO

1.1.1. Herbicidas

Frente ao processo de competição das plantas daninhas com a cultura principal por água, luz e nutrientes faz-se necessária a utilização de métodos eficazes para controle dessas plantas indesejáveis para garantir a manutenção da produtividade (TAKAHASHI, 2007). A retirada de plantas daninhas é uma etapa essencial na produção de alimentos, sendo que na agricultura comercial moderna, a extração manual e mecânica foi substituída pelo uso de herbicidas (SPIRO & STIGLIANI, 2009). O uso de herbicidas que, anteriormente, era feito por grandes e médios produtores têm conquistado até os de pequeno porte. De acordo com dados da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2010), o excesso de confiança no controle químico das plantas daninhas foi responsável por desencadear um crescimento de 190% no consumo de pesticidas, no Brasil, na última década (2001-2010). Neste cenário, incentivos fiscais que favorecem a produção, a comercialização e o uso destes produtos fizeram com que o consumo do país crescesse acima da média mundial (ASSAD, 2012).

A comercialização do herbicida glifosato (N-(fosfometil)glicina) (Figura 1), sistêmico, pós-emergente, está em primeiro lugar no Brasil, representando 76% da classe de uso de herbicida, e em escala mundial o Brasil fica atrás somente dos Estados Unidos, sendo ele o maior consumidor de glifosato do mundo (SINDAG, 2013). Devido à sua elevada eficiência, altas taxas de degradação e toxicidade reduzida para animais, o glifosato tem sido extensivamente usado na agricultura em espécies transgênicas de milho, algodão e soja, pois possuem resistência contra o herbicida glifosato, de modo que este herbicida pode ser aplicado para controlar as ervas daninhas após o plantio (IBAMA, 2010; SINDAG, 2013; SPIRO e STIGLIANI, 2009).

Figura 1 – Estrutura do glifosato, (N-(fosfometil)glicina).



Fonte: (VARGAS et. al., 2007).

No Brasil, o glifosato e derivados são classificados na classe toxicológica IV (pouco tóxico) e têm uso autorizado nas culturas de algodão, ameixa, arroz, banana, cacau, café, cana-de-açúcar, citros, coco, feijão, fumo, maçã, mamão, milho, nectarina, pastagem, pêra, pêssego, seringueira, soja, trigo e uva. Também são permitidos em jardinagem amadora (ANVISA, 2015).

Em trabalho publicado em 2014, ao investigarem a composição química de grãos de soja produzidos em Iowa, Estados Unidos, pesquisadores relataram que os grãos de soja geneticamente modificada Roundup Ready acumulavam glifosato, o que não foi observado em grãos do vegetal não-transgênico. Além disso, foram encontradas diferenças substanciais na composição química dos grãos investigados, como nos teores de proteínas, minerais e açúcares, evidenciando-se que a soja transgênica, comparativamente àquela produzida em sistemas orgânico ou convencional, não tem o mesmo perfil químico e nutricional que a soja não-transgênica. Não são, portanto, alimentos equivalentes (BOHN et al, 2014).

Apesar de o glifosato ser citado como pouco tóxico, há evidências de efeitos deletérios no ambiente, principalmente devido à resistência adquirida por algumas espécies de ervas, após seu uso prolongado (AMARANTE JUNIOR et. al., 2002; SHARMA et al., 2012). Em condições ambientais, tanto glifosato quanto seus sais são muito solúveis em água (12 g L^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Também é bastante estável em presença de luz, inclusive em temperaturas superiores a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (AMARANTE JUNIOR et. al., 2002).

1.1.2. Métodos de Análise de Pesticidas

Os principais métodos de análise de pesticidas são os cromatográficos, pois estes são seletivos e sensíveis, mas laboriosos e relativamente caros. Alternativas utilizadas nas últimas décadas foi o emprego das técnicas eletroanalíticas para a análise dos pesticidas (AMARANTE JUNIOR et al., 2002. MACHADO et al., 2010; GALLI et al., 2006). Entre as técnicas eletroanalíticas, a voltametria apresenta um maior destaque, sendo 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 rápidas e simples de serem executadas do que os procedimentos cromatográficos. Outra vantagem é a sensibilidade da técnica comparável ou, até mesmo, superior em alguns métodos cromatográficos. Utilizando o estado de arte em instrumentação e a pré-concentração do analito sobre a superfície do eletrodo, podem ser atingidos limites de detecção abaixo da ordem de

picomolar (VAZ et al., 1996). Por essas razões, os métodos voltamétricos vêm sendo aplicados com sucesso em análises de diversos pesticidas incluindo herbicidas e outras substâncias usadas na agricultura (VAZ et al., 1996; GARRIDO et al., 2004; GALLI et al., 2006; LIMA et al., 2011,).

1.1.3. Métodos para Análise de Glifosato

Alguns trabalhos publicados informam que a molécula do herbicida glifosato não é eletroativa e, portanto, não é detectada diretamente usando voltametria, razão da existência de estudos com conversão do glifosato a derivado N-nitroso. Contudo, esta afirmação se baseia em trabalhos com polarografia baseados na detecção de processos de redução (TEÓFILO et al., 2004; TEÓFILO et al., 2008, SANTOS et al., 2014).

A molécula do glifosato apresenta em sua estrutura um grupo amínico secundário que pode sofrer uma N-nitrosação na presença do ânion nitrito em meio ácido sendo convertido a um grupo N-nitroso estável, também chamado de nitrosamina (MARSH, 1992). O grupo N-nitroso, por ser facilmente reduzível em função do baixo potencial e ser determinado voltametricamente por eletrodos de mercúrio (polarografia). As N-nitrosaminas, geralmente exibem uma redução irreversível em solução ácida produzindo a correspondente hidrazina ou uma redução irreversível em solução alcalina produzindo N_2O e a amina precursora. As melhores ondas ou picos para determinação a nível de traços são detectadas em meio ácido (SMYTH et al., 1992).

Recentemente, TAPSOBA et al. (2012) descreveram a detecção eletroquímica direta do glifosato usando microelétrodos de fibra de carbono. Usando o pico de redução eletroquímica atribuído a redução do grupo ácido carboxílico, os autores propuseram um método de determinação de glifosato usando voltametria de onda quadrada aplicado a amostras de solos contaminadas artificialmente com o herbicida. Contudo, a análise dos resultados determinados indica uma baixa precisão nas determinações voltamétricas, comparado-se com os resultados obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência, devido à complexidade das amostras.

Métodos mais recentes têm sido propostos para determinação voltamétrica de glifosato usando eletrodos sólidos e envolvendo a formação de complexo do glifosato com íons cobre. Nesses estudos, estratégias como a modificação química dos eletrodos com substâncias contendo íons cobre, eletrodeposição do cobre in situ (PINTADO et al., 2012) ou eletrodo de cobre são adotadas. O eletrodo de cobre foi aplicado a determinação voltamétrica do herbicida glifosato em águas naturais usando a técnica de voltametria de pulso diferencial. Neste método,

o glifosato é determinado na forma de um complexo muito estável com o cobre em um pH próximo a neutralidade, visto que nesse pH os grupos fosfato, amino e carboxila do glifosato encontram-se ionizados (desprotonados) (GARCIA e ROLLEMBERG, 2007). Este trabalho não descreve o limite de detecção do método proposto. Usando este método, o valor determinado de glifosato em uma amostra de água foi de $0,18 \text{ mg L}^{-1}$ ($1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$), indicando que o método não apresenta alta sensibilidade, além de exigir uma ativação laboriosa do eletrodo de cobre previamente as medidas com glifosato.

Em outro trabalho (MORAES et al., 2010), um eletrodo de carbono vítreo com filme de nanotubos de carbono modificado com ftalocianina de cobre foi usado para a determinação de glifosato por voltametria de pulso diferencial. Neste método, o glifosato é adsorvido no centro metálico de uma molécula de ftalocianina de cobre como formação de um complexo de glifosato com íons de cobre que gera um pico de oxidação detectado em -50 mV vs SCE . Este método é bastante sensível com limite de detecção de $12,2 \text{ nmol L}^{-1}$ ($2,02 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). Contudo, este método não foi aplicado a nenhum tipo de amostra o que torna questionável a sua real aplicabilidade.

As técnicas eletroanalíticas vêm sendo empregadas como alternativa para a detecção e quantificação de poluentes ambientais, dentre elas as análises voltamétricas vêm se destacando, devido algumas vantagens como menor custo e, processo rápido, sendo que a principal vantagem é a possibilidade de realizar uma análise direta da amostra, sem uma etapa preliminar de separação ou de pré-tratamento (GALLI et. al., 2006; TEÓFILO et. al., 2004).

Entretanto, o herbicida glifosato não apresenta resposta eletroquímica (COUTINHO et. al., 2007), ou seja, não apresenta características eletroativas frente ao eletrodo de gota pendente de mercúrio, uma alternativa utilizada foi a complexação do glifosato com o metal Cu(II), para obtenção de resposta eletroativa, sendo que a intensidade de corrente de pico para o Cu(II) ocorreu em potencial de $0,01 \text{ V}$ e para o complexo Cu(II)-glifosato foi observada em potencial de $-0,1 \text{ V}$. A metodologia desenvolvida com voltametria de onda quadrada para determinação do glifosato em amostra de água coletada em um riacho, apresentou-se eficiente, rápida e de baixo custo, em relação as técnicas cromatográficas (SANTOS et. al., 2014).

Pesquisas desenvolvidas na UEMS apontaram que o glifosato na forma de sal de isopropilamônio é oxidado sobre a superfície de eletrodos de pasta de carbono sem modificação química e eletroquímica (SILVA et. al., 2005), porém a sensibilidade não foi elevada para a detecção em baixas concentrações. Em estudos mais recentes desenvolvidos na UEMS (CHAVES, 2012; CHAVES, 2013), foi comprovada a oxidação eletroquímica do glifosato na forma de sua molécula neutra (forma ácida) sem qualquer derivatização ou complexação sobre

o eletrodo de pasta de carbono e foram estabelecidas as condições adequadas para sua detecção voltamétrica direta. Nestes estudos, verificou-se por voltametria cíclica que a corrente e potencial de seu pico anódico irreversível são dependentes do pH. Apesar de um pico bem definido seja detectado com receptibilidade aceitável, a sensibilidade de sua detecção foi baixa e não aumentada com procedimentos de modificação eletroquímica do eletrodo de trabalho.

A revisão da literatura quanto à descrição de métodos voltamétricos para a determinação de glifosato indicam que a redução ou oxidação eletroquímica direta (sem derivatização ou complexação do glifosato) tem sido pouco explorada.

1.1.4. Eletrodos a Base de Óxido de Bismuto (III) Usados em Voltametria

O termo eletrodo quimicamente modificado foi introduzido na eletroquímica por Murray et al. em 1975 para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas, devidamente imobilizadas em suas superfícies, com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução. A modificação da superfície do eletrodo, sendo uma forma de impor e controlar características físico-químicas como reatividade e/ou seletividade, possibilita o desenvolvimento de eletrodos com resposta adequada para vários propósitos e aplicações (SOUZA, 1997, JANEGITZ et al., 2007).

Um aspecto importante na preparação de um eletrodo quimicamente modificado é a escolha do material para o eletrodo base, que terá sua superfície modificada. Este substrato deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e ser adequado para o método de modificação selecionado. Entre os materiais convencionais estão: ouro, platina, carbono vítreo, fibras de carbono e pastas de carbono (PEREIRA et al., 2002).

No processo eletroquímico, o analito de interesse interage com a superfície eletródica, resultando na transferência de elétrons. Entretanto, se a transferência é muito lenta, ou não ocorre, ou ocorre em um valor de potencial fora do intervalo de potencial do eletrodo, é possível realizar uma modificação na superfície eletródica a fim de melhorar a resposta final, onde o analito irá interagir diretamente com o agente modificante (GALLI et al., 2006).

Existem vários caminhos pelos quais um eletrodo quimicamente modificado pode beneficiar as aplicações analíticas. Estes incluem aceleração de reação de transferência de elétrons, acumulação preferencial, ou membrana seletiva de permeação. Tal processo pode promover maior seletividade, sensibilidade, ou estabilidade para dispositivos eletroquímicos (WANG, 2001).

Alguns estudos com eletrodos de trabalho modificados com óxidos metálicos têm indicado boa eficiência desse modificador devido suas propriedades eletroquímicas em análises voltamétricas de moléculas passíveis de oxidação. (ZIDAN et. al., 2011; ZIDAN et al., 2011b; MAZLOUM-ARDAKANI et al., 2010, JAIN et al., 2013).

Na literatura encontram-se alguns trabalhos utilizando óxido de bismuto (III) na superfície de eletrodos e/ou sensores, onde a maior vantagem é a melhora sensibilidade alcançada pelo aumento da corrente gerada nos processos de eletrodo (SILVA, 2016).

Em seu trabalho, Zidan et al. (2011) utilizaram eletrodo de carbono vítreo dopado com lítio e óxido de bismuto (III) na forma de micropartículas para identificação de ácido ascórbico por voltametria cíclica. As principais vantagens apresentadas na modificação do eletrodo foram o aumento da estabilidade comparado ao eletrodo de carbono vítreo não modificado.

