



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ERINEUDO MOREIRA BARBOSA**

**DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DO PESTICIDA BENDIOCARBE**

**FORTALEZA**

**2018**

ERINEUDO MOREIRA BARBOSA

DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DO PESTICIDA BENDIOCARBE

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Adriana Nunes Correia  
Coorientadora: Dr<sup>ª</sup>. Camila Pinheiro Sousa

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

B196d Barbosa, Erineudo Moreira.

Determinação eletroanalítica do pesticida bendiocarbe / Erineudo Moreira Barbosa. – 2018.  
58 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2018.

Orientação: Prof. Dr. Adriana Nunes Correia.

Coorientação: Prof. Dr. Camila Pinheiro Sousa.

1. Eletroanalítica. 2. Voltametria de onda quadrada. 3. Pesticidas. I. Título.

CDD 540

---

ERINEUDO MOREIRA BARBOSA

DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DO PESTICIDA BENDIOCARBE

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica

Aprovado em: 30 / 01 / 2018.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Adriana Nunes Correia (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr<sup>a</sup>. Camila Pinheiro Sousa (Coorientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr. Othon Souto Campos  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Paulo Naftali da Silva Casciano  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dedico a meu irmão Elimario e sua Esposa Cinara que sempre estiveram ao meu lado e todos que me ajudaram, contribuindo direta e indiretamente.

## AGRADECIMENTOS

A UFC, pela oferta do Programa de Pós-Graduação em Química e toda a estrutura dos grupos de pesquisa para que eu pudesse realizar minhas pesquisas;

À CAPES e CNPq, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio;

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Adriana Nunes Correia, pela orientação, conselhos, ajuda e paciência nos momentos mais difíceis;

A Dr<sup>a</sup>. Camila Pinheiro Sousa, por toda a ajuda nas medidas eletroquímicas, nos ensinamentos do dia a dia, no tratamento dos dados e pela força para continuar mesmo quando tudo parecia estar perdido (Rsrs);

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Helena Becker por fornecer as amostras de água, a caracterização físico-química e estrutura física do laboratório de química analítica (LAQA) para realização deste trabalho enquanto a reforma do laboratório do grupo era concluída;

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elisane Longhinotti pela estrutura física do laboratório de métodos de análise de materiais (LABMA) para realização deste trabalho enquanto a reforma do laboratório do grupo era concluída;

A central analítica pela utilização dos equipamentos para a realização dos experimentos de MEV-FEG e HPLC/UV 254 nm;

A banca examinadora por aceitar o convite de imediato e por todas as contribuições na melhoria do trabalho;

Aos professores da Pós-Graduação em Química da UFC pela formação curricular e social;

Aos amigos que fiz no GELCORR e no GQT por todas as conversas, reflexões, críticas e sugestões que contribuíram para os resultados;

A minha família que nunca deixou de acreditar em mim;

E a Deus pela força, saúde e coragem para seguir em frente; pela sabedoria, persistência, paciência e oportunidades que me trouxeram até aqui.

OBRIGADO!

"Eu ousou tudo que convém a um homem. Não  
o é quem ousa mais." MacBeth  
(SHAKESPEARE, W., 1606).

## RESUMO

O objetivo desse trabalho foi desenvolver metodologia eletroanalítica para a quantificação de Bendiocarbe (BND) por voltametria de onda quadrada (VOQ) usando eletrodo de trabalho carbono vítreo modificado com dispersão de nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados em Nafion®/DMF. Curvas analíticas foram obtidas pelo método da adição de padrão, com os valores de LD e de LQ sendo calculados pelo desvio padrão de dez brancos. A solução tampão e o valor de pH otimizados para este trabalho foram Sörensen 0,1 mol L<sup>-1</sup> e pH 7,0. Os valores de potencial e de tempos de acumulação otimizados foram 0,60 V e 5 s, respectivamente. Os parâmetros da VOQ foram  $f = 70 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 40 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ . A faixa linear da curva analítica foi de  $2,99 \times 10^{-6}$  a  $2,06 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) de 0,99 com repetibilidade 3,78% ( $n = 7$ ) e reprodutibilidade 2,96% ( $n = 5$ ). Os valores calculados para LD e LQ foram  $1,07 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  (239 ppb) e  $3,58 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  (799 ppb), respectivamente. As recuperações em águas naturais apresentaram os valores médios e desvio padrão relativo (DPR) de  $106,55\% \pm 2,46\%$ ;  $84,04\% \pm 2,33\%$  e  $79,34\% \pm 1,30\%$  para as concentrações  $2,99 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1,18 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $2,06 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. O método foi comparada com HPLC, método padrão de análise do BND, que apresentou LD e LQ  $1,95 \times 10^{-6}$  (436 ppb) e  $6,52 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  (1435 ppb), respectivamente.

**Palavras Chaves:** Bendiocarbe. Eletroanalítica. Voltametria de onda quadrada. Pesticidas.



## ABSTRACT

The objective of this work was to develop an electroanalytical methodology for the quantification of Bendiocarb (BND) by square wave voltammetry (VOQ) using carbon glass electrode modified with dispersion of carbon nanotubes of multiple walls functionalized in Nafion® / DMF. Analytical curves were obtained by the standard addition method, with the values of LD and LQ being calculated by the standard deviation of ten whites. The buffer solution and pH value optimized for this work were Sörensen 0.1 mol L<sup>-1</sup> and pH 7.0. Accumulation potential and times values optimized were 0.60 V and 5 s, respectively. The VOQ parameters were  $f = 70 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 40 \text{ mV}$  and  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ . The linear range of the analytical curve was  $2.99 \times 10^{-6}$  to  $2.06 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  and linear correlation coefficient ( $R^2$ ) of 0.99 with repeatability 3.78% ( $n = 7$ ) and reproducibility 2.96% ( $n = 5$ ). The calculated values for LD and LQ were  $1.07 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  (239 ppb) and  $3.58 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  (799 ppb), respectively. The recoveries in natural waters presented the mean values and relative standard deviation (RPD) of  $106.55\% \pm 2.46\%$ ;  $84.04\% \pm 2.33\%$  and  $79.34\% \pm 1.30\%$  for the concentrations  $2.99 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1.18 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  and  $2.06 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , respectively. The method was compared with HPLC, standard method of BND analysis, which presented LD and LQ  $1.95 \times 10^{-6}$  (436 ppb) and  $6.52 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  (1435 ppb), respectively.

**Keywords:** Bendiocarb. Electroanalytical. Square wave voltammetry. Pesticides.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição das amostras segundo as análises de resíduos de agrotóxicos e o tipo de irregularidade entre 2013 e 2015 .....	16
Figura 2 – Série histórica do percentual de municípios desenvolvendo ações de vigilância da qualidade da água para consumo humano período de 2007 a 2015, Brasil .....	17
Figura 3 – Estrutura do ácido carbâmico (a) e do grupo funcional dos Carbamatos (b).....	19
Figura 4 – Estrutura química do BND.....	20
Figura 5 – Voltamogramas cíclicos (quinto ciclo) a $50 \text{ mV s}^{-1}$ dos eletrodos de carbono vítreo (CV) e de CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) em solução equimolar de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .....	31
Figura 6 – Imagens de MEV-FEG com ampliação de 100.000 vezes da superfície do eletrodo A) CV/NTCPMF12h e B) CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) .....	32
Figura 7 – Diagramas de Nyquist obtidos da EIE em solução equimolar de ferricianeto/ferrocianeto de potássio $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre os eletrodos de CV e CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) com frequência de 10 kHz a 6 mHz e amplitude de 10 mV e $E_{1/2}$ 0,22 V. <b>Inserção:</b> Ampliação do arco inicial da EIE.....	33
Figura 8 – Circuito equivalente utilizado para determinação de parâmetros eletroquímicos relativos aos eletrodos estudados .....	34
Figura 9 – Voltamogramas cíclicos (terceiro ciclo) a $50 \text{ mV s}^{-1}$ dos eletrodos de CV e de CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) em BND $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e Tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3,0. <b>Inserção:</b> Ampliação do pico de oxidação do BND.....	35
Figura 10 – VC do eletrodo de CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) em meio de BND $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e Tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3,0. <b>A)</b> Relação de $I_p$ pela velocidade de varredura e <b>B)</b> Relação de $I_p$ pela raiz quadrada da velocidade de varredura a 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e $500 \text{ mVs}^{-1}$ .....	36
Figura 11 – Perfis de VOQ para BND $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) em tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3,0; 5,0; 7,0 e 9,0 com $f = 100 \text{ s}^{-1}$ , $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ .....	37
Figura 12 – Perfis de VOQ para BND $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) em tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ , Fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e Sörensen $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0 com $f = 100 \text{ s}^{-1}$ , $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ . <b>Inserção:</b> Sinal de corrente em relação ao potencial do BND obtido da VOQ .....	38