É importante frisar que não é descrito nenhum estudo na literatura onde o óxido de bismuto (III) é utilizado como modificador de eletrodos de pasta de carbono, sendo apenas imobilizado na superfície de eletrodos sólidos. Neste presente trabalho foi estudado a incorporação do modificador óxido de bismuto (III) a pasta de carbono, para a detecção voltamétrica do herbicida glifosato.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivos Gerais

O objetivo geral é avaliar o eletrodo de pasta de carbono modificado quimicamente com óxido de bismuto (III) como sensor para detecção voltamétrica do pico de oxidação do herbicida glifosato.

1.2.2. Objetivos Específicos

- a) Estudar o comportamento eletroquímico do herbicida glifosato caracterizando processos de oxidação usando voltametria de onda quadrada e eletrodo de pasta de carbono modificado quimicamente com óxido de bismuto (III);
- b) Estabelecer as condições instrumentais ótimas para detecção do glifosato por voltametria de onda quadrada.

CAPÍTULO 2

2.1. METODOLOGIA

2.1.1. Reagentes

- Acetato de Sódio Trihidratado (Vetec), 99,0% P.A. – P.M.: 136,08 g mol⁻¹;
- Ácido Acético (Vetec), 99,7% P.A. – P.M.: 60,05 g mol⁻¹;
- Ácido Clorídrico (Qhemis) 37% P.A. – P.M.: 36,46 g mol⁻¹;
- Água Destilada;
- Cloreto de Potássio (Dinâmica), 99,5% P.A. – P.M.: 74,56 g mol⁻¹;
- Formulação de Herbicida (Roundup Original Monsanto) composto por sal de isopropilamina de glifosato (48,0% m/v) como ingrediente ativo, equivalente a ácido de N-(fosfonometil)glicina (36,0% m/v) e por outros ingredientes (68,4% m/v);
- Glifosato Padrão (Pestanal), 99,7% de pureza – P.M.: 169,07 g mol⁻¹;
- Grafite em pó (Aldrich) <20 micron, sintético;
- Óleo Mineral, Fluka;
- Óxido de Bismuto (III) em pó (Vetec), 98% P.A. – P.M.: 465,96 g mol⁻¹.

2.1.2. Equipamentos

Para realizar as medidas de pH para preparo do eletrólito, utilizou um eletrodo de vidro combinado universal para medida de pH (Sendoglass®), acoplado no pHmetro (TECNAL – pHmetro Tec – 03 MP).

Para realização das medidas eletroquímicas, utilizou-se o potenciostato / galvanostato AUTOLAB PGSTAT 30 (Eco Chemie), acoplado a um computador que dispõe do programa AUTOLAB SOFTWARE ECOCHEMIE.

2.1.3. Preparo das Soluções

2.1.3.1. Preparação das Soluções Tampão Acético Acetato (Eletrólito de Suporte)

As soluções tampão acético acetato usadas como eletrólito de suporte foram preparadas pela mistura de soluções de ácido acético $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e acetato de sódio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

A Tabela 1 apresenta os volumes utilizados das soluções para o preparo de 1000 mL das soluções tampão acético/ acetato de sódio de diferentes valores de pH estudados. O preparo dessas soluções tampão seguiu metodologia proposta por PERRIN e DEMPSEY, 1974.

Tabela 1 – Volumes utilizados das soluções estoques para o preparo de 1000 mL da solução tampão acético/acetato de sódio entre pH 4,00 e 5,60.

pH	Volume de Ácido Acético (mL)	Volume de Acetato de Sódio (mL)
4,00	410	90
4,60	255	245
5,00	148	352
5,30	88	412
5,60	48	452

2.1.3.2. Preparação da Solução de Glifosato a partir do Padrão

Pesou-se a massa de 0,1200 g de padrão (Glifosato Padrão (Pestanal), 99,7%, m/m), e em seguida, dissolveu-se o mesmo no tampão acético / acetato de pH conhecido e transferiu-se quantitativamente a solução para um balão volumétrico de 1000 mL, obtendo-se uma solução de glifosato a partir do padrão analítico de concentração de $0,1200 \text{ g L}^{-1}$.

2.1.3.3. Preparação da Solução de Glifosato por Diluição da Formulação Comercial

Em um balão volumétrico de 1000 mL, adicionou-se 1 mL de glifosato da formulação comercial, posteriormente, completou-se o volume do balão com água destilada. Em seguida, retirou-se uma alíquota de 100 mL da solução preparada e transferiu-se para um balão volumétrico de 1000 mL e ajustou-se o menisco com solução tampão ácido acético/acetato de

sódio de pH conhecido usada como eletrólito de suporte, obtendo-se uma solução de glifosato a partir da formulação comercial de concentração de $0,0360 \text{ g L}^{-1}$.

2.1.4. Purificação do Grafite Utilizado na Preparação da Pasta de Carbono

A purificação do grafite foi realizada segundo metodologia adota por BORGIO et. al., 2003.

Pesou-se 20 g de grafite em pó, em seguida, pipetou-se 60 mL de HCl $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e adicionou-se ao grafite, posteriormente, colocou-se em agitação magnética até que a pasta homogeneizasse, deixou em repouso por 30 minutos

Em seguida, montou-se um sistema de filtração e realizaram-se várias lavagens do grafite utilizando-se água destilada. Após as lavagens transferiu-se a pasta para um cadinho de porcelana e levou-se a estufa por aproximadamente 3 horas à $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Após secagem, a pasta foi transferida para um recipiente de vidro e armazenada no dessecador.

2.1.5. Preparação do Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado com Óxido de Bismuto (III)

As pastas de carbono foram preparadas por homogeneização cuidadosa usando almofariz e pistilo de misturas de grafite em pó, do líquido aglutinante óleo mineral e óxido de bismuto (III). A composição das pastas em termos de aglutinante foi mantida fixa em 28,0% (m/m) enquanto a de óxido de bismuto (III) foi variada de 0,0 a 6,0% e a de grafite conseqüentemente entre 72,0 a 66,0%. Cada pasta com uma composição específica foi empacotada em uma seringa de insulina de 1 mL com $0,38 \times 13 \text{ mm}$ ($27,5 \text{ G} \times \frac{1}{2}$ "') devidamente etiquetada que serviu de corpo do eletrodo. Cada pasta foi inserida fazendo com que esta penetre na seringa por sua ponta (sem agulha) através de sucessivas inserções da seringa na pasta. Após o empacotamento da pasta, um fio de cobre com comprimento aproximado de 9,5 cm com as duas extremidades desencapadas foi usado para a conexão elétrica.

2.1.6. Medidas Voltamétricas

Para realização das medidas eletroquímicas utilizou-se o potenciostato / galvanostato AUTOLAB PGSTAT 30 (Eco Chemie), acoplado a um computador que dispõe do programa AUTOLAB SOFTWARE ECOCHEMIE. A cela eletroquímica é composta por 3 eletrodos,

contra-eletrodo de platina, eletrodo de referência Ag/AgCl, KCl 3 mol L⁻¹ e um eletrodo de pasta de carbono modificado com óxido de bismuto (III) como eletrodo de trabalho. Como eletrólito, utilizou-se a soluço do tampão acético/acetato de sódio de pH conhecido.

Para realizar os estudos eletroquímicos primeiramente, lavou-se os eletrodos com água destilada, em seguida, renovou-se a superfície do eletrodo de trabalho removendo o excesso de pasta de carbono, posteriormente, mediu-se na soluço de eletrólito de suporte, e imediatamente após sem a lavagem dos eletrodos, apenas secando-os media-se na soluço de glifosato.

2.1.6.1. Condi es Instrumentais Utilizadas nas Medidas em Voltametria de Onda Quadrada (VOQ)

Os estudos iniciais foram realizados utilizando as seguintes condi es:

- Tempo de equilíbrio (t_{eq}): 15 s;
- Frequência (f): 30 Hz;
- Amplitude (a): 50 mV;
- Altura de degrau (ΔE): 4 mV;
- Intervalo de potencial aplicado: 0,5 V a 1,45 V.

2.1.6.2. Estudo da Otimiza o dos Parâmetros Instrumentais de Aplica o de Onda Quadrada (Frequência, Altura de Degrau e Amplitude)

Esses estudos foram realizados individualmente utilizando voltametria de onda quadrada (VOQ), fazendo uso do eletrodo de pasta de carbono modificado com 3% de óxido de bismuto (III), com tempo de equilíbrio de 15 s e intervalo de potencial que variou de 0,5 V a 1,45 V. A concentra o da soluço de glifosato preparada possuía concentra o de 0,0360 g L⁻¹ em soluço tampão acético acetato de pH 5,00. A Tabela 2 mostra os parâmetros utilizados.

Tabela 2 – Parâmetros utilizados nos estudos da influência dos parâmetros instrumentais frequência, altura de degrau e amplitude.

Estudo	Parâmetros Fixados	Faixa de Valores Estudada
Frequência (f)	$\Delta E = 4 \text{ mV}$ e $a = 50 \text{ mV}$	12 Hz a 125 Hz
Altura de Degrau (ΔE)	$f = 60 \text{ Hz}$ e $a = 50 \text{ mV}$	1,05 mV a 6,00 mV
Amplitude (a)	$f = 50 \text{ Hz}$ e $\Delta E = 3 \text{ mV}$	4,95 mV a 40,05 mV

2.1.7. Tratamento Gráfico e Estatístico dos Dados

O programa OriginTM foi utilizado para os tratamentos estatísticos dos dados e construção das figuras de mérito.

O software GPES foi utilizado para aquisição dos voltamogramas. A amostragem da corrente de pico foi feita usando linha base exponencial.

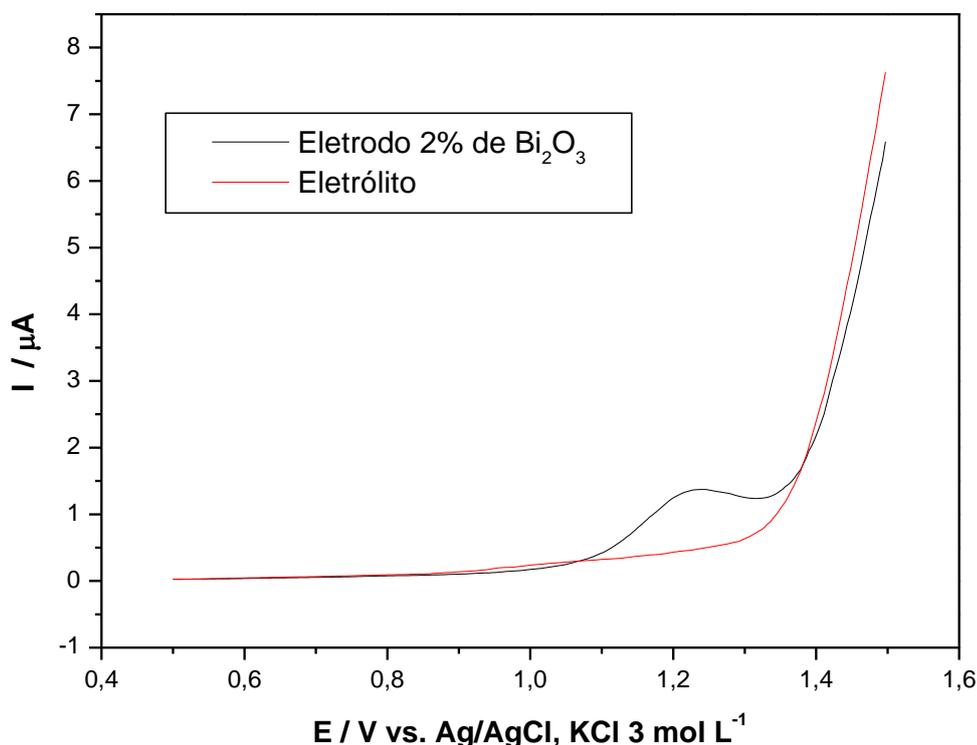
CAPÍTULO 3

3.1. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1.1. Medidas Voltamétricas Iniciais Utilizando Soluções de Glifosato Preparadas a partir do Padrão Analítico

Após as confecções dos eletrodos de pasta de carbono modificados com óxido de bismuto (III), como descrito no item 2.1.5, foram realizados testes iniciais em voltametria de onda quadrada (VOQ) com a finalidade de avaliar a resposta do eletrodo modificado na solução do herbicida glifosato, os resultados obtidos estão dispostos na Figura 2.

Figura 2 – Voltamogramas registrados utilizando o eletrodo de pasta de carbono modificado com 2% (m/m) de óxido de bismuto (III) em concentração de $0,0600 \text{ g L}^{-1}$ de glifosato em pH 5,00, com (t_{eq}): 15 s, (f): 30 Hz, (a): 50 mV, (ΔE): 4 mV e intervalo de potencial de +0,5 V a +1,5 V.