- Figura 13 – Perfis de VOQ para BND  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) em tampão Sørensen  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 5,3, 6,0, 7,0 e 8,0 com  $f = 100 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$  ..... 39
- Figura 14 – Relação entre  $I_p$ ,  $E_p$  e pH para BND  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) em tampão Sørensen  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 5,3; 6,0, 7,0 e 8,0 com  $f = 100 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$  ..... 40
- Figura 15 – Relação entre  $I_p$  e aplicação de potencial de acumulação ( $E_{acc}$ ) no PCA igual a 0,52 V (valor médio); 0,60; 0,70; 0,85 e 1,00 V por 60 s obtidos da VOQ para BND  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) em tampão Sørensen  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 com  $f = 100 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$  ..... 41
- Figura 16 – Relação entre  $I_p$  e tempo de acumulação ( $t_{acc}$ ) a 5, 15, 30, 60 e 90 s aplicando 0,60 V obtido da VOQ para BND  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) em tampão Sørensen  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 com  $f = 100 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$  ..... 42
- Figura 17 – Perfis de VOQ para BND  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) aplicando  $E_{acc}$  0,60 V e  $t_{acc}$  5 s em meio de tampão Sørensen  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 variando  $f$  com  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$  ..... 43
- Figura 18 – Relação entre  $I_p$  e  $f$  (variação de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 e  $150 \text{ s}^{-1}$ ) para BND  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) aplicando  $E_{acc}$  0,60 V e  $t_{acc}$  5 s em meio de tampão Sørensen  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 com  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$  ..... 44
- Figura 19 – Perfis de VOQ para BND  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) aplicando  $E_{acc}$  0,60 V e  $t_{acc}$  5 s em meio de tampão Sørensen  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 variando  $a$  com  $f = 100 \text{ s}^{-1}$  e  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$  ..... 45
- Figura 20 – Relação entre  $I_p$  e  $a$  (variação de 10, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 mV) para BND  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) aplicando  $E_{acc}$  0,60 V e  $t_{acc}$  5 s em meio de tampão Sørensen  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 com  $f = 100 \text{ s}^{-1}$  e  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$  ..... 45
- Figura 21 – Relação entre  $I_p$  e  $\Delta E_s$  (variação de 1, 2, 3, 4 e 5 mV) para BND  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) aplicando  $E_{acc}$  0,60 V e  $t_{acc}$  5 s em meio de tampão Sørensen  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 com  $f = 100 \text{ s}^{-1}$  e  $a = 50 \text{ mV}$  ..... 46
- Figura 22 – Perfis de VOQ para BND em concentrações variando de  $2,99 \times 10^{-6}$  a  $2,06 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) em tampão Sørensen  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH

7,0 com  $f = 70 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 40 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{acc}} = 0,6 \text{ V}$  e  $t_{\text{acc}} = 5 \text{ s}$ . **Inserção:**  
Curva analítica média, contendo a região de linearidade entre  $I_p$  e concentração de  
BND ..... 47

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Propriedades físico-químicas do Bendiocarbe puro.....	20
Tabela 2 –	Tabela de compostos químicos usados.....	25
Tabela 3 –	Parâmetros da VOQ, parâmetros teóricos, faixa de variação na otimização e parâmetros otimizados.....	44
Tabela 4 –	Parâmetros analisados a partir da curva analítica na determinação de BND sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) em meio de tampão Sörensen 0,1 mol L <sup>-1</sup> pH 7,0 com $f = 70 \text{ s}^{-1}$ , $a = 40 \text{ mV}$ , $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ , $E_{\text{acc}} = 0,6 \text{ V}$ e $t_{\text{acc}} = 5 \text{ s}$ por meio da VOQ e por HPLC/UV 254 nm.....	48
Tabela 5 –	Comparação dos limites de detecção de outras metodologias encontradas na literatura .....	50
Tabela 6 –	Parâmetros físico-químicos para águas do canal Pacoti Riachão .....	51
Tabela 7 –	Percentuais de recuperação de BND obtidos por experimentos de VOQ em três níveis de fortificação sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) em meio de tampão Sörensen 0,1 mol L <sup>-1</sup> pH 7,0.....	52

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>1.1</b>	<b>Carbamatos</b> .....	<b>18</b>
<b>1.1.1</b>	<b><i>Bendiocarbe</i></b> .....	<b>19</b>
<b>1.2</b>	<b>Determinação analítica de bendiocarbe</b> .....	<b>21</b>
<b>1.3</b>	<b>Técnicas eletroanalíticas</b> .....	<b>22</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>24</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	<b>24</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>24</b>
<b>3</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>25</b>
<b>3.1</b>	<b>Compostos químicos</b> .....	<b>25</b>
<b>3.2</b>	<b>Preparação do eletrodo de trabalho</b> .....	<b>26</b>
<b>3.2.1</b>	<b><i>Preparação da suspensão NTCPMF12h-Naf (0,5%)</i></b> .....	<b>26</b>
<b>3.2.2</b>	<b><i>Modificação do eletrodo de CV</i></b> .....	<b>26</b>
<b>3.3</b>	<b>Soluções</b> .....	<b>26</b>
<b>3.3.1</b>	<b><i>Solução de <math>K_4[Fe(CN)_6]</math> <math>1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}</math> e <math>K_3[Fe(CN)_6]</math> <math>1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}</math> em meio de <math>KCl</math> <math>0,1 \text{ mol L}^{-1}</math></i></b> .....	<b>26</b>
<b>3.3.2</b>	<b><i>Solução tampão fosfato</i></b> .....	<b>27</b>
<b>3.3.3</b>	<b><i>Solução tampão Britton-Robinson</i></b> .....	<b>27</b>
<b>3.3.4</b>	<b><i>Solução tampão Sørensen</i></b> .....	<b>27</b>
<b>3.3.5</b>	<b><i>Solução estoque de bendiocarbe</i></b> .....	<b>27</b>
<b>3.3.6</b>	<b><i>Solução de águas naturais para recuperação</i></b> .....	<b>27</b>
<b>3.4</b>	<b>Instrumentação</b> .....	<b>28</b>
<b>3.5</b>	<b>Metodologia</b> .....	<b>29</b>
<b>3.5.1</b>	<b><i>Voltametria cíclica</i></b> .....	<b>29</b>
<b>3.5.2</b>	<b><i>Espectroscopia de impedância eletroquímica</i></b> .....	<b>29</b>
<b>3.5.3</b>	<b><i>Voltametria de onda quadrada</i></b> .....	<b>29</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>31</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterização do eletrodo modificado</b> .....	<b>31</b>
<b>4.2</b>	<b>Otimização do pH e da solução eletrólito de suporte por VOQ</b> .....	<b>37</b>
<b>4.3</b>	<b>Otimização do potencial e tempo de acumulação</b> .....	<b>40</b>
<b>4.4</b>	<b>Otimização dos parâmetros da VOQ</b> .....	<b>42</b>
<b>4.5</b>	<b>Construção de curvas analíticas e cálculo das figuras de mérito</b> .....	<b>46</b>

<b>4.6</b>	<b>Estudos de recuperação em águas naturais .....</b>	<b>51</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>53</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>54</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O uso de agrotóxicos no Brasil tem crescido constantemente com o aumento das necessidades alimentares e globalização. A partir de 2008 o Brasil se tornou o maior consumidor de agrotóxico do mundo, ultrapassando potências mundiais como os Estados Unidos da América (CARNEIRO et al., 2015; REBELO et al., 2010). Entre 2000 e 2012 as vendas de pesticidas no Brasil tiveram um crescimento de 194,09%, enquanto que o mercado internacional do mundo cresceu 93% (CARNEIRO et al., 2015; REZENDE; REBELO; OLIVEIRA, 2012). Entre 2009 e 2012, o Brasil foi responsável pelo crescimento de 59,08%, com 477.792,44 toneladas de ingredientes ativos (AI), componentes responsáveis por conferir eficácia ao agrotóxico (REZENDE; REBELO; OLIVEIRA, 2012). Nesse cenário a contaminação do meio ambiente está se tornando cada vez mais real.

A necessidade do uso de agrotóxicos atrelada às grandes monoculturas para a produção de combustíveis e uso de parte dessas como alimento agravam ainda mais a contaminação do ambiente. Na safra de 2011 no Brasil, tanto para produção de combustíveis como para fins alimentícios, foram plantados 71 milhões de hectares de lavoura temporária (soja, milho, cana, algodão) e permanente (café, cítricos, frutas, eucaliptos), sendo aplicado nessa área cerca de 853 milhões de litros de produtos formulados. Esse produto formulado corresponde ao agrotóxico aplicável nas plantações, gerando uma média de uso de 12 litros/hectare e exposição média seja pelo contato ambiental, ocupacional e/ou alimentar de 4,5 litros de agrotóxicos por habitante durante a safra (CARNEIRO et al., 2015).

Dentre as categorias dos agrotóxicos mais utilizados no Brasil destacam-se os herbicidas com 45% do total de agrotóxicos comercializados. Os fungicidas respondem a 14% do mercado nacional e os inseticidas com 12%; as demais categorias de agrotóxicos correspondem aos 29% restantes (CARNEIRO et al., 2015; REZENDE; REBELO; OLIVEIRA, 2012).

Ainda no sentido do uso excessivo de agrotóxicos, no Brasil, existe um quantitativo de cerca de 430 IA, 750 formulações técnicas, que são os IA já com outros componentes para estabilização, e 1.400 formulações de agrotóxicos autorizados nos órgãos reguladores, como a Anvisa. Dentre esses, vários ainda continuam sendo comercializados mesmo em processo de remoção ou reavaliação pela Anvisa. Entre os mais consumidos 22 IA estão proibidos na União Europeia (CARNEIRO et al., 2015).

Segundo os relatórios ao longo dos anos elaborados pelo Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), realizado nos 26 Estados do Brasil, das 1.628 amostras dos principais alimentos



consumidos cotidianamente pelos brasileiros analisadas em 2011, 36% dessas tiveram resultados positivos para contaminações por agrotóxicos a cima do permitido ou não autorizados, sendo consideradas insatisfatórias. Dessas, 32% (520 amostras) estavam contaminadas por IAs não autorizados e/ou ultrapassam os Limites Máximos de Resíduos (LMR) (ANVISA, 2013).

Em 2012 o PARA analisou 1.665 amostras, observando 71% das amostras dentro do que pode ser consumido sem danos à saúde consideradas satisfatórias. Dos 29% das amostras insatisfatórias, 25% (416 amostras) apresentaram contaminação por IAs não autorizados e/ou ultrapassam o LMR (ANVISA, 2013). A partir de 2013 houve uma ampliação nas amostras analisadas pelo PARA. Entre 2013 e 2015, 12.051 amostras foram analisadas e 19,7% (2.371 amostras) foram consideradas insatisfatórias, das quais 18,3% (2.211 amostras) apresentou resíduos de agrotóxicos não autorizados para a cultura. Sendo que 16,7% (2.009) dessas foram consideradas insatisfatórias unicamente devido à presença de resíduos não autorizados para a cultura (ANVISA, 2016a). Esse quantitativo elevado de amostras contaminadas por outros pesticidas não autorizados para a cultura chamou a atenção da Anvisa que implantou modos de rastrear os produtos até a origem. A Figura 1 esquematiza os resultados do último triênio das análises.

**Figura 1** – Distribuição das amostras segundo as análises de resíduos de agrotóxicos e o tipo de irregularidade entre 2013 e 2015



Fonte: Adaptado de (ANVISA, 2016a)

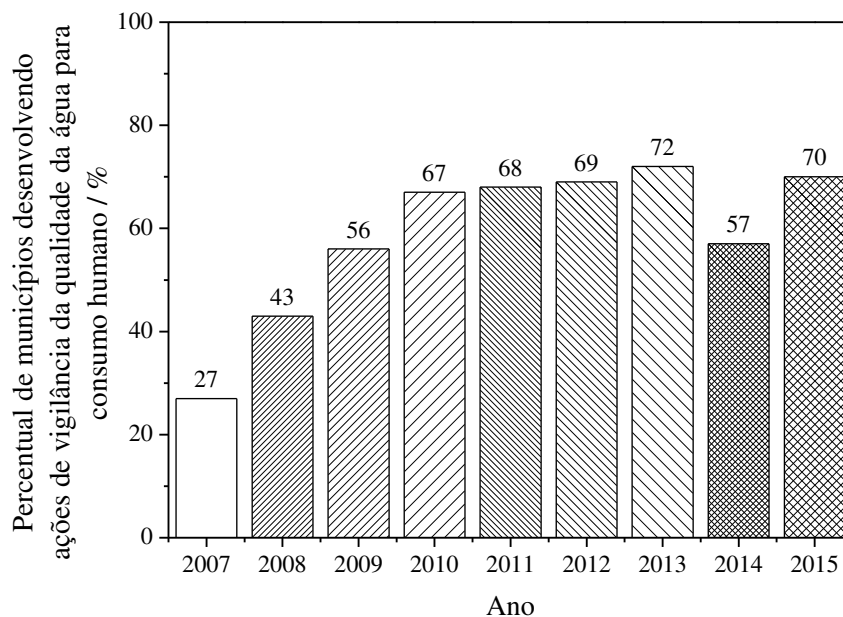
O rastreio de amostras está bem mais rigoroso. Entre 2013 a 2015 as amostras *in natura* apresentaram 68% de rastreabilidade até o distribuidor e 31% até o produtor. Apenas 0,7% não foram possíveis ser rastreadas (ANVISA, 2016a). Essa ferramenta possibilita que as tomadas

de decisões dos órgãos para responsabilização dos atos ilícitos sejam efetuadas, cobrando padrões de qualidade alimentar mais elevados e o uso adequado dos pesticidas aos produtores.

No entanto, a problemática de contaminações de água potável de consumo humano diário é um assunto escarço de trabalhos relatados oficialmente e os programas de fiscalização são pouco abrangentes em relação a fiscalização dos alimentos sólidos. Mesmo assim, dois grandes casos de contaminações de reservatórios de água potável ocorreram e tomaram grandes proporções no Estado do Ceará e Mato Grosso. Em ambos, análises comprovaram que os reservatórios de água utilizados na criação de animais, banho e consumo estavam comprometidos com a presença de agrotóxicos advindos das grandes monoculturas instaladas nas regiões e das formas utilizadas para pulverização, sendo a principal delas a aérea (CARNEIRO et al., 2015; LONDRES, 2011).

Segundo Programa Nacional de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (Vigiagua) (2016) responsável pela análise de qualidade da água potável em termos nacionais e municipais, o número de municípios participantes é insuficiente e apresenta crescimento lento, muito embora estejam melhorando como pode ser notado na Figura 2 a seguir.

**Figura 2** – Série histórica do percentual de municípios desenvolvendo ações de vigilância da qualidade da água para consumo humano período de 2007 a 2015, Brasil



Fonte: Adaptado de (ROLFS; OLIVEIRA, 2016).

A fiscalização dos reservatórios de água potável para abastecimento da população é responsabilidade dos órgãos que a fornecem, assim como os resultados das análises. Contudo, tanto em termos nacionais como do Estado do Ceará as análises são incompletas, com grande defasagem de publicações e esclarecimentos em torno da qualidade da água potável. Sendo que em 2011, no Ceará, foi realizado monitoramento reduzido, onde somente 12 municípios repassaram os dados de controle (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2012).

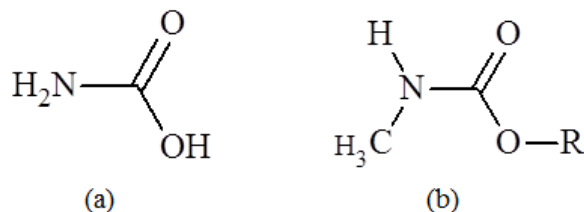
No ano de 2014 houve um alerta para a ausência total de dados de controle ou vigilância no Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (Sisagua) que atua como ferramenta principal de coleta de dados para o Vigiagua, possibilitando que não tenha sido feito análises ou que simplesmente não tenham alimentado o sistema. Mesmo diante dos problemas com contaminação de água e intoxicação humana, as análises e controle de qualidade estão sendo negligenciados ou por falta de análises ou por falta de repasse de dados ao sistema (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2012, 2016; ROLFS; OLIVEIRA, 2016). Com isso, frisa-se a facilidade e utilidade desse sistema, salientando para a questão da divulgação dos dados a comunidade consumidora.

As maiores dificuldades enfrentadas em relação ao controle da qualidade de água potável é a falta de monitoramento constante e aplicação severa das leis que regulamentam o uso dos agrotóxicos, sendo que um fator desencadeia o outro (ROLFS; OLIVEIRA, 2016). Esse monitoramento pode ser melhorado com metodologias analíticas que possam atuar de forma mais ágil, aumentando a segurança alimentar. Com isso, espera-se com o resultado deste trabalho uma metodologia viável e versátil para monitoramento de Bendiocarbe (BND) em amostras de água.

## **1.1 Carbamatos**

Carbamatos são derivados do ácido carbâmico, havendo a inserção de um grupo metila ( $\text{CH}_3$ ) no nitrogênio, e a conversão do ácido carboxílico em éster na outra extremidade, onde o grupo R confere características físico químicas, de acordo com a sua composição, aos carbamatos como pode ser notado na Figura 3. Esses São bem instáveis em pH neutro a básicos, precisando muitas vezes de tratamentos prévios à detecções eletroanalíticas, como, por exemplo, hidrólises (GALLI et al., 2006; LIMA, 2001).

**Figura 3** – Estrutura do ácido carbâmico (a) e do grupo funcional dos Carbamatos (b)

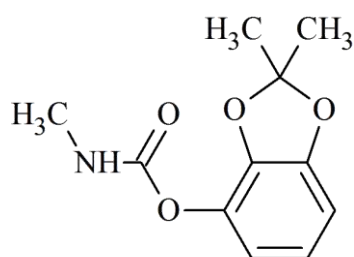


Fonte: adaptado de (LIMA, 2001).

O principal mecanismo de atuação dos carbamatos ocorre pela inibição da enzima acetilcolinesterase, afetando o sistema nervoso pelo acúmulo da colinesterase e, conseqüentemente, o funcionamento dos organismos atingidos pelos inseticidas, incluindo os seres humanos (XIAO et al., 2017; ZHOU et al., 2017). Como consequência dessa forma de atuação alguns dos sintomas de intoxicação aguda são fraqueza, cólicas abdominais, vômitos, espasmos musculares e convulsões. Em casos de intoxicação crônicas, por exposições prolongadas, os sintomas são efeitos neurotóxicos retardados, alterações cromossômicas e dermatites de contato, causando, de acordo com relatos, mutações congênitas (CARNEIRO et al., 2015). Todos os agentes de saúde pública que usam carbamatos para controle vetorial de pragas domiciliares precisam fazer testes sanguíneos trimestralmente para avaliar os níveis da enzima colinesterase no organismo e aplicação de tratamentos plausíveis (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2014). No entanto, a população em geral pode ficar exposta aos riscos.

### 1.1.1 *Bendiocarbe*

No caso dos carbamatos inseticidas, destaca-se o bendiocarbe (BND, 2,3-isopropilidenedioxifenil metilcarbamato) na Figura 4. Seu uso é corriqueiro no controle de doenças transmitidas por insetos e pragas, como é o caso do mosquito transmissor da dengue, o *aedes aegypti*, assim como outras doenças como a chagas (ACHEE et al., 2009; ARSLAN et al., 2016; BISSET et al., 2013; BRADLEY et al., 2016; DEMING et al., 2016; GNANGUENON et al., 2015; OWUSU et al., 2015; YEEBIYO et al., 2016; ZEICHNER; PERICH, 1999). O motivo importante de ressaltar o BND é o de ainda ser aconselhado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) e pelo Ministério da Saúde para controle desses vetores (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2014). O BND é classificado na escala de toxicidade como inseticida classe I, sendo um produto altamente perigoso ao meio ambiente e ao ecossistema, aumentando os riscos de contaminação ambiental (ANVISA, 2016b).

**Figura 4** – Estrutura química do BND

Fonte: (SIGMA-ALDRICH, 2016)

A aplicação do inseticida BND na forma de pó molhável (PM) com 80% do ingrediente ativo é feita por pulverização com bomba de pressão e a concentração aconselhada é de 100 g para cada 10 L. (SECRETARIA ESTADUAL DA SAÚDE DO RIO GRANDE DO SUL; UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2017). Apesar da alta toxicidade ressaltada pela ANVISA o BND é considerado mais seguro que outros inseticidas utilizados pelo curto tempo de meia vida, com isso ocorre degradação mais rápida no ambiente. Algumas propriedades físico-químicas do BND podem ser vistas na Tabela 1.