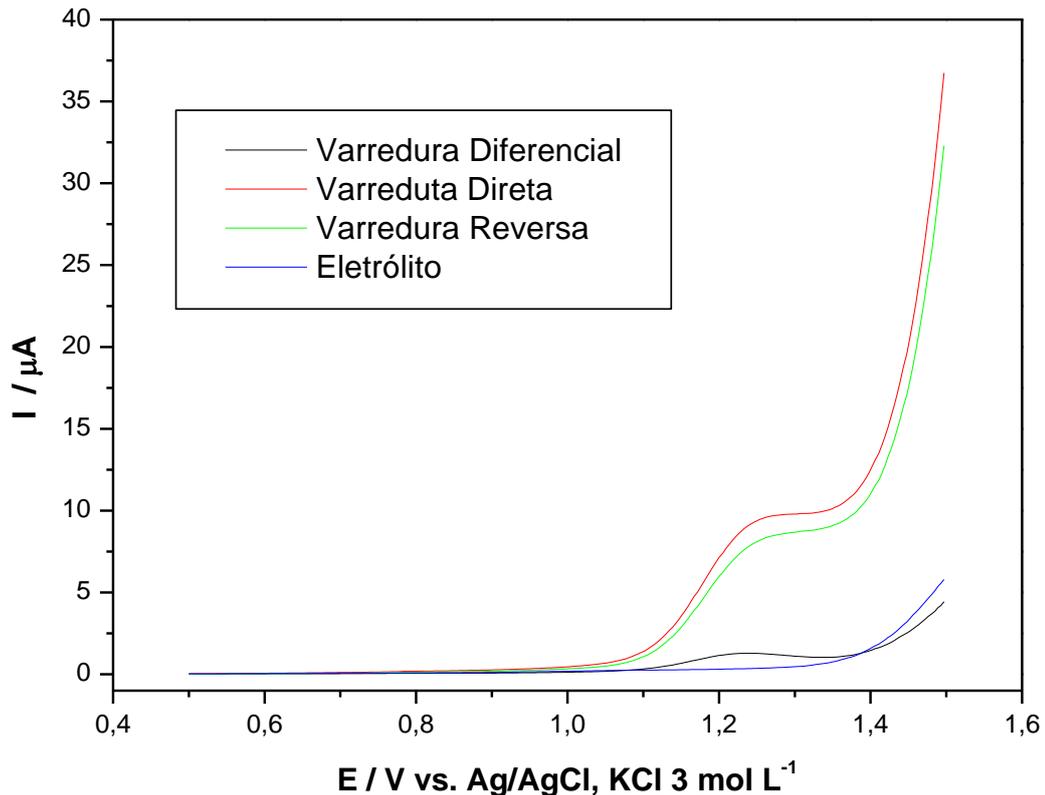


Pela análise da Figura 2 pode-se notar que a resposta do sinal do processo de oxidação detectado foi bastante significativo, sendo detectado um pico de oxidação bem definido em +1,22 V vs. Ag/AgCl. KCl 3 mol L⁻¹ para a solução de glifosato e a ausência de picos para a

solução eletrólito de suporte no intervalo de potencial estudado.

A Figura 3 apresenta os voltamogramas diferenciais para solução de glifosato e do eletrólito e também os gerados na varredura direta e reversa para solução de glifosato.

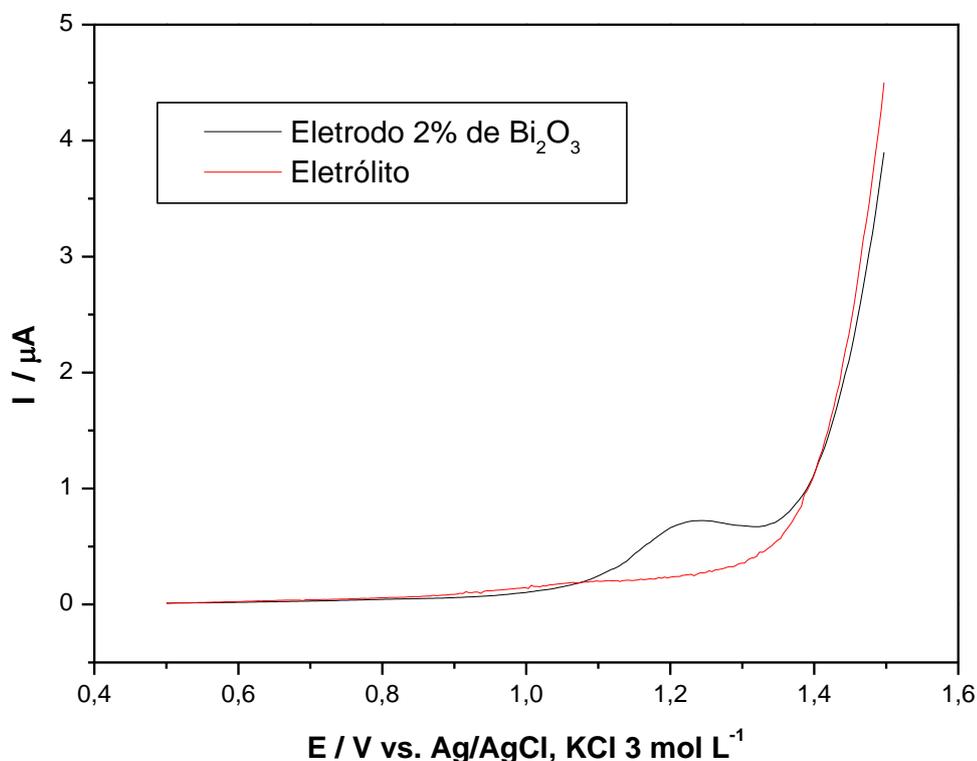
Figura 3 – Voltamogramas registrados com VOQ: diferencial e gerados nas varreduras direta e reversa. Os parâmetros utilizados foram idênticos aos descritos na Figura 2.



Analisando a Figura 3 nota-se a presença de um pico de oxidação na varredura reversa, comportamento não esperado para processos reversíveis ou quase irreversíveis, sendo assim este processo foi caracterizado como irreversível (LOVRIC, 1988). Outra característica de um processo irreversível é que os voltamogramas da Figura 3 não apresentaram nenhum pico de redução na varredura reversa (SOUZA, 2003).

Posteriormente, realizou-se novas medidas utilizando-se o eletrodo de 2% de óxido de bismuto (III), diminuindo a concentração da solução de glifosato para $0,0300 \text{ g L}^{-1}$, os resultados estão apresentados na Figura 4.

Figura 4 – Voltamogramas registrados utilizando o eletrodo de pasta de carbono modificado com 2% de óxido de bismuto (III) em concentração de $0,0300 \text{ g L}^{-1}$ de glifosato, com (t_{eq}): 15 s, (f): 30 Hz, (a): 50 mV, (ΔE): 4 mV e intervalo de potencial de +0,5 V a +1,5 V.



Observou-se que a resposta do eletrodo de pasta de carbono modificado com 2% (m/m) de óxido de bismuto (III) para o processo de oxidação detectado foi satisfatória para a concentração de $0,0300 \text{ g L}^{-1}$ da solução de glifosato. Portanto, essa concentração foi adotada em estudos posteriores.

3.1.1.1. Estudo da Influência da Composição da Pasta na Detecção do Glifosato

Realizou-se o estudo da influência da composição de óxido de bismuto (III) presente nos eletrodos de trabalho. A concentração da solução de glifosato utilizada foi de $0,0300 \text{ g L}^{-1}$ com tempo de equilíbrio de 15 s, frequência 30 Hz, amplitude com 50 mV, altura de degrau com 4 mV e intervalo de potencial de +0,5 V a +1,45 V.

Com a realização das medidas voltamétricas em onda quadrada registradas com eletrodos de diferentes porcentagens de óxido de bismuto (III), analisaram-se os voltamogramas (Figura 5) no intuito de identificar qual eletrodo de pasta de carbono modificado com óxido de bismuto (III) apresentava a melhor resposta para a detecção do herbicida glifosato. Os

parâmetros analisados para caracterização dos picos foram potencial de pico (E_p), corrente de pico (I_p) e largura de meio pico ($W_{(1/2)}$). Os resultados estão dispostos na Tabela 3.

Analisando a Figura 5 e a Tabela 3 podemos concluir que o eletrodo que obteve a melhor resposta para a detecção do glifosato foi o eletrodo de pasta e carbono modificado com 3% de óxido de bismuto (III), pois ele apresentou a maior corrente de pico (I_p): 2,028 μA dentre os eletrodos estudados.

O óxido de bismuto (III) é uma espécie quimicamente ativa, sendo que no processo eletroquímico o analito interage com a superfície eletródica modificada, resultando em alterações no processo de transferência de elétrons. Essa modificação na superfície eletródica melhora a resposta do sinal, pois o analito pode interagir diretamente com o modificador fisicamente presente na superfície (GALLI et. al., 2006). Essa modificação pode influenciar na aceleração da reação de transferência de elétrons, na acumulação preferencial, ou permeação seletiva na membrana, sendo assim promove maior seletividade, sensibilidade e estabilidade (WANG et. al., 2001), como observado comparando o eletrodo sem modificação e o eletrodo modificado com 3% (m/m) de óxido de bismuto (III).

Figura 5 – Voltamogramas de onda quadrada registrados com eletrodos modificados com diferentes porcentagens de óxido de bismuto (III), em concentração de $0,0300 \text{ g L}^{-1}$ de glifosato, com tempo de equilíbrio (t_{eq}): 15 s, frequência (f): 30 Hz, amplitude (a): 50 mV, altura de degrau (ΔE): 4 mV e intervalo de potencial de +0,5 V a +1,45 V.

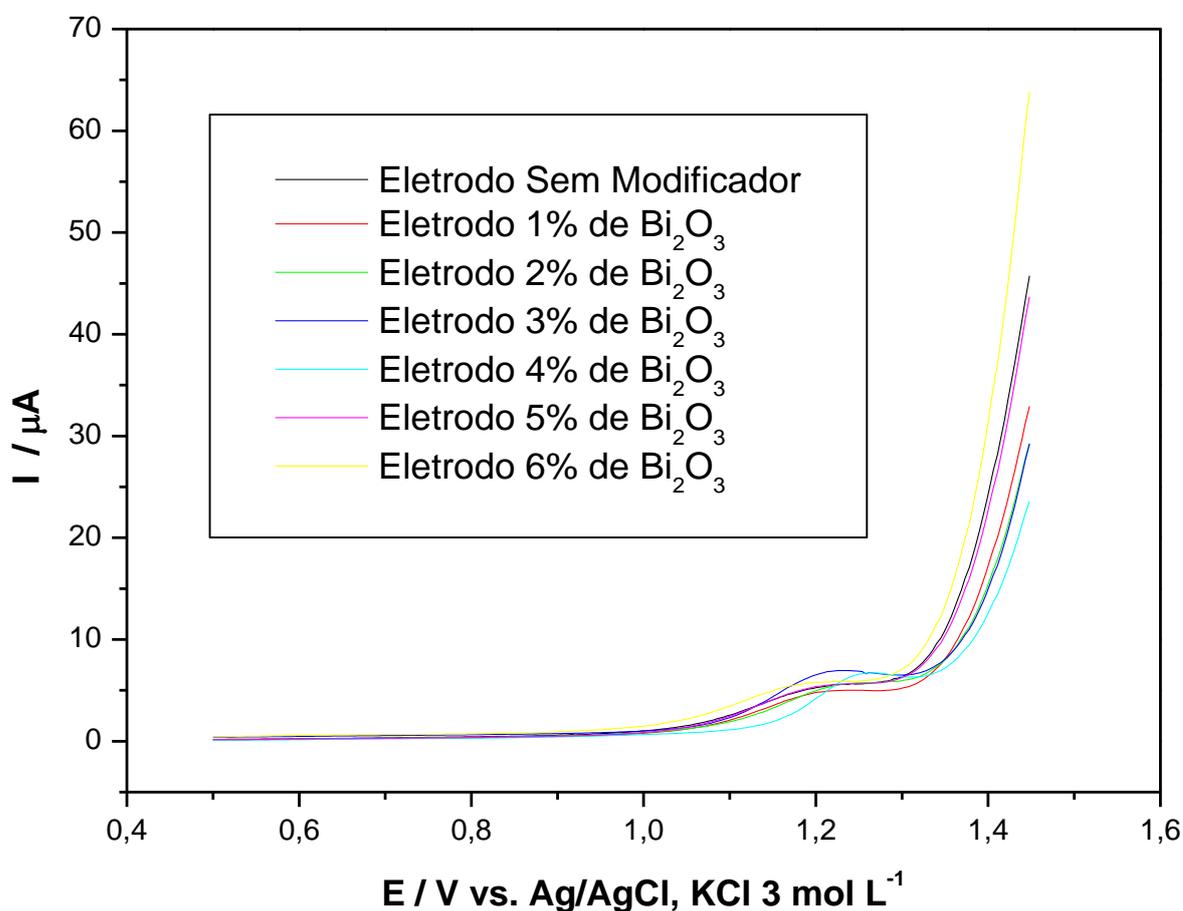


Tabela 3 – Médias e desvios padrão dos parâmetros eletroquímicos dos picos de oxidação ($n=6$), utilizando os eletrodos modificados com óxido de bismuto (III), em voltametria de onda quadrada com concentração de $0,0300 \text{ g L}^{-1}$ de glifosato.