**Tabela 1** – Propriedades físico-químicas do Bendiocarbe puro

Parâmetro	Valores e condições
Pressão de vapor	$4,6 \times 10^{-3}$ Pa a 25 °C (extrapolação)
Ponto de fusão	129 °C
Ponto de ebulição	Decomposição com ebulição a cerca de 264 °C
Temperatura de decomposição	$\geq 240$ °C
Solubilidade em água a 20 °C	0,31 g/L a pH 3 - 5 0,28 g/L a pH 7 0,03 g/L a pH 9 - 11 com hidrólise significativa
Características de hidrólise, meia-vida a 25°C	46,5 d a pH 5 48,1 h a pH 7 43,8 min a pH 9
Características de dissociação	Não mensurável devido à hidrólise rápida na solução alcalina. Não protonado em

condições ácidas. O produto da hidrólise do BND (NC7312) tem pKa = 8,8 a 20 °C
--

Fonte: adaptado de (DUAVÍ et al., 2015; REPORT, 2011; WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2003)

No entanto, pelo tempo de meia vida relativamente curto acarreta dificuldade das análises quantitativas do BND, seja pela hidrólise que diminui a seletividade ou pela diminuição da sensibilidade do método. Como as etapas de preparo de amostra para os métodos consolidados demandam muito tempo, surge a necessidade de técnicas de análises mais rápidas que possam dar suporte para a detecção do BND.

## 1.2 Determinação analítica de bendiocarbe

Atualmente não foi encontrada metodologia específica para a detecção do BND definida pela ANVISA nos seus meios de comunicação, já que esse é o órgão regulador dos pesticidas no Brasil. Já para a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (do inglês: FAO) e para a Organização Mundial de Saúde (do inglês: WHO) a técnica padrão utilizada é a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês HPLC) usando detecção Ultravioleta com comprimento de onda 254 nm e padronização interna com propiofenona (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2003).

Entretanto, outras técnicas são utilizadas alternativamente em trabalhos analíticos, como a cromatografia líquida, fotodegradação com detecção por cromatografia gasosa, cromatografia líquida com extração em fase sólida, dentre outras. Essas técnicas apresentaram limites de detecção na faixa de  $0,0015 \mu\text{g mL}^{-1}$  a  $200 \mu\text{g mL}^{-1}$  (ALVAREZ-RODRÍGUEZ et al., 1997; BARR et al., 2002; COLY; AARON, 1994; HOSSAIN et al., 2009; KHODADOUST; GHAEDI; HADJMOHAMMADI, 2013; LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006; MURUGAVERL; GHARAIBEH; VOORHEES, 1993; NO et al., 2007; PACIONI; VEGLIA, 2007; PÉREZ-RUIZ; MARTÍNEZ-LOZANO; GARCÍA, 2007). Essas técnicas apresentam um grau de complexidade relevante, com etapas de separação e custos relativamente altos. Além disso, fazem uso de solventes orgânicos tóxicos, que as desviam dos princípios da química verde (WANG et al., 2014; YANG et al., 2015) e não podem abranger métodos como análise em campo.

O BND, assim como outros pesticidas usados em zona urbana como domissanitários, foram estudados por Dauví e colaboradores (2015) em amostras de água dos rios Cocó e Ceará

na área da cidade de Fortaleza, utilizando cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa. Nesse trabalho não foi possível detectar Bendiocarbe nas amostras de água dos rios atribuindo esse fato ao curto tempo de degradação, o que reforça novamente a necessidade de uma técnica mais ágil.

Para o BND, não foi encontrado relatos do uso da técnica de Voltamétrica de Onda Quadrada (VOQ), usando como detector o eletrodo de Carbono Vítreo (CV) modificado com nanotubos de carbono e nafion, com fim de quantificação. A pesquisa mais aproximada ao proposto nesse trabalho foi a realizada por Guiberteau e colaboradores (2001) sobre degradação e detecção dos produtos da hidrólise usando o eletrodo CV e as técnicas de voltametria de pulso diferencial e VOQ.

### 1.3 Técnicas eletroanalíticas

Tendo em vista as qualidades das técnicas eletroquímicas para o desenvolvimento de metodologias analíticas, tais como agilidade, sensibilidade, precisão, custo relativamente mais baixo e baixos limites de detecção (LD) (BOZAL-PALABIYIK et al., 2013; ENGIN et al., 2015; WANG et al., 2014), torna-se interessante a quantificação eletroanalítica do BND.

As técnicas mais utilizadas em metodologias eletroanalíticas, recentemente, são Voltametria Cíclica (VC) e VOQ, sendo esta última a mais apropriada em função de sua elevada sensibilidade e pelos baixos valores de LD que podem atingir entre  $1,0 \times 10^{-8}$  e  $1,0 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>, dependendo das características do sistema em estudo (CABRAL et al., 2003; CARTER; OSTERYOUNG, 2006; ENGIN et al., 2015; GALLI et al., 2006). A VC é constantemente utilizada para obtenção de informações sobre o comportamento das espécies na superfície do eletrodo (FREIRE, 2015).

Apesar da técnica de VOQ ser relativamente sensível e seletiva mesmo com poucos tratamentos na amostra, ela está diretamente ligada a configuração do sistema eletroquímico e dos eletrodos utilizados. Atualmente, o sistema mais comum na eletroanalítica é a configuração de três eletrodos e os materiais mais empregados são eletrodos carbonáceos. Dentre tais, o eletrodos de CV apresenta grande aplicabilidade eletroquímica pelas suas características únicas como amplo intervalo de potencial, boa reprodutibilidade, inerte na maioria dos solventes, boa interação de troca de cargas, entre outras (CANALES; GIDI; RAMÍREZ, 2015; FREIRE, 2015).

Ainda atrelada a melhoria do sinal eletroanalítico da resposta do eletrodo, tem-se tornado corriqueiro o uso de modificações na superfície dos eletrodos, tornando essas respostas

cada vez mais sensíveis. O uso de nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados (NTCPMF) como modificação da superfície do eletrodo de CV apresenta melhoria considerável da resposta por possuir grande variedade de grupos funcionais modificadores, o que tende a melhorar a interação com o analito. Além de suas excelentes características físicas e químicas, como elevada área superficial, elevadas estabilidade térmica e química, diminuição do sobrepotencial, dentre outras (JANEGITZ, 2012; OLIVEIRA et al., 2013; YANG et al., 2015). A funcionalização dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) em meio ácido confere ao NTCPM grupos carboxílicos, aminas, hidroxilas, ácidos carboxílicos, dependendo do tempo do processo de funcionalização, sendo que em tempos mais longos, a presença de grupos carboxílicos é predominante (JANEGITZ, 2012; MORALES-TORRES et al., 2014; SALEH, 2011; WANG et al., 2014, 2009).

De acordo com o exposto sobre a periculosidade do uso do BND por períodos extensos, sua toxicidade e da forma de inibição da acetilcolinesterase fazendo acumular colina no sistema nervoso, o objetivo desse trabalho é desenvolver metodologia eletroanalítica por meio da VOQ utilizando como sensor o eletrodo de CV modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados para detecção e para quantificação de BND em amostras de águas naturais provenientes de açudes localizados no Ceará.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo desta dissertação é a proposição de metodologia eletroanalítica empregando eletrodo de CV modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados para detecção e para quantificação de BND em amostras de águas naturais provenientes do canal Pacoti Riação localizados no Ceará.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Avaliar a influência da modificação do eletrodo de carbono vítreo por nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados por 12h na resposta eletroquímica do BND;
- Caracterizar a superfície modificada do eletrodo de carbono vítreo utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE);
- Otimização dos parâmetros experimentais para maior incremento na resposta eletroquímica do BND;
- Estabelecer rotinas eletroanalíticas para detecção e quantificação de BND utilizando a superfície do eletrodo de carbono vítreo modificado;
- Aplicação do método proposto em amostras de água natural do canal Pacoti Riação.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Compostos químicos

Todos os compostos químicos usados para desenvolvimento dos experimentos estão dispostos na Tabela 2.

**Tabela 2** – Tabela de compostos químicos usados

Reagente	Fórmula química	Procedência	Pureza
Ácido acético glacial	CH <sub>3</sub> COOH	Vetec	99,7%
Ácido bórico	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Vetec	99,5%
Ácido cítrico	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	Vetec	99,5%
Ácido clorídrico	HCl	Vetec	37%
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	Vetec	65,0%
Ácido fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Vetec	85,0%
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Vetec	95,0%
Bendiocarbe	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	99,4%
Hexacianoferrato (II) de potássio	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Vetec	98,5%
Hexacianoferrato (III) de potássio	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Vetec	99,0%
Cloreto de potássio	KCl	Vetec	99,0%
Dihidrogenofosfato de sódio	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Vetec	99,0%
Dimetilformamida	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ON	Vetec	99,8%
Etanol Absoluto	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Vetec	99,9%
Hidrogenofosfato de sódio	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Vetec	98,0%
Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec	98,0%
Nanotubos de carbono de paredes múltiplas	C	Sigma-Aldrich	95,0%

Fonte: Elaborado pelo autor.

## 3.2 Preparação do eletrodo de trabalho

### 3.2.1 Preparação da suspensão NTCPMF12h-Naf (0,5%)

A funcionalização dos NTCPM em meio ácido foi realizada misturando-se 1,0 g de NTCPM e 500 mL de uma solução 1:3 de  $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ , durante doze horas. Em seguida, a mistura foi filtrada através de uma membrana de filtro de náilon de 0,45  $\mu\text{m}$  Millipore. Os NTCPM resultantes foram continuamente lavados com água destilada até pH neutro do filtrado e, então, secando-o a 120 °C por doze horas (MORAES et al., 2009; MORALES-TORRES et al., 2014).

Para a preparação da suspensão modificadora foi pesada a massa de NTCPMF12h necessária para preparar uma suspensão 1 mg mL<sup>-1</sup> em dimetilformamida (DMF), sendo que a adição de 950  $\mu\text{L}$  de DMF e 50  $\mu\text{L}$  de Nafion® 10% v/v, resultou em uma diluição do Nafion® para 0,5%, obtendo-se, portanto, a modificação NTCPMF12h-Naf (0,5%). Esta foi sonicado em ultrassom por 10 min para homogeneização.

### 3.2.2 Modificação do eletrodo de CV

Para a limpeza do eletrodo de CV foi utilizada pasta de diamante com granulometria 3,0  $\mu\text{m}$  e pano para polimento (Arotec), sendo efetuado o polimento por 3 min e, em seguida, agitação em ultrassom com o eletrodo imerso em etanol e posteriormente em água por 3 min em cada. A suspensão modificadora NTCPMF12h-Naf (0,5%) foi sonicado por 5 min em ultrassom, sempre antes da modificação do eletrodo, para homogeneização. Em seguida, utilizando a microsseringa (Hamilton) foi gotejado 1,5  $\mu\text{L}$  dessa suspensão na superfície do eletrodo e seco em estufa a temperatura de 85 °C  $\pm$  3 °C por 15 min.

## 3.3 Soluções

### 3.3.1 Solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em meio de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>

Pesou-se a quantidade suficiente para o preparo de solução equimolar de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  e  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , na concentração de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

### **3.3.2 Solução tampão fosfato**

A solução tampão fosfato foi preparada pela mistura das soluções  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ) e  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ) até atingir pH de interesse, este verificado utilizando pHmetro. A faixa tamponante de trabalho seguiu a orientação de Morita e Assumpção (2007).

### **3.3.3 Solução tampão Britton-Robinson**

A solução tampão Britton-Robinson (BR) foi preparada pela mistura das soluções de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , todas na concentração de 0,04 mol  $\text{L}^{-1}$ . O pH foi ajustado com solução de  $\text{NaOH}$  2 mol  $\text{L}^{-1}$  e verificado com pHmetro (BRITTON; ROBINSON, 1931).

### **3.3.4 Solução tampão Sørensen**

A solução tampão Sørensen foi preparada pela mistura das soluções  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ) e  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ) e o pH de interesse verificado com pHmetro (MORITA; ASSUMPÇÃO, 2007).

### **3.3.5 Solução estoque de bendiocarbe**

Para a preparação da solução estoque de bendiocarbe foi calculada e pesada a massa necessária para obter concentração equivalente a  $1,0 \times 10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$  para um volume de 5 mL e solubilizado em etanol. Esta solução foi armazenada em refrigeração a 4 °C e ao abrigo de luz. A solução foi usada no mesmo dia.

### **3.3.6 Solução de águas naturais para recuperação**

A coleta de águas naturais do canal Pacoti Riachão, localizado no Estado do Ceará, foi feita em parceria com o laboratório de química analítica, sobre supervisão da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Helena Becker, assim como a caracterização físico-química da amostra de água. A profundidade máxima do canal é de 6 m, a profundidade de coleta foi de 0,30 m e a transparência tem visibilidade máxima de 0,80 m.

O eletrólito para recuperação foi preparado usando como solvente a própria água do canal filtrada através de uma membrana de filtro de náilon de 0,45  $\mu\text{m}$  Millipore. As massas

dos reagentes  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) para a preparação do tampão Sörensen nas respectivas concentrações foram pesadas e, em seguida, aferiu-se o pH 7,0, verificando-o com pHmetro.

### 3.4 Instrumentação

Os experimentos voltamétricos foram realizados utilizando célula convencional de três eletrodos. Nesta foi conectada um potenciostato, modelo PGSTAT 128N (Metrohm-Eco Chemie, Holanda), controlado por computador via programa NOVA versão 1.11. Os experimentos de EIE foram realizados em potenciostato, modelo PGSTAT 101 (Metrohm-Eco Chemie, Holanda), controlado por computador via programa NOVA versão 1.11.

Utilizou-se carbono vítreo (CV) (BASi, diâmetro 3 mm) como eletrodo de trabalho, placa de platina (99,5 %, Heraeus Vectra do Brasil) como eletrodo auxiliar e eletrodo de  $\text{Ag/AgCl/Cl}^-$  em meio de KCl saturado como eletrodo de referência.

As microscopias do eletrodo de trabalho modificado foram obtidas utilizando microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV- FEG) modelo Quanta 450 (FEI, Holanda).

Banho ultrassom modelo 03350 (QUIMIS<sup>®</sup>) foi usado para sonicação na limpeza do eletrodo e homogeneização da suspensão modificadora. Balança analítica modelo TB-215D (Denver Instrument) com precisão analítica de  $\pm 0,01 \text{ mg}$  foi utilizada para realizar as pesagens dos reagentes. No preparo das soluções tampões, o ajuste de pH foi realizado com pHmetro modelo B474 (Micronal). Água purificada em sistema Milli-Q (Millipore, Inc.), apresentando resistividade  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$  foi usada no preparo de todas as soluções e lavagens das vidrarias. Pipeta automática (Kacil, modelo ASD) foi utilizada para adicionar alíquotas de soluções à célula eletroquímica. Para agitação das soluções antes dos experimentos voltamétricos afim de uniformizá-la e para a limpeza do eletrodo foi utilizado agitador magnético modelo AM-10 (Biomixer).

Tanto os experimentos de MEV-FEG como HPLC/UV 254 nm foram realizados na central analítica.

### 3.5 Metodologia

#### 3.5.1 Voltametria cíclica

Em estudos de VC utilizou-se 10 mL da solução equimolar de ferricianeto/ferrocianeto de potássio  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para avaliar o efeito da modificação. Experimentos de VC foram empregados para observar o comportamento eletroquímico do BND a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de potencial de 0,4 a 1,5 V em meio de tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  pH 3,0 onde também foram realizados estudos de adsorção.

#### 3.5.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Nos estudos de EIE utilizou-se 10 mL da solução equimolar de ferricianeto/ferrocianeto de potássio  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte, frequências de 10 kHz a 6 mHz, amplitude de 10 mV e aplicando potencial de meia onda ( $E_{1/2}$ ).

#### 3.5.3 Voltametria de onda quadrada

Os experimentos para otimização do pH e do eletrólito de suporte foram realizados em triplicata utilizando os parâmetros teóricos da VOQ que são frequência de aplicação dos pulsos de potencial ( $f = 100 \text{ s}^{-1}$ ); amplitude dos pulsos de potencial ( $a = 50 \text{ mV}$ ) e incremento de aplicação dos pulsos de potencial ( $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ ) (V. MIRČESKI, Š. KOMORSKY-LOVRIĆ, 2007) em 10 mL de tampão BR no intervalo de pH entre 3,0 e 8,0 na presença de BND  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Após verificar que o pH 7,0 foi o de melhor resposta de sinal eletroquímico, sendo o otimizado, os tampões Sörensen e fosfato em pH 7,0 foram avaliados como eletrólitos de suporte. Em seguida, toda a faixa tamponante (pH 5,3 a 8,0) do tampão Sörensen foi investigada (MORITA; ASSUMPÇÃO, 2007).

Após esta etapa, procedeu-se à otimização dos parâmetros da VOQ, tendo como objetivo estabelecer condições experimentais com maiores sensibilidades. A otimização destes parâmetros foi realizada em tampão Sörensen pH 7,0 na presença de BND  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , avaliando a intensidade da corrente de pico ( $I_p$ ) e o perfil voltamétrico obtido em função da variação de cada parâmetro separadamente, ou seja, foram variados os valores de  $f$  de 10 a 150  $\text{s}^{-1}$  mantendo os valores de  $a$  e de  $\Delta E_s$  constantes, sendo estes respectivamente iguais a 50 mV e 2 mV. Em seguida, foram variados os valores de  $a$  de 10 a 80 mV, mantendo os valores de  $f$

=  $100 \text{ s}^{-1}$  e  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ . Na otimização de  $\Delta E_s$ , foram realizadas as medidas de 1 a 5 mV, com  $f = 100 \text{ s}^{-1}$  e  $a = 50 \text{ mV}$ .

Após a obtenção das condições otimizadas, curvas analíticas no eletrólito de suporte foram construídas pelo método de adição de padrão. Foram realizados ensaios de repetibilidade e de reprodutibilidade que correspondem ao desvio padrão relativo dos sinais de  $I_p$  de um mesmo eletrodo e de sinais de  $I_p$  em eletrodos diferentes, respectivamente. Da curva de calibração foi estabelecido a região de linearidade entre a relação de concentração de BND e  $I_p$ , de onde foram calculados os valores dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) de acordo com a IUPAC seguindo as relações matemáticas nas equações (1) e (2), respectivamente (MILLER; MILLER, 2010; MOCAK et al., 1997).

$$LD = \frac{3 \times S_b}{s} \quad (1)$$

$$LQ = \frac{10 \times S_b}{s} \quad (2)$$

em que  $S_b$  é o desvio padrão de dez brancos no potencial de pico ( $E_p$ ) de oxidação do BND e  $s$  é a inclinação da curva analítica.

Considera-se LD como o limite mínimo em que se pode dizer que existe um determinado analito, porém, não se pode dizer o quanto, ou seja, não é quantificado. Já o LQ é o limite mínimo em que se pode mensurar quanto de determinado analito está presente numa matriz analítica (AOAC INTERNATIONAL, 2016; GONZÁLEZ; HERRADOR, 2007).