Óxido de Bismuto (III) (%)	E_p (V)	I_p (μA)	$W_{(1/2)}$ (V)
0	$1,196 \pm 0,010$	$1,287 \pm 0,442$	$0,102 \pm 0,011$
1	$1,201 \pm 0,013$	$1,563 \pm 0,319$	$0,105 \pm 0,004$
2	$1,224 \pm 0,006$	$1,778 \pm 0,106$	$0,100 \pm 0,003$
3	$1,210 \pm 0,020$	$2,028 \pm 0,272$	$0,102 \pm 0,009$
4	$1,235 \pm 0,014$	$2,005 \pm 0,139$	$0,093 \pm 0,008$
5	$1,196 \pm 0,013$	$1,220 \pm 0,169$	$0,106 \pm 0,006$
6	$1,192 \pm 0,015$	$1,273 \pm 0,199$	$0,104 \pm 0,005$

3.1.2. Medidas Voltamétricas Utilizando Soluções de Glifosato Preparada a partir da Formulação Comercial

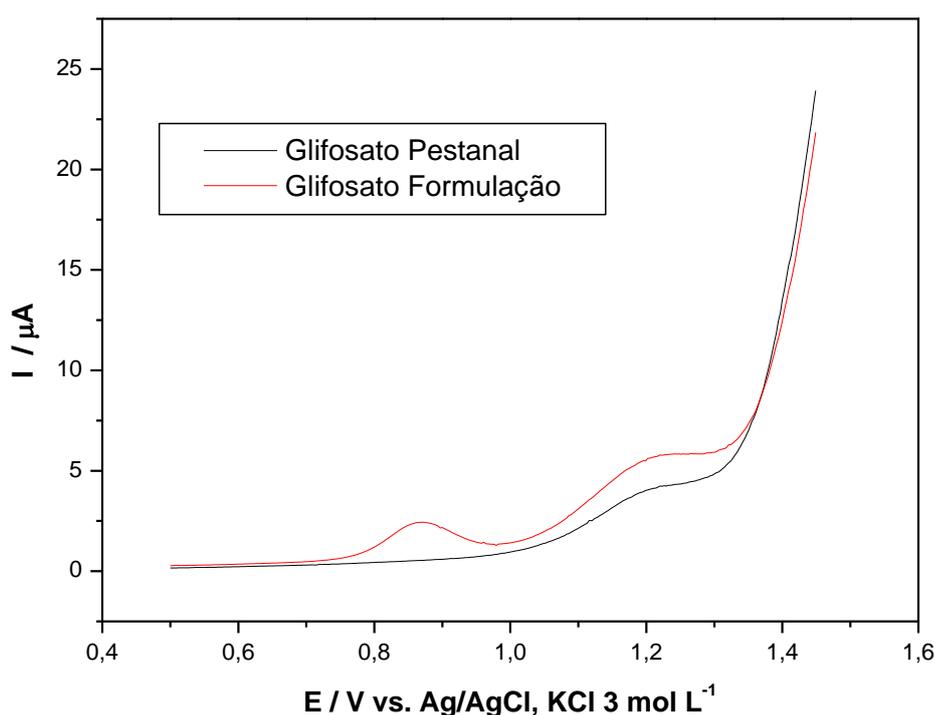
3.1.2.1. Estudo Comparativo com as Soluções de Glifosato Preparadas com Padrão Analítico e Formulação Comercial

Realizou-se um estudo comparativo com soluções de glifosato preparadas com padrão analítico e formulação comercial de herbicida em concentrações de $0,0360 \text{ g L}^{-1}$ em voltametria de onda quadrada no intervalo de potencial de $0,5 \text{ V}$ a $1,45 \text{ V}$, tempo de equilíbrio de 15 s , frequência de 50 Hz , altura de degrau de $3,00 \text{ mV}$ e amplitude $30,00 \text{ mV}$. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 4 e na Figura 6.

Tabela 4 – Médias e desvios padrão das soluções de glifosato preparadas a partir do padrão analítico e da formulação comercial.

Glifosato	E_p (V)	I_p (μA)	$W_{(1/2)}$ (V)	$I_p/W_{(1/2)}$ ($\mu\text{A V}^{-1}$)
Padrão Analítico	$1,188 \pm 0,008$	$1,133 \pm 0,065$	$0,116 \pm 0,035$	9,767
Formulação	$1,191 \pm 0,010$	$1,807 \pm 0,125$	$0,117 \pm 0,009$	15,444

Figura 6 – Voltamogramas das soluções preparadas com glifosato nas condições otimizadas em concentração de $0,0360 \text{ g L}^{-1}$, em voltametria de onda quadrada no intervalo de potencial de $0,5 \text{ V}$ a $1,45 \text{ V}$.



Pela análise dos dados e dos voltamogramas, observou-se que a solução de glifosato partindo da diluição comercial apresentou dois picos de oxidação, o primeiro em +0,9 V e o segundo em +1,2 V, sendo que o segundo processo de oxidação é referente ao glifosato, pois ocorre na mesma região da solução utilizada a partir do padrão analítico.

Através dos valores de $W_{(1/2)}$ obtidos da Tabela 4 calculou-se os valores de αn para um processo irreversível por meio da Equação 1.

$$W_{(1/2)} = 63,5 / \alpha n \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que α é o coeficiente de transferência de carga e n o número de elétrons envolvidos na reação de eletrodo.

Dessa forma, utilizando os valores de largura de meio pico, $W_{(1/2)}$, obtidos através da voltametria de onda quadrada (VOQ), pode-se determinar o produto αn , considerando $\alpha = 0,5$, número de elétrons (n) envolvidos na reação (LOVRIC, 1988).

Os resultados estão apresentados na Tabela 5 e indicam que no processo de oxidação irreversível do glifosato apresenta $n = 1$.

Tabela 5 – Valores do produto do coeficiente de transferência eletrônica pelo número de elétrons obtidos.

Solução	$W_{(1/2)}$ mV	αn	n
Padrão	116	0,547	1,094
Formulação	117	0,543	1,086

3.1.2.2. Estudo da Influência do pH na Detecção do Glifosato

O objetivo desse estudo foi definir o melhor pH do tampão acético acetato para a detecção do pico de oxidação do herbicida glifosato. Foi utilizada em voltametria de onda quadrada com $t_{eq} = 15$ s, $f = 50$ Hz, $\Delta E = 3$ mV, $a = 30$ mV e intervalo de potencial de 0,5 V a 1,45 V, com o eletrodo de 3% de óxido de bismuto (III). Os resultados estão demonstrados nas Figuras 7, 8 e 9 e na Tabela 6.

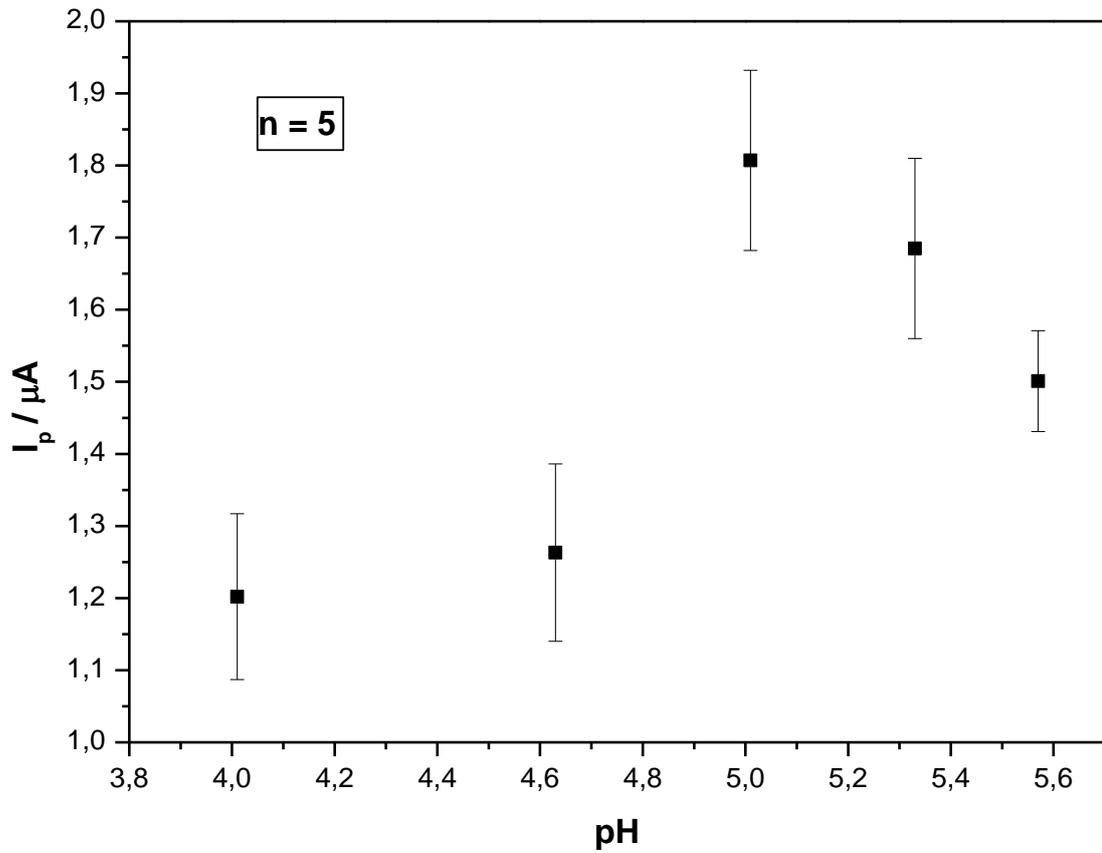
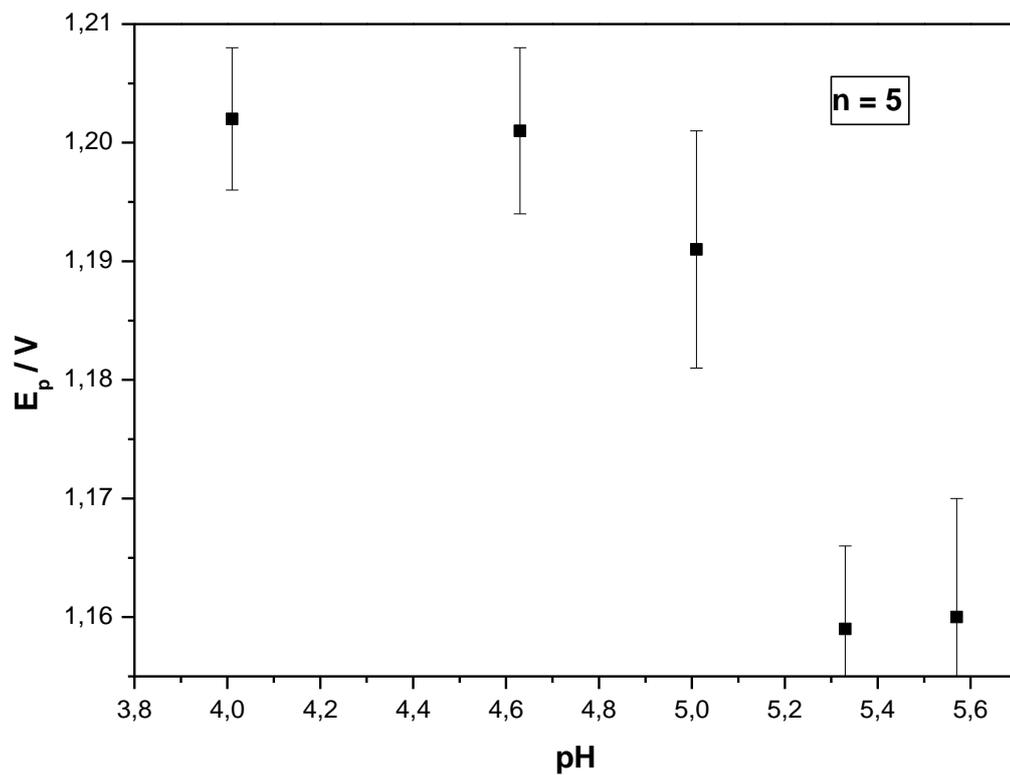
Figura 7 – Correntes médias de pico para glifosato 0,0360 g L⁻¹ em função do pH da solução eletrólito.**Figura 8** – Potenciais médios de pico para glifosato 0,0360 g L⁻¹ em função do pH da solução eletrólito.

Figura 9 – Voltamogramas das soluções de glifosato registrados em diferentes valores de pH, utilizando intervalo de potencial de 0,5 V a 1,45 V.