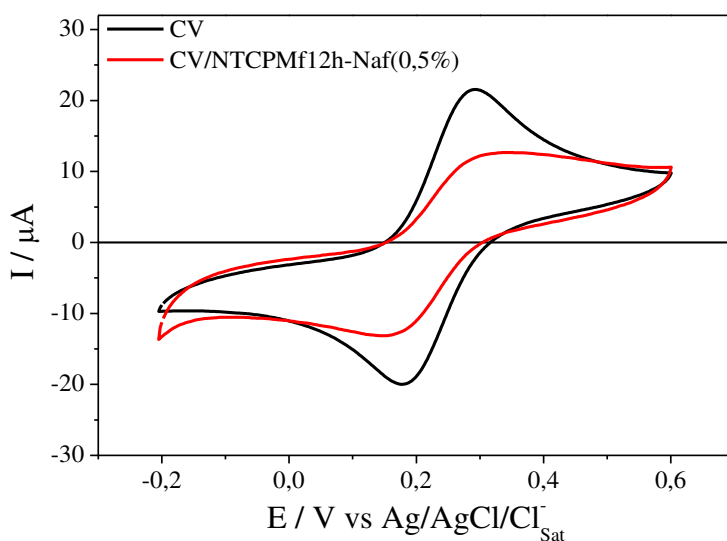
Os experimentos de recuperação em águas naturais foram realizados empregando a equação da curva analítica de calibração em três níveis de concentração, sendo  $2,99 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1,18 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $2,06 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  abrangendo toda a faixa linear da curva analítica.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização do eletrodo modificado

Experimentos de VC foram utilizados na avaliação do comportamento eletroquímico de superfícies pela sua simplicidade. Estudos acerca do eletrodo de CV e da modificação foram realizados utilizando o par redox  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$  ambos a  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , com velocidade de varredura ( $v$ ) de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  e os valores de  $I_p$  do eletrodo CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) foram menores que os do eletrodo de CV não modificado, como pode ser observado na Figura 8. No entanto comprova que a superfície do eletrodo foi modificada já que houve alteração no voltamograma.

**Figura 5** – Voltamogramas cíclicos (quinto ciclo) a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  dos eletrodos de carbono vítreo (CV) e de CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) em solução equimolar de  $K_4[Fe(CN)_6]$  e  $K_3[Fe(CN)_6]$   $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$



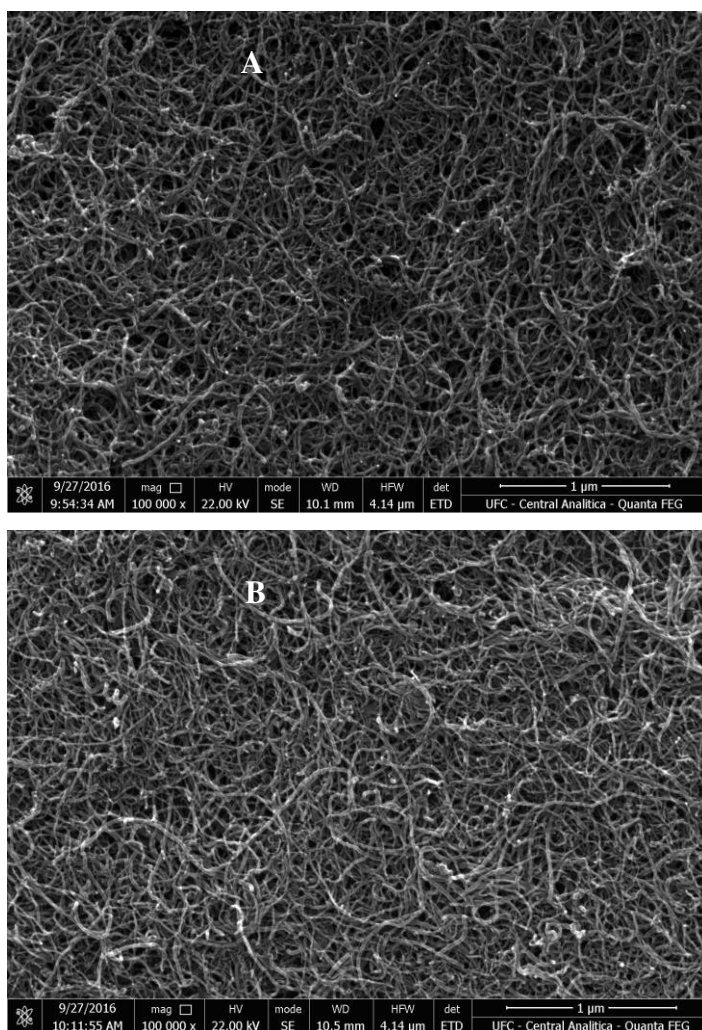
Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma possível explicação para a diminuição da corrente para os experimentos de VC da Figura 8 é que o Náfion<sup>®</sup> é um polímero cuja carga líquida é negativa, e sua estrutura química causa esse efeito, repelindo os ânions  $[Fe(CN)_6]^{-3}/[Fe(CN)_6]^{-4}$  (ALMEIDA, 1996). Logo, para a VC do eletrodo CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) era esperado a diminuição de  $I_p$  pelo fato destas interações.



As imagens de MEV-FEG na Figura 9 em ampliações de 100.000 vezes demonstram que nanotubos de carbono tendem a aumentar a área superficial no CV (JANEGITZ, 2012; OLIVEIRA et al., 2013; YANG et al., 2015). O Nafion<sup>®</sup> foi utilizado como imobilizador dos NTCPMF12h, promovendo maior consistência à suspensão quanto a formação da gota sobre a superfície de CV.

**Figura 6** – Imagens de MEV-FEG com ampliação de 100.000 vezes da superfície do eletrodo A) CV/NTCPMF12h e B) CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%)

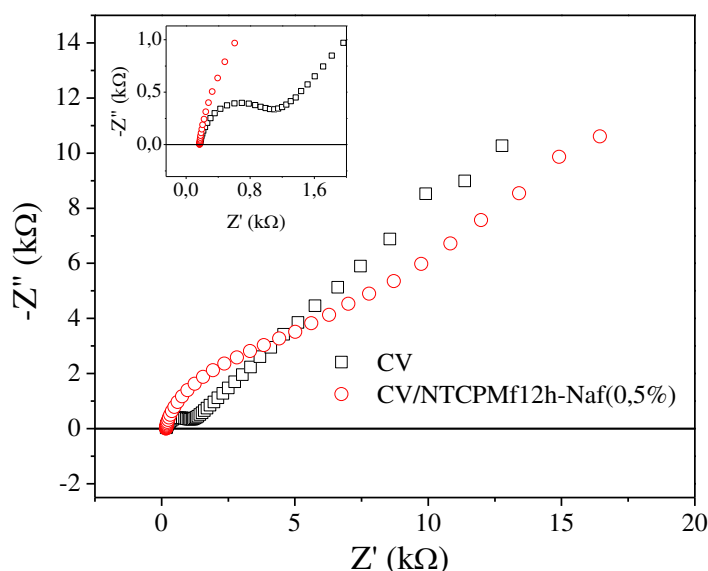


Fonte: Elaborado pelo autor.

Depois de confirmado a modificação na superfície do CV com as imagens de MEV-FEG foram realizados experimentos de EIE com o intuito de avaliar a resistência de transferência de carga ( $R_t$ ) da superfície do eletrodo e da modificação utilizando solução equimolar de ferricianeto/ferrocianeto de potássio  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Assim como na VC da Figura 8, o eletrodo de CV apresentou menor  $R_t$  que o eletrodo

CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) como pode ser notada na ampliação da Figura 10, possivelmente causada pelas interações repulsivas das cargas negativas e das ligações  $\pi$ - $\pi$  da modificação NTCPMF12h-Naf (0,5%) com o par redox aniônico  $K_3[Fe(CN)_6]$  e  $K_4[Fe(CN)_6]$ , corroborando o que foi percebido pela VC. Além disso a EIE nos fornecem dados possibilitando a construção de um circuito equivalente que pode ser visto na Figura 11.

**Figura 7** – Diagramas de Nyquist obtidos da EIE em solução equimolar de ferricianeto/ferricianeto de potássio  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  sobre os eletrodos de CV e CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) com frequência de 10 kHz a 6 mHz e amplitude de 10 mV e  $E_{1/2}$  0,22 V. **Inserção:** Ampliação do arco inicial da EIE



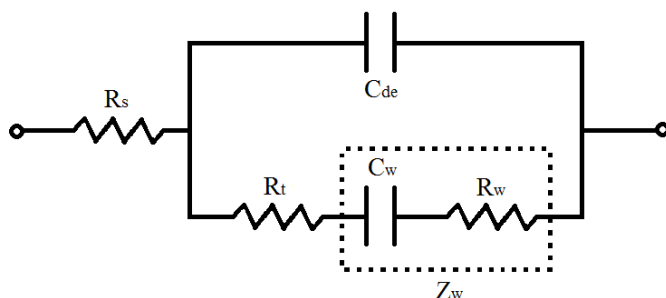
Fonte: Elaborado pelo autor.

A  $R_t$  do CV foi  $1,00 \text{ k}\Omega$  frente a  $5,95 \text{ k}\Omega$  para o eletrodo CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) e a Resistência da Solução ( $R_s$ ) se manteve praticamente constante sendo  $169,41 \Omega$  e  $164,07 \Omega$ , respectivamente aos eletrodos CV e CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%). A Capacitância da dupla camada ( $C_{de}$ ) foi  $1,163 \mu\text{F}$  para o CV e  $66,192 \mu\text{F}$  para o CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%). Esse grande aumento da  $C_{de}$  para o eletrodo CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) pode ser associado a grande porosidade conferida pelos NTCPMF12h à superfície de troca de carga (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008).

Com os dados obtidos da EIE e de acordo com o perfil do diagrama de Nyquist da Figura 10, indicando que o perfil apresenta um arco onde pode ser percebido a  $R_t$  e em seguida uma reta com ângulo aproximadamente de  $45^\circ$  em relação ao eixo  $Z'$ , característico de processos que ocorrem sob controle parcial ou total de transporte de massa por difusão. O componente no

circuito que representa a reta de  $45^\circ$  é conhecido como *Impedância de Warburg* ( $Z_w$ ) (BARD; FAULKNER, 2001; WOLYNEC, 2003).