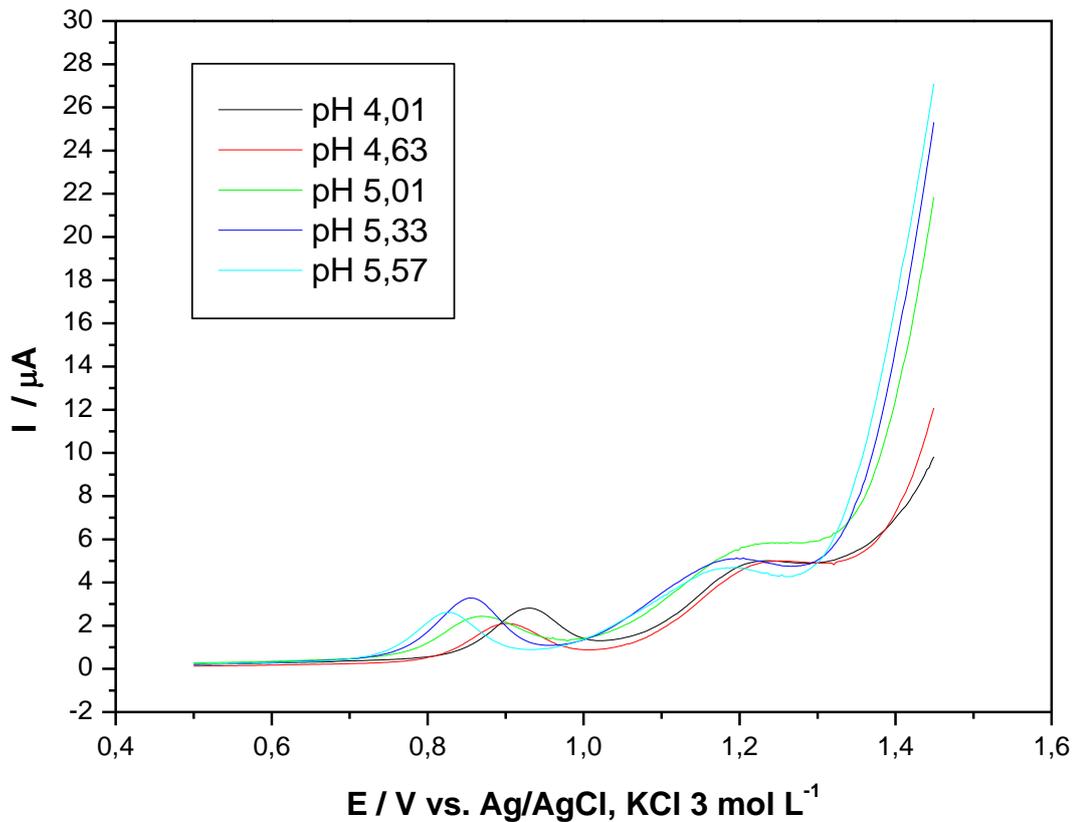


Tabela 6 – Médias e desvios padrão (n=5) dos resultados obtidos para o estudo do efeito do pH da solução do tampão acético acetato.

pH	E_p (V)	I_p (μA)	$W_{(1/2)}$ (V)	$I_p/W_{(1/2)}$ ($\mu\text{A V}^{-1}$)
4,01	1,202±0,006	1,202±0,115	0,123±0,010	9,772
4,63	1,201±0,007	1,263±0,123	0,130±0,010	9,715
5,01	1,191±0,010	1,807±0,125	0,117±0,009	15,444
5,33	1,159±0,007	1,685±0,125	0,143±0,003	11,783
5,57	1,160±0,010	1,501±0,070	0,125±0,004	12,008

Com base nesses resultados considerou-se que o melhor pH do tampão para ser utilizados nos próximos estudos foi o de 5,01, pois neste pH obtiveram-se maior corrente de pico e maior definição de pico indicada pelo maior valor da razão entre a corrente de pico e largura de meio pico.

3.1.2.3. Estudo da Frequência (f)

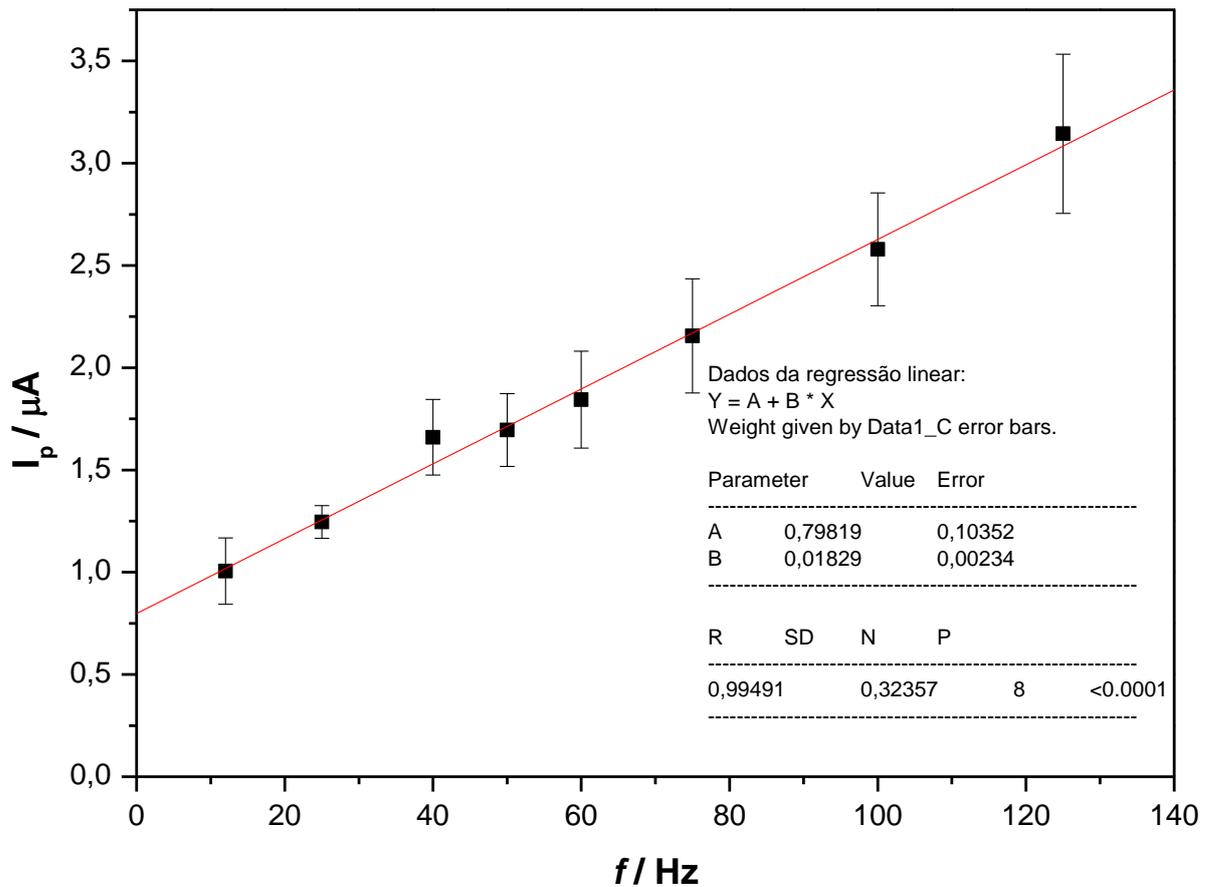
Este estudo foi realizado utilizando voltametria de onda quadrada (VOQ) com eletrodo modificado com 3% de óxido de bismuto (III) com tempo de equilíbrio de 15 s. Utilizou-se tampão acético acetato pH 5,01 e a solução de glifosato $0,0360 \text{ g L}^{-1}$. Foi aplicada nesse estudo a faixa de frequência compreendida entre 12 e 125 Hz. O objetivo principal desse estudo foi determinar a melhor frequência a ser usada para ser determinado o pico de oxidação do glifosato. A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos nesse estudo.

Tabela 7 – Médias e desvios padrão ($n=5$) dos resultados obtidos para o estudo da frequência.

Frequência (Hz)	E_p (V)	I_p (μA)	$W_{(1/2)}$ (V)	$I_p/W_{(1/2)}$ ($\mu\text{A V}^{-1}$)
12	$1,190 \pm 0,010$	$1,006 \pm 0,162$	$0,136 \pm 0,009$	7,397
25	$1,207 \pm 0,009$	$1,246 \pm 0,080$	$0,139 \pm 0,005$	8,964
40	$1,199 \pm 0,018$	$1,660 \pm 0,185$	$0,102 \pm 0,016$	16,275
50	$1,218 \pm 0,012$	$1,695 \pm 0,178$	$0,135 \pm 0,013$	12,556
60	$1,218 \pm 0,010$	$1,844 \pm 0,237$	$0,094 \pm 0,023$	19,617
75	$1,221 \pm 0,014$	$2,156 \pm 0,279$	$0,097 \pm 0,014$	22,227
100	$1,237 \pm 0,011$	$2,579 \pm 0,276$	$0,072 \pm 0,043$	35,819
125	$1,223 \pm 0,007$	$3,144 \pm 0,389$	$0,062 \pm 0,045$	50,710

A Figura 10 apresenta a média das correntes de pico (I_p) com seus respectivos desvios padrão em função da frequência.

Figura 10 – Correntes de pico obtidas em função da frequência.

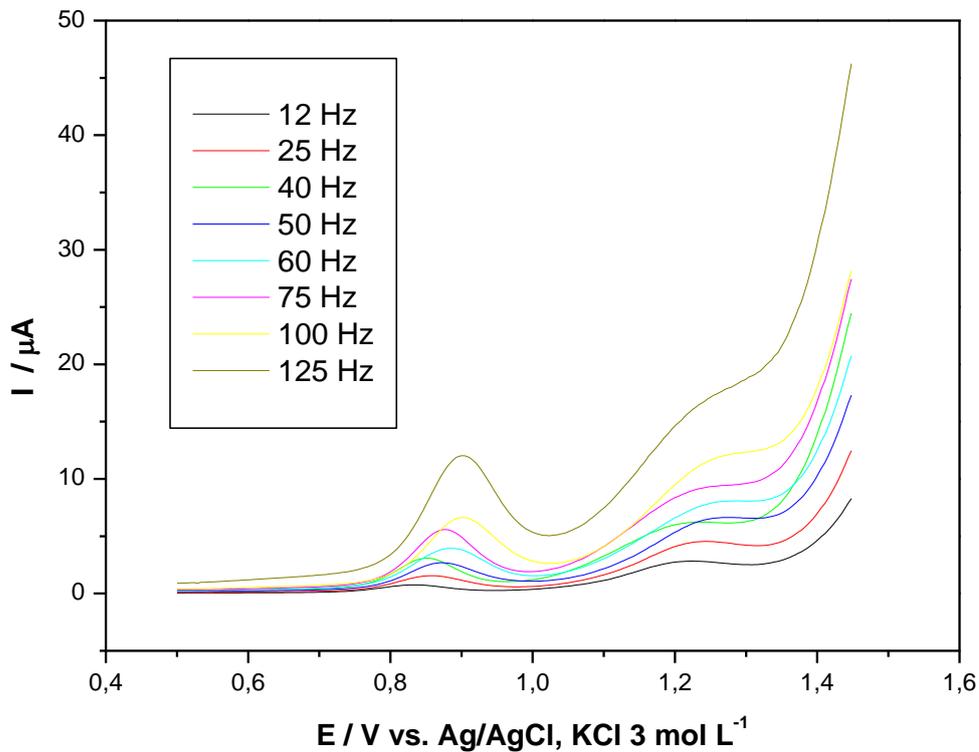


Observa-se na Figura 10 um aumento linear da corrente de pico (I_p) com a frequência, comportamento esperado para um processo irreversível controlado por difusão e com adsorção do reagente e/ou produtos (GREEF et al.; 1985; LOVRIC et. al., 1988).

SOUZA et. al. (2003) consideram a linearidade da corrente de pico (I_p) com a frequência observado na Figura 10 como critério diagnóstico para processos considerados irreversíveis.

Os voltamogramas obtidos no estudo da frequência estão dispostos na Figura 11.

Figura 11 – Voltamogramas das soluções de glifosato $0,0360 \text{ g L}^{-1}$ em pH 5,00 em diferentes frequências. Estudo realizado utilizando VOQ, (t_{eq}) de 15 s, (ΔE) de 4 mV, (a) de 50 mV e intervalo de potencial de 0,5 V a 1,45 V.



Utilizando os valores de $W_{(1/2)}$ obtidos do estudo da frequência calculou-se os valores de αn para um processo irreversível por meio da Equação 1.

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos após a realização dos cálculos.

O valor médio de αn estimado pela equação foi de 0,558. Considerando $\alpha = 0,5$, o valor de n estimado é de 1,116, considerando dessa forma o número de elétrons envolvidos igual a 1 para o processo de oxidação em 1,2 V vs. Ag/AgCl, KCl 3 mol L⁻¹.

Tabela 8 – Valores do produto do coeficiente de transferência eletrônica pelo número de elétrons obtidos com diferentes valores de frequência aplicados para registro dos voltamogramas.

Frequência (Hz)	$W_{(1/2)}$ (mV)	αn	n
12	136	0,467	0,934
25	139	0,457	0,914
40	102	0,623	1,246
50	135	0,470	0,940
60	94	0,676	1,352
75	97	0,655	1,310
	Média	0,558	1,116

Dentre as frequências estudadas a que foi considerada com a melhor foi a de 50 Hz, pois resultou em uma melhor definição do pico de oxidação, como observamos na Figura 11.

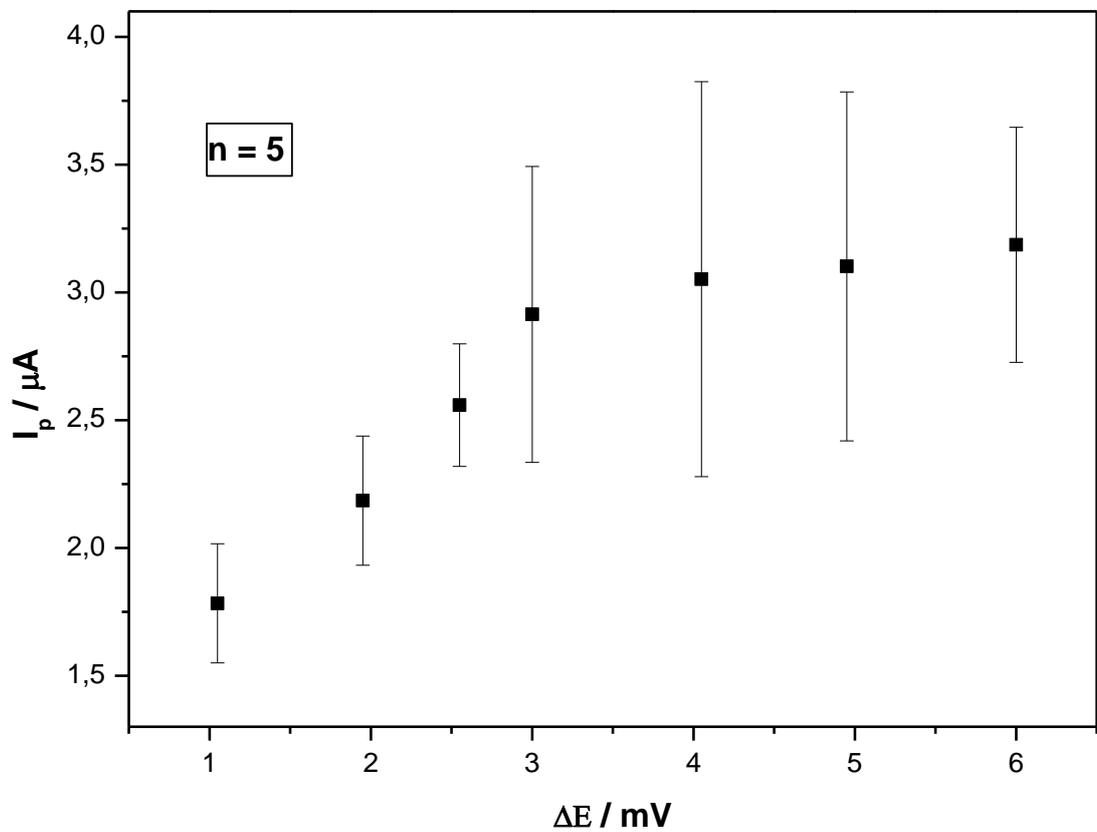
3.1.2.4. Estudo da Altura de Degrau (ΔE)

Este estudo foi realizado utilizando voltametria de onda quadrada (VOQ) com eletrodo modificado com 3% de óxido de bismuto (III) com tempo de equilíbrio de 15 s. Utilizou-se tampão acético acetato pH 5,00 e a solução de glifosato 0,0360 g L⁻¹. Foi aplicada nesse estudo a faixa de altura de degrau de 1,05 mV a 6,00 mV. O objetivo principal desse estudo foi determinar o melhor valor de altura de degrau a ser aplicado para a determinação do pico de oxidação do glifosato. A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos nesse estudo.

Tabela 9 – Médias e desvios padrão (n=5) dos resultados obtidos para o estudo da altura de degrau.

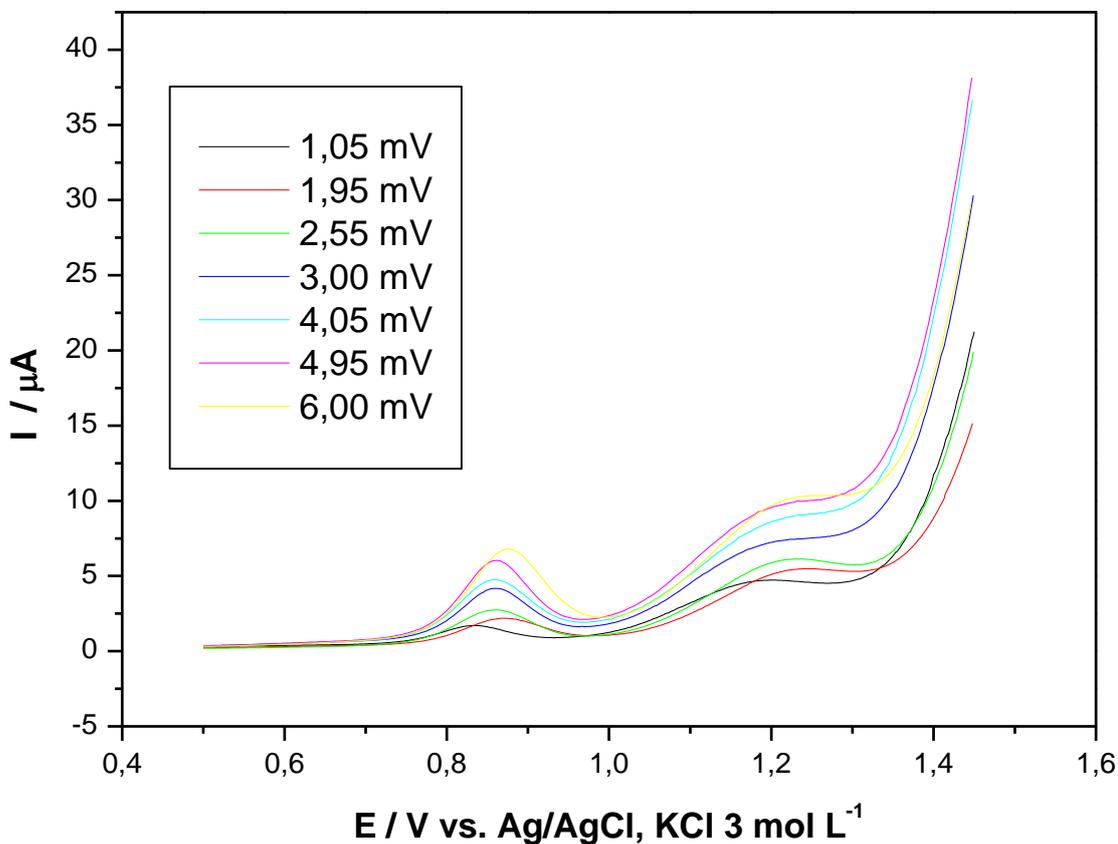
Altura de Degrau (mV)	E_p (V)	I_p (μA)	$W_{(1/2)}$ (V)	$I_p/W_{(1/2)}$ ($\mu A V^{-1}$)
1,05	1,178 \pm 0,008	1,783 \pm 0,233	0,100 \pm 0,025	17,830
1,95	1,186 \pm 0,013	2,185 \pm 0,253	0,107 \pm 0,018	20,421
2,55	1,179 \pm 0,015	2,559 \pm 0,240	0,106 \pm 0,017	24,142
3,00	1,187 \pm 0,010	2,914 \pm 0,579	0,083 \pm 0,033	35,108
4,05	1,174 \pm 0,012	3,052 \pm 0,773	0,089 \pm 0,041	34,292
4,95	1,193 \pm 0,010	3,102 \pm 0,683	0,093 \pm 0,037	33,355
6,00	1,201 \pm 0,014	3,186 \pm 0,460	0,095 \pm 0,023	33,537

A Figura 12 apresenta a média das correntes de pico (I_p) com seus respectivos desvios padrões em função dos valores de altura de degrau.

Figura 12 – Correntes de pico obtidas em função da altura de degrau.

A Figura 13 apresenta os voltamogramas obtidos para as alturas de degrau estudadas.

Figura 13 – Voltamogramas das soluções de glifosato $0,0360 \text{ g L}^{-1}$ em pH 5,00 registrados com diferentes alturas de degrau. Estudo realizado utilizando VOQ (t_{eq}) de 15 s, (a) de 50 mV, (f) de 60 Hz e intervalo de potencial de 0,5 V a 1,45 V.



Dentre as alturas de degrau estudadas a que foi considerada com a melhor foi a de 3,00 mV, pois resultou em uma melhor definição do pico de oxidação identificada pelo maior valor da relação $I_p/W_{(1/2)}$ na Tabela 9.

3.1.2.5. Estudo da Amplitude (a)

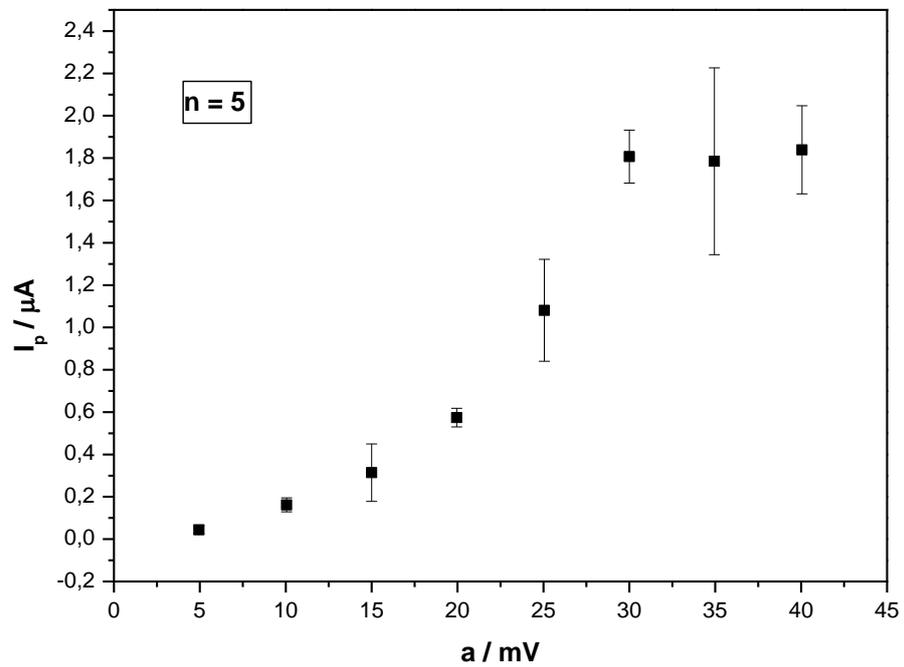
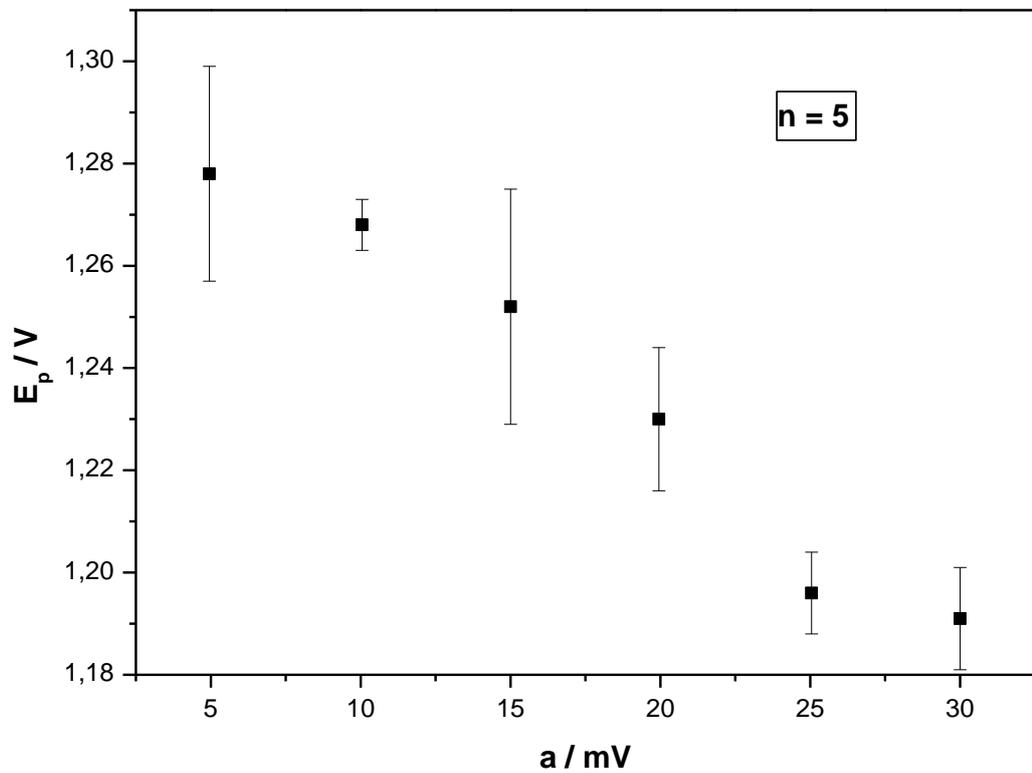
Este estudo foi realizado utilizando voltametria de onda quadrada (VOQ) com eletrodo modificado com 3% de óxido de bismuto (III) com tempo de equilíbrio de 15 s. Utilizou-se tampão acético acetato pH 5,00 e a solução de glifosato $0,0360 \text{ g L}^{-1}$. Foi aplicada na faixa de amplitude compreendida entre 4,95 mV a 40,05 mV. O objetivo principal foi determinar o melhor valor de amplitude a ser aplicado para a determinação do pico de oxidação do glifosato. A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos nesse estudo.