**Figura 8** – Circuito equivalente utilizado para determinação de parâmetros eletroquímicos relativos aos eletrodos estudados

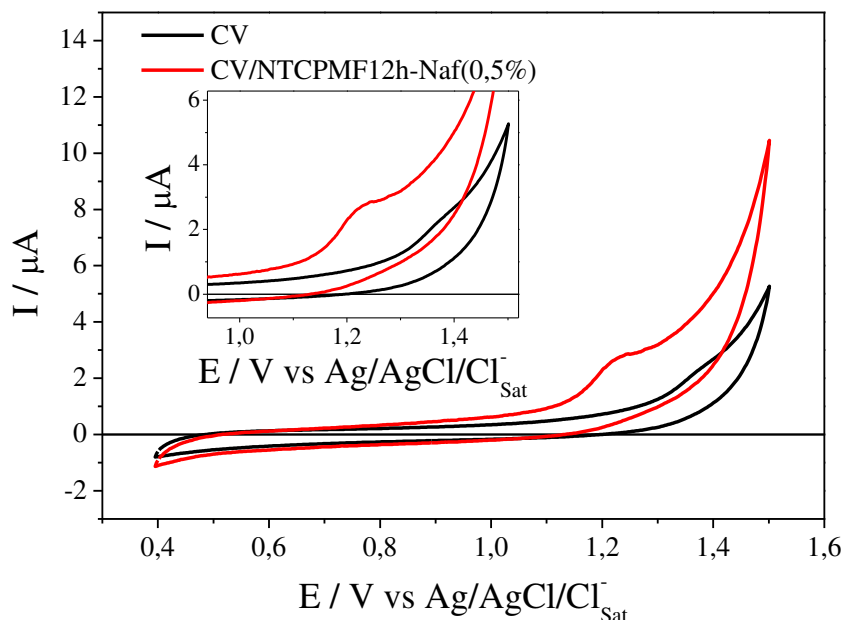


Fonte: Adaptado de (BARD; FAULKNER, 2001; WOLYNEC, 2003).

O circuito equivalente da Figura 11 são compostos por Resistência da Solução ( $R_s$ ) que é a resistência da própria solução ao transporte de massa até a superfície do eletrodo onde ocorre a reação, a  $R_t$  que é a troca em si da carga com a espécie eletroativa,  $C_{de}$  é a capacitância da dupla camada elétrica que é a energia desprendida para acomodar as espécies na superfície do eletrodo.  $C_w$ ,  $R_w$  são a capacitância e a resistência Warburg e esses dois formam a *Impedância de Warburg* ( $Z_w$ ) como pode ser observado na Figura 11.

Em seguida a EIE foram realizados experimentos de VC com  $v$  a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  de 0,4 a 1,5 V. O perfil do voltamograma cíclico do CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) na presença de BND  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em meio de tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  pH 3,0 apresentou maior  $I_p$  frente ao eletrodo CV, como pode ser visto na Figura 12. Com isso, o incremento de  $I_p$  corrobora o intuito da modificação do eletrodo.

**Figura 9** – Voltamogramas cíclicos (terceiro ciclo) a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  dos eletrodos de CV e de CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) em BND  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e Tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  pH 3,0. **Inserção:** Ampliação do pico de oxidação do BND



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além disso na Figura 12 é observado que o incremento de  $I_p$  da VC proporcionada ao eletrodo de CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) de  $0,440 \mu\text{A}$  frente ao eletrodo CV de  $0,028 \mu\text{A}$  na presença do BND  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  usando como eletrólito o Tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  pH 3,0, são referentes aos valores de potencial do pico ( $E_p$ ) de  $1,22 \text{ V}$  do CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) e de  $1,37 \text{ V}$  do CV. O deslocamento do  $E_p$  sugere maior interação do BND com a modificação, ou seja, a modificação catalisa a oxidação do BND, como pode ser observado melhor na inserção da Figura 12 e confirmado pela diminuição do  $E_p$ .

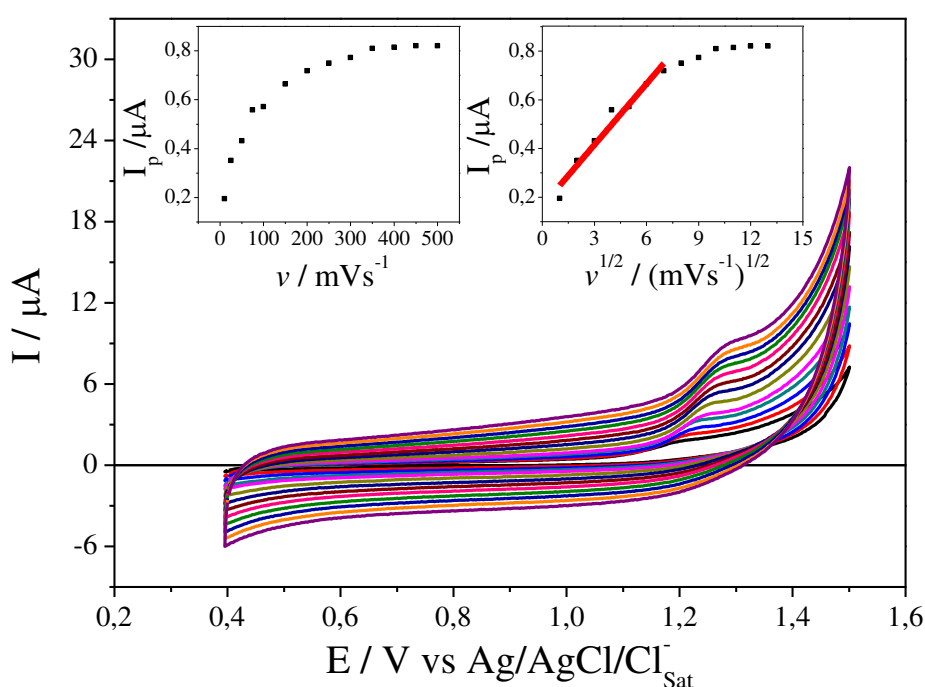
Ainda sobre a Figura 12, é observado que a VC não apresenta processo de redução. Este fenômeno é característico de processos irreversíveis (GOSSER JR., 1993).

Para avaliar o tipo de controle da reação de oxidação, variou-se a  $v$  de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  até  $500 \text{ mVs}^{-1}$ . O estudo da relação de  $I_p$  pela  $v$  e da sua raiz quadrada ( $v^{1/2}$ ) na presença de BND  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) em meio de tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  pH 3,0, como exibido na Figura 13, indica que o processo de transferência de carga do BND é controlado por difusão, como estabelecido pela relação linear entre  $I_p$  e  $v^{1/2}$ , segundo a Equação (3), com coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,98 para o intervalo de 10 a  $200 \text{ mVs}^{-1}$  (ENGIN et al., 2015; PACHECO et al., 2013; RAN; CHEN; GU, 2015)

$$I_p = 2,98 \times 10^5 n^{3/2} ACD^{1/2} v^{1/2} \quad (3)$$

em que  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação,  $A$  ( $m^2$ ) a área eletroativa do eletrodo,  $D$  ( $m^2 s^{-1}$ ) o coeficiente de difusão e  $C$  ( $mol L^{-1}$ ) a concentração no seio da solução.

**Figura 10** – VC do eletrodo de CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) em meio de BND  $2,91 \times 10^{-5} mol L^{-1}$  e Tampão BR  $0,04 mol L^{-1}$  pH 3,0. **A)** Relação de  $I_p$  pela velocidade de varredura e **B)** Relação de  $I_p$  pela raiz quadrada da velocidade de varredura a 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500  $mVs^{-1}$



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a caracterização do eletrodo e da investigação dos fenômenos envolvidos no controle do processo de oxidação por meio da VC, foi iniciado a investigação e otimização da influência do pH e da composição do eletrólito de suporte, assim como a otimização dos parâmetros da VOQ na intensidade do sinal de  $I_p$  para o desenvolvimento da metodologia eletroanalítica.

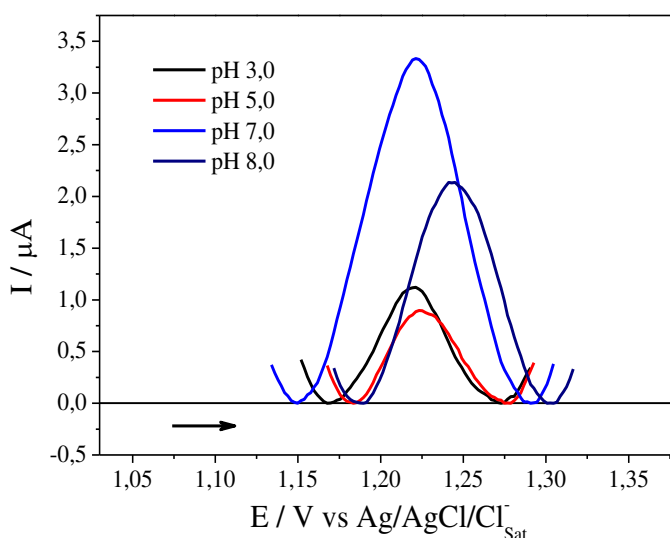
## 4.2 Otimização do pH e da solução eletrólito de suporte por VOQ

A influência do pH e eletrólito de suporte foram avaliados por VOQ usando os parâmetros voltamétricos teóricos estabelecidos pela literatura (V. MIRČESKI, Š. KOMORSKY-LOVRIĆ, 2007).

Um dos fatores importantes nos processos eletroquímicos é o pH do meio onde ocorre as reações, porque a  $I_p$  é influenciada pelo  $pK_a$  da molécula. Para observar a influência desse efeito na molécula de BND, utilizou-se tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  pela sua ampla faixa de pH entre 2,0 e 12,0 (BRITTON; ROBINSON, 1931). Porém, observou-se o máximo de corrente sem a necessidade de uma faixa muito ampla.