Tabela 10 – Médias e desvios padrão (n=5) dos resultados obtidos para o estudo da amplitude.

Amplitude (mV)	E_p (V)	I_p (μA)	W_(1/2) (V)	I_p/W_(1/2) (μA V⁻¹)
4,95	1,278±0,021	0,044±0,019	0,116±0,020	0,379
10,05	1,268±0,005	0,162±0,033	0,133±0,007	1,218
15,00	1,252±0,023	0,314±0,136	0,140±0,017	2,243
19,95	1,230±0,014	0,574±0,044	0,152±0,014	3,776
25,05	1,196±0,008	1,081±0,241	0,162±0,014	6,673
30,00	1,191±0,010	1,807±0,125	0,117±0,009	15,444
34,95	1,202±0,013	1,785±0,441	0,122±0,013	14,631
40,05	1,208±0,012	1,839±0,208	0,123±0,010	14,951

A Figura 14 apresenta a média das correntes de pico (I_p) com seus respectivos desvios padrões em função dos valores de amplitude. É possível observar um aumento linear da corrente de pico em função da amplitude até aproximadamente 30,00 mV, após este valor as correntes de pico tendem a permanecer constantes em relação com os valores da amplitude (LOVRIC, 1988).

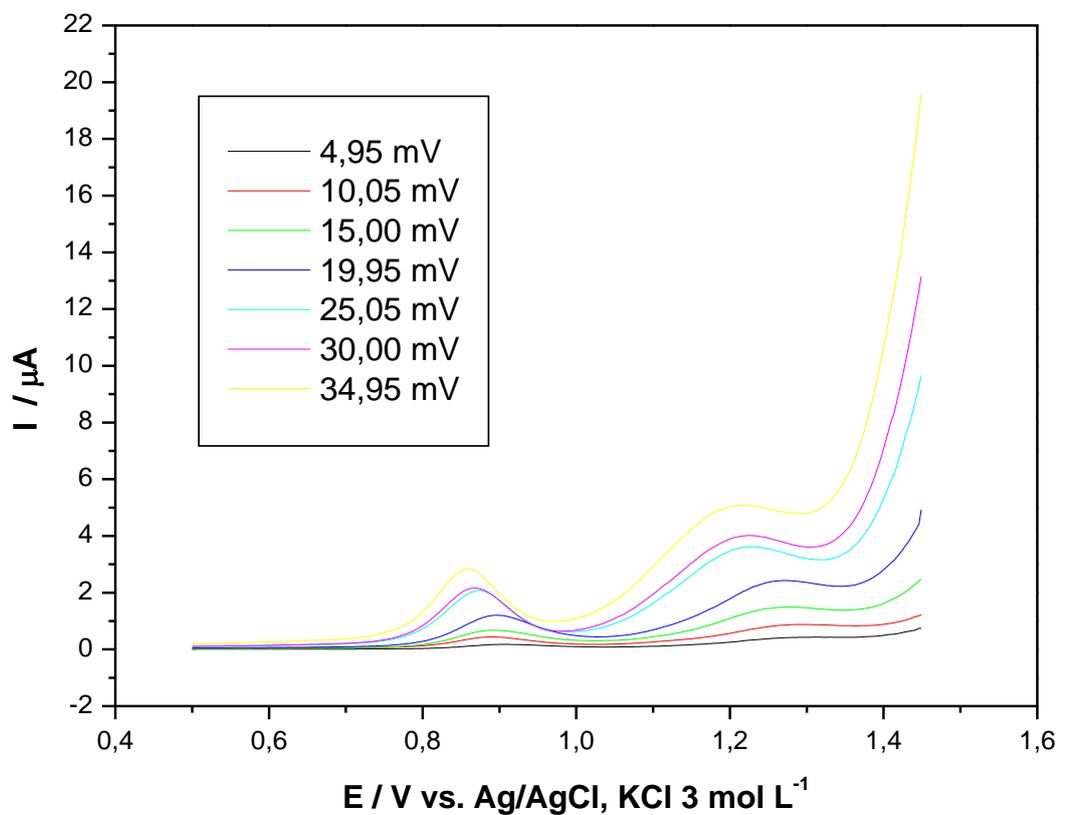
Através da análise dos resultados, a amplitude de 30,00 mV foi escolhida como a melhor, pois ela resultou em uma melhor definição do pico de oxidação dentre o intervalo estudado, e apresentou uma diminuição do potencial de meia onda (W_{1/2}) com o aumento da amplitude.

Figura 14 – Correntes de pico obtidas em função da amplitude.**Figura 15** – Potenciais de pico obtidos em função da amplitude.

Analisando a Figura 15 é possível observar uma diminuição linear nos valores de potencial de pico (E_p) com o aumento da amplitude, comportamento esperado para espécies adsorvidas sobre o eletrodo utilizando VOQ para processos irreversíveis (MOLINA et. al, 2003).

A Figura 16 apresenta os voltamogramas obtidos para as amplitudes estudadas.

Figura 16 – Voltamogramas das soluções de glifosato $0,0360 \text{ g L}^{-1}$ em pH 5,00 registrados em diferentes amplitudes. Estudo realizado utilizando VOQ, (t_{eq}) de 15 s, (ΔE) de 3,00 mV, (f) de 50 Hz e intervalo de potencial de 0,5 V a 1,45 V.



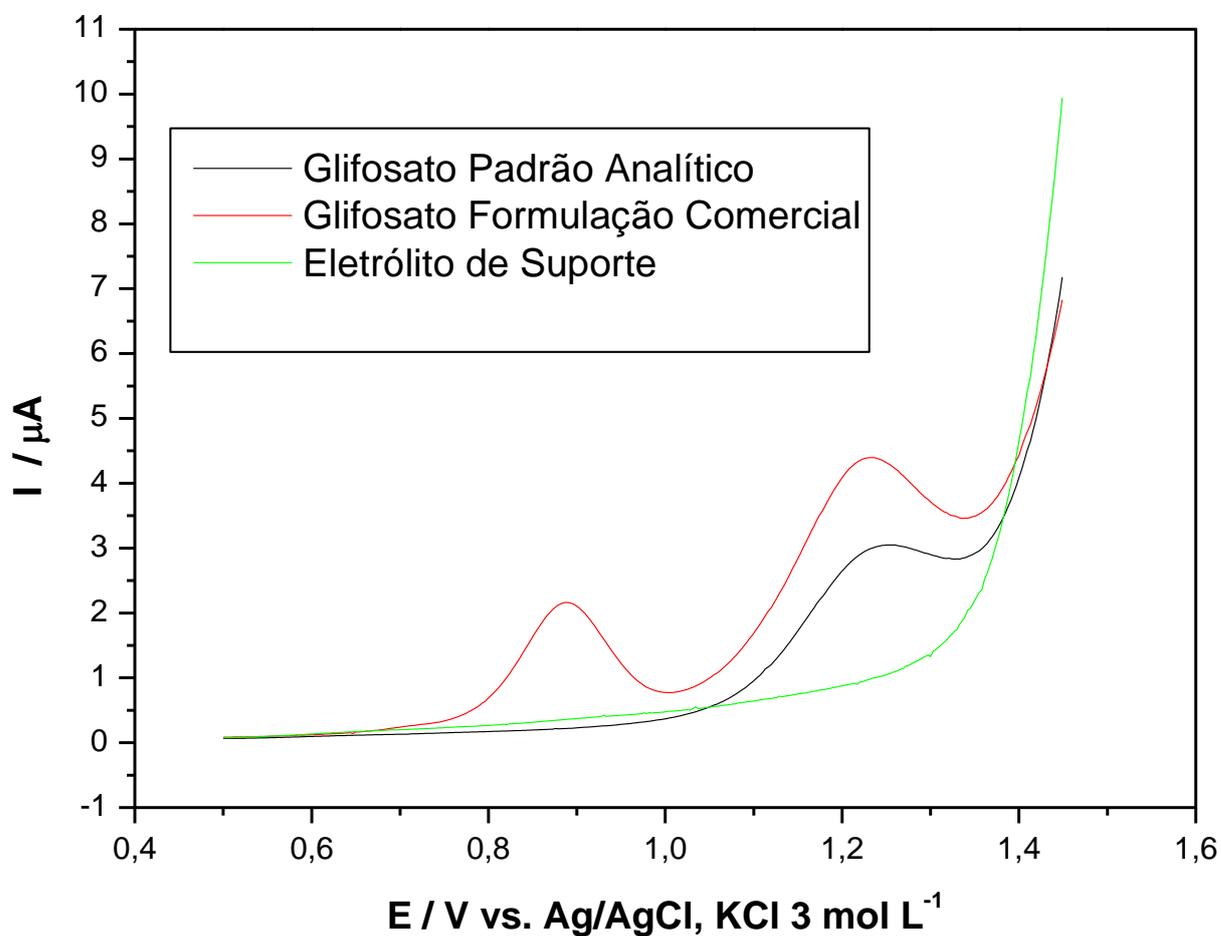
A Tabela 11 apresenta os parâmetros estudados (composição da pasta de carbono, pH do eletrólito de suporte, frequência, altura de degrau e amplitude) e os melhores valores desses parâmetros para a detecção do pico de oxidação do glifosato em voltametria de onda quadrada com solução de $0,0360 \text{ g L}^{-1}$ de glifosato, no intervalo de 0,5 V a 1,45 V.

Tabela 11 – Parâmetros estudados e as melhores condições otimizadas para a detecção do pico de oxidação da solução de glifosato.

Parâmetro Estudado	Intervalo Estudado	Melhor Condição
Composição	0% de Bi ₂ O ₃ a 6% de Bi ₂ O ₃	3% de Bi ₂ O ₃
pH	4,00 a 5,60	5,00
Frequência	12 Hz a 125 Hz	50 Hz
Altura de Degrau	4,05 mV a 6,00 mV	3,00 mV
Amplitude	4,95 mV a 34,95 mV	30,00 mV

A Figura 17 apresenta os voltamogramas com os parâmetros otimizados para melhor detecção do pico de oxidação do herbicida glifosato.

Figura 17 – Voltamogramas registrados com os melhores parâmetros estudados com solução de 0,0360 g L⁻¹ de glifosato em pH 5,00, no intervalo de +0,5 V a +1,45 V, utilizando o eletrodo modificado com 3% (m/m) de Bi₂O₃, com (f): 50 Hz, (a): 30,00 mV e (ΔE): 3,00 mV.