Na Figura 14 pode ser observado o comportamento da  $I_p$  em pH ácido, neutro e básico por intermédio da VOQ em tampão BR pH 3,0, 5,0, 7,0 e 8,0 sobre o eletrodo de CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) na presença de BND  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Assim, constatou-se que os maiores valores de  $I_p$  ocorreram em pH neutro. Com isso, o pH 7,0, tido como otimizado, foi escolhido afim de obter maiores valores de correntes.

**Figura 11** – Perfis de VOQ para BND  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) em tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  pH 3,0; 5,0; 7,0 e 9,0 com  $f = 100 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$

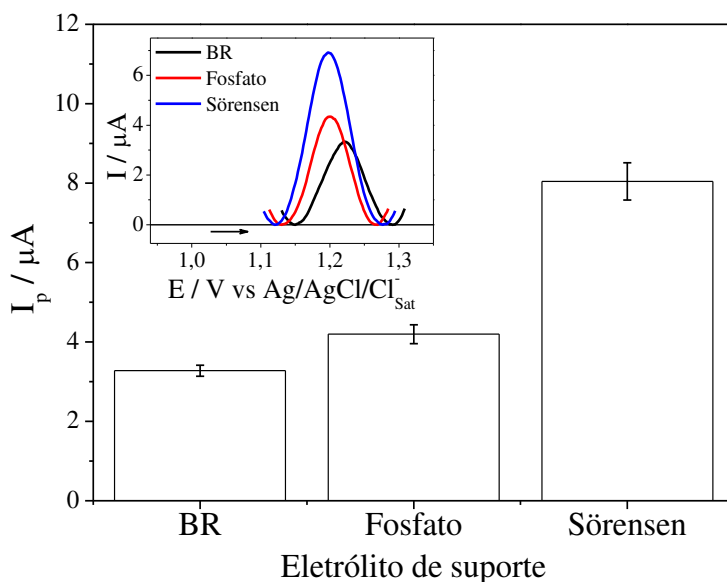


Fonte: Elaborado pelo autor.

Após o pH escolhido, fez-se necessário verificar as diversas composições de eletrólito de suporte que tivessem em sua faixa tamponante o pH 7,0. Os eletrólitos usados nessa

investigação foram os tampões BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ , fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e Sörensen  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (MORITA; ASSUMPCÃO, 2007). Como pode ser notado na Figura 15, para o eletrodo de CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) na presença de BND  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em meio dos tampões já descritos a cima, os maiores valores de  $I_p$  foram proporcionados pelo tampão Sörensen, sendo este estabelecido como otimizado. O perfil da relação entre corrente e potencial está apresentado na inserção da Figura 15.

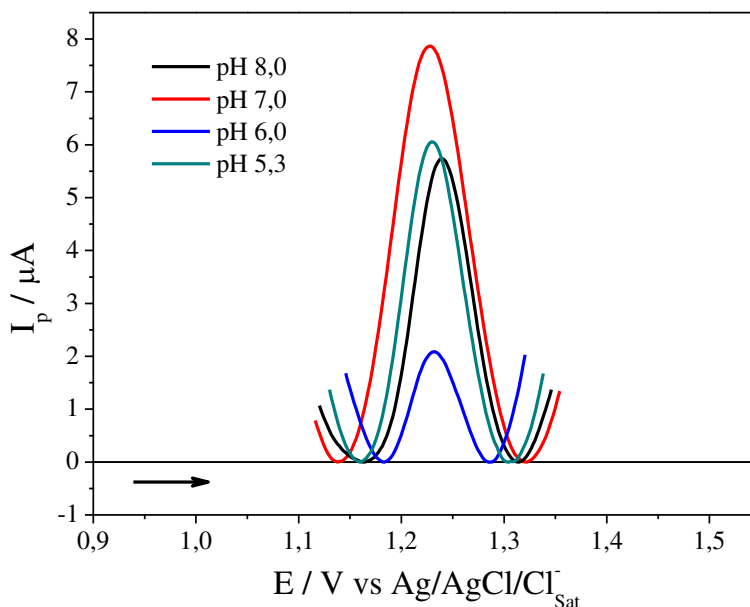
**Figura 12** – Perfis de VOQ para BND  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) em tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ , Fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e Sörensen  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 com  $f = 100 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ . **Inserção:** Sinal de corrente em relação ao potencial do BND obtido da VOQ



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com a mudança de composição do eletrólito de suporte, novamente foi avaliado a faixa de pH do tampão Sörensen com o intuito de confirmar o pH otimizado. No entanto, o pH 7,0 permaneceu sendo aquele que exibiu maiores valores de corrente, como pode ser verificado na Figura 16.

**Figura 13** – Perfis de VOQ para BND  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) em tampão Sörensen  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 5,3, 6,0, 7,0 e 8,0 com  $f = 100 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$



Fonte: Elaborado pelo autor.

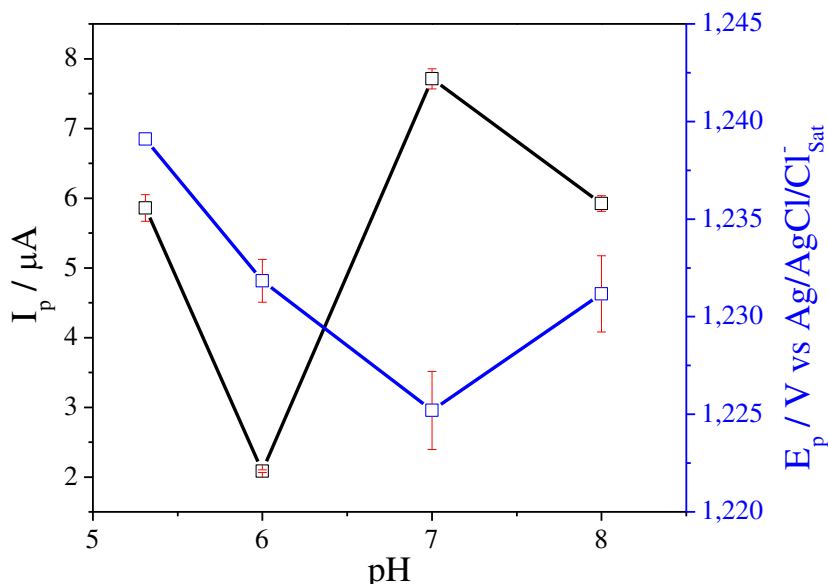
Para a faixa de pH do tampão Sörensen da Figura 16 foi constatado uma pequena região onde apresentou relação linear entre  $E_p$  e pH na faixa de pH de 5,3 a 7,0, como pode ser notado na Figura 17 a baixo. Essa relação é um forte indício da participação de prótons na reação redox, de acordo com equação de Nernst modificada indicada na Equação (4) (BARD; FAULKNER, 2001):

$$E^{\circ'} = E^{\circ} - \frac{2,303mRT}{nF} \text{pH} \quad (4)$$

em que  $E^{\circ'}$  é o potencial formal, que seria o potencial em relação ao eletrólito não padrão, no caso o tampão Sörensen;  $E^{\circ}$  é o potencial padrão;  $n$  é o número de elétrons;  $m$  é o número de prótons e  $R$ ,  $T$  e  $F$  são a constante dos gases, temperatura absoluta e a constante de Faraday, respectivamente. De acordo com a figura abaixo,  $E_p$  é equivalente ao  $E^{\circ'}$ .



**Figura 14** – Relação entre  $I_p$ ,  $E_p$  e pH para BND  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) em tampão Sörensen  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 5,3; 6,0, 7,0 e 8,0 com  $f = 100 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na substituição das constantes  $R$  e  $F$  e a temperatura ambiente de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $T = 298 \text{ K}$ ) a simplificação da Equação (4) retornamos ao valor de inclinação de  $-0,0592 \text{ pH}$ . No caso da inclinação da relação linear entre pH e  $E_p$  na faixa de pH 5,3 e 7,0, demonstrada na Figura 17, foi obtido inclinação de  $-0,0081 \text{ pH}$ . O que diagnóstica diferente  $n$  e  $m$  no mecanismo de oxidação.

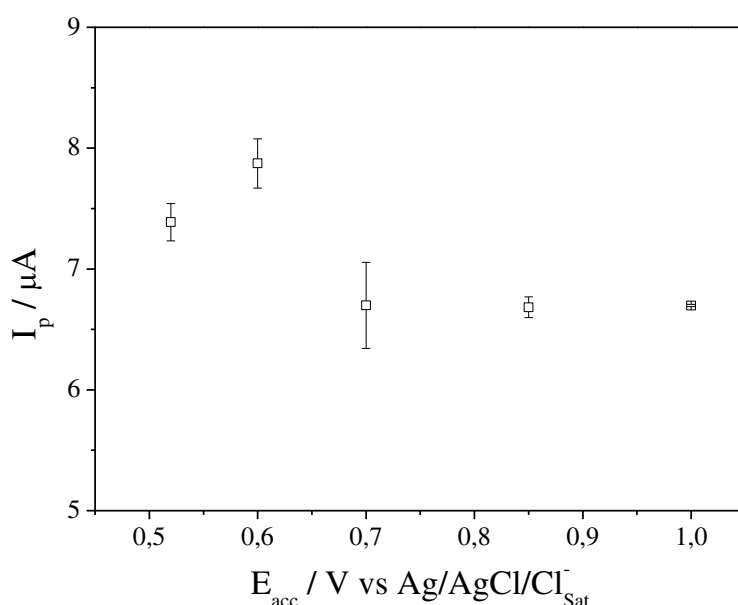
Com todos os resultados que foram obtidos com os estudos de VC e VOQ diagnosticando que a oxidação do BND ocorre por controle difusional na superfície do eletrodo CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%), surgiu a necessidade de estudos acerca de potenciais de acumulação e de tempos de acumulação no qual ocorra máximo de  $I_p$  para a resposta eletroanalítica