3.1.2.6. Estudo do Comportamento Eletroquímico por Voltametria Cíclica Utilizando como Eletrólito de Suporte Cloreto de Potássio

Realizou-se um estudo utilizando KCl 3 mol L⁻¹ de pH 5,51 como eletrólito de suporte nas medidas da solução de glifosato formulação comercial de concentração 36 g L⁻¹

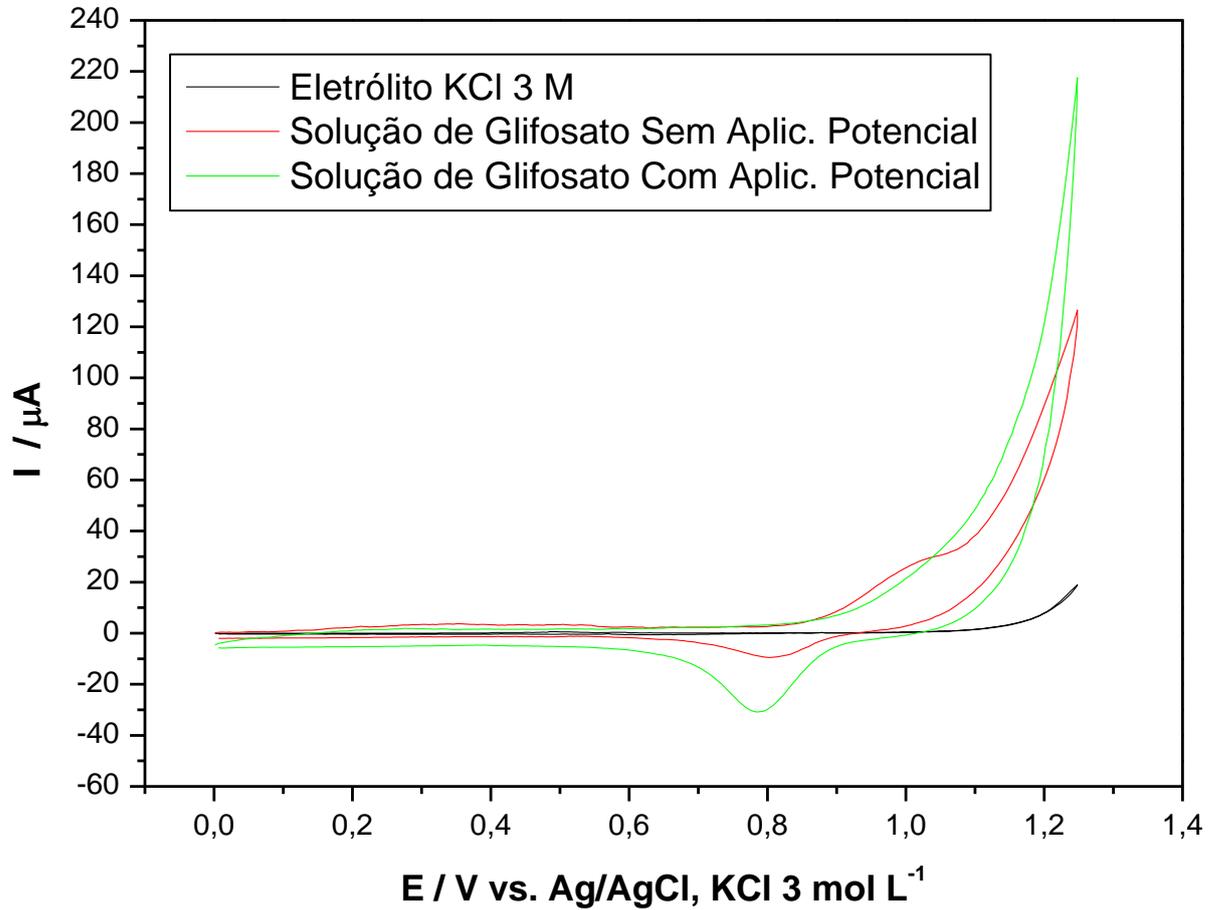
Para esse estudo utilizou-se o eletrodo sem modificador em voltametria cíclica (VC) com os seguintes parâmetros:

- Tempo de equilíbrio (t_{eq}): 10 s;
- Velocidade de varredura (v): 25 mV s⁻¹;
- Potencial inicial de varredura: 0,0 V;
- Primeiro potencial de inversão (λ_1): 1,25 V;
- Segundo potencial de inversão (λ_2): 0,0 V;
- Step potencial: 5 mV;
- Potencial de condicionamento: 1 V, duração de 20 min.

O pH da solução de glifosato antes da aplicação de potencial era de 4,19 e após a aplicação do potencial foi de 4,13.

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 18.

Figura 18 – Voltamogramas registrados utilizando eletrodo de pasta de carbono sem modificador.



Em meio de $\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$, é possível detectar um pico de redução em +0,8 V não detectado em meio do tampão ácido acético/ acetato de sódio. Com a aplicação do potencial de 1 V durante 20 minutos, o pico de oxidação desaparece e o pico de redução aumenta de intensidade.

3.2. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo comparativo com as soluções de glifosato padrão analítico e formulação comercial indicou que para a solução de glifosato preparada por diluição da formulação obteve uma resposta (corrente de pico) para o processo de oxidação em 1,2 V como quando usando a solução preparada com o padrão analítico

A solução de glifosato preparada a partir da formulação apresentou dois processos de oxidação, um em +0,9 V e outro em +1,2 V, sendo o segundo processo referente a oxidação do herbicida glifosato, pois nos estudos utilizando a solução preparada a partir do padrão analítico é possível observar oxidação do herbicida na mesma região de potencial.

Para o estudo da influência do pH utilizando o tampão acético acetato como eletrólito de suporte, o pH 5,01 apresentou a melhor definição de pico para a detecção do processo de oxidação do herbicida.

Para os parâmetros instrumentais as melhores condições estudadas foram: frequência de 50 Hz, altura de degrau de 3,00 mV e amplitude 30,00 mV. Nesses parâmetros o pico de oxidação do herbicida glifosato obteve a melhor definição.

Através dos resultados obtidos, o valor médio de αn estimado foi de 0,558. Considerando $\alpha = 0,5$ o número de elétrons envolvidos na reação foi igual a 1,116 considerando dessa forma n igual a 1 para um processo de oxidação irreversível.

Outra característica de um processo irreversível é o aumento linear da corrente de pico com a elevação da frequência de aplicação da onda quadrada, comportamento esperado para um processo irreversível controlado por difusão e com adsorção do reagente e/ou produtos.

3.3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

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 2013.

ANVISA, 2015. Agrotóxicos. Monografias autorizadas. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Monografias+de+Agrotoxicos/Monografias>>. Acesso em maio de 2015.

ASSAD, L., 2012. Agrotóxicos. Agricultura brasileira é a maior consumidora mundial; gasto em 2011 chegou a R\$14bilhões. *Revista da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência*, ano 64, n.4, p.6-8.

BOHN, T.; CUHRA, M.; TRAAVIK, T.; SANDEN, M.; FAGAN, J.; PRIMICERIO, R. Compositional differences in soybeans on the market: glyphosate accumulates in Roundup Ready GM soybeans. *Food Chemistry*, v. 153, p. 207–215, 2014.

CHAVES, A. Avaliação de procedimentos de modificação eletroquímica do eletrodo de pasta de carbono para detecção voltamétrica do herbicida Glifosato. 2012. Iniciação científica (Química Industrial) - Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul.

CHAVES, A. Estudo eletroanalítico do herbicida n-(fosfonometil) glicina com eletrodo de pasta de carbono. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Química Industrial) - Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul.

BORGO, C. A.; LAZARIN, A. M.; DAVANZO, C. U.; GUSHIKEM, Y. Preparação e Caracterização do Complexo Cobaloxima e sua Utilização na Construção de um Eletrodo Modificado. Um Experimento Eletroquímico no Curso de Graduação. *Química Nova*. v. 26, nº 6, p. 943-947, 2003.

COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H. Estudo Voltamétrico e Espectrofotométrico do Complexo Cu(II)-Glifosato. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente* v. 17, p. 123-129, 2007.

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.

GARCIA, A. F. & ROLLEMBERG, M.C. Determinação voltamétrica do herbicida glifosato em águas naturais utilizando eletrodo de cobre. *Química Nova*. v. 30, n. 07, p. 1592-1596, 2007.

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

GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L.M.; PLETCHER, D. & Robinson, J.; *Instrumental Methods In Electrochemistry*. Department of Chemistry, University of Southampton. New York, 1985.

IBAMA – INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: Uma abordagem Ambiental. REBELO, R. M. et al. Brasília: Ibama, 2010. 85 p.

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.

JANEGITZ, B. C.; MARCOLINO JR, L. H.; FATIBELLO-FILHO, O. Determinação voltamétrica por redissolução anódica de Cu(II) em águas residuárias empregando um eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana. *Química Nova*, v. 30, n. 7, p. 1673–1676, 2007.

LIMA, F.; GOZZI, F.; FIORUCCI, A.R.; CARDOSO, C.A.L.; ARRUDA, G.J. & FERREIRA V.S. 2011. Determination of linuron in water and vegetable samples using stripping voltammetry with a carbon paste electrode. *Talanta*. v.83, p.1763-1768, 2011.

LOVRIC, M.; KOMORSKY-LOVRIC, S. & Murray, R. W. Adsorption effects in square-wave voltammetry of totally irreversible redox reactions. *Electrochimica Acta*. v. 33. n. 6, 739-744, 1988.

MACHADO, S.A.S.; MORAES, F.C.; MASCARO, L.H. & BRETT, C.M.A. Direct Electrochemical Determination of Glyphosate at Copper Phthalocyanine/Multiwalled Carbon Nanotube Film Electrodes. *Electroanalysis*. v. 22, n. 14, p.1586-1591, 2010.

MARSH, J. *Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure*. 1992. New York, John Wiley & Sons, 4^a ed.

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 ZrO₂ nanoparticles-modified carbon paste electrode. *Sensors and Actuators*, v. 151, p. 243–249, 2010.

MOLINA, P. G.; ZÓN, M. A.; FERNÁNDEZ, H. Determination of electrochemical properties of the adsorbed zearalanone mycotoxin by using cyclic and square wave voltammetry. *Indian Journal of Chemistry*. V. 42, p. 789-796, 2003.

MORAES, F.C., MASCARO, L.H., MACHADO, S.A.S., BRETT, C.M.A. Direct Electrochemical Determination of Glyphosate at Copper Phthalocyanine/Multiwalled Carbon Nanotube Film Electrodes. *Electroanalysis*. v. 22, n. 14, p.1586 – 1591, 2010.

MURRAY, R. W. MOSES, P. R.; WIER, P. Chemically modified tin oxide electrode. *Analytical Chemistry*. v. 47, n. 12, p. 1882-1886, 1975.

PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T., Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. *Química Nova*, v. 25, p. 1012–1021, 2002.

PERRIN, D.D., DEMPSEY, B. *Buffers For pH and Metal Ion Control*. London: Chapman and Hall, 1974.

PINTADO, S.; MONTOYA, M. R.; RODRÍGUES-AMARO, R.; MAYÉN, M. & MELLADO, J.M.R. Electrochemical Determination of Glyphosate in Waters Using Electrogenerated Copper Ions. *International Journal of Electrochemical Science*. v. 7, p.2523-2530, 2012.

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 de Química*. v. 6, n. 4, p. 866-883, 2014.

SHARMA, D.K.; GUPTA, A.; KASHYAP, R. & KUMAR, N. Spectrophotometric method for the determination of Glyphosate in relation to its environmental and toxicological analysis. *Arch. Environ. Sci.* v. 6, p.42-49, 2012.

SILVA, E. A. Estudos Eletroanalíticos do Herbicida Cloransulam Metílico Utilizado na Cultura da Soja. Dissertação (Mestrado em Recursos Naturais) – Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais – PGRN, Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, 2016.

SILVA, W. S.; ARRUDA, G. J. & FIORUCCI, A. R. 2005. Comportamento eletroquímico do glifosato em eletrodo de pasta de carbono. In: XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2005, Londrina-PR. XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. p. 713-715.

SINDAG, 2013. Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. <http://www.sindag.com.br/>. Acessado em 12 de Fevereiro de 2012.

SMYTH, W. F. 1992. Voltammetry determination of molecules of biological significance. Chichester, Wiley.

SOUZA, M. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. *Química Nova*, v. 20, p. 191–195, 1997.

SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de Onda Quadrada. Primeira Parte: Aspectos Teóricos. *Química Nova*. v. 26, n. 1, p. 81-89, 2003.

SPIRO, T.G. & STIGLIANI, W. M. 2009. *Química Ambiental*. 2ª edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall. p. 277.

SPIRO, T.G. & STIGLIANI, W. M. *Química Ambiental*. 2ª edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall. p. 277, 2009.

TAKAHASHI, E.N., 2007. Efeito de subdoses dos herbicidas clomazone e sulfentrazone em clones de *E. grandis* x *E. urophylla*. 53p. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Produção

Vegetal) - Universidade estadual paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Campus de Jaboticabal, Jaboticabal-SP, 2007.

TAPSOBA, I.; PARÉ, S.; TOÉ, A. M.; KABORÉ, B.; KOULIBALY, B.; BONZI-COULIBALY, Y. L. SWV determination of glyphosate in Burkina Faso soils using carbon fiber microelectrode. *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, p. 2213 – 2218, 2012.

TEÓFILO, R. F., REIS, E. L., REISA, C., DA SILVA, G.A. E KUBOTAB, L.T. Experimental Design Employed to Square Wave Voltammetry Response Optimization for the Glyphosate Determination. *J. Braz. Chem. Soc.* v. 15, n. 6, p.865-871, 2004.

TEÓFILO, R. F.; REIS, E. L.; DA SILVA, G. A.; PAIVA, J. F.; KUBOTA, L. T. Glyphosate Determination in Soil, Water and Vegetables Using DPV Optimized by Response Surface Methodology. *Portugaliae Electrochimica Acta*, v. 26, n. 4, p. 325-337, 2008.

VARGAS, L.; BIANCHI, M.A.; RIZZARDI, M.A.; AGOSTINETTO, D. & Dal MAGRO, T. Buva (*conyza bonariensis*) resistente ao glyphosate na região sul do brasil. *Planta Daninha*, v.25, n. 3, p.573-578, 2007.

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

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.

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

WANG, J.; LU, J.; KIRGÖZ, U. A.; HOCEVAR, S. B.; OGOREVC, B. Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes. *Analytica Chimica Acta*, v. 434, p. 29–34, 2001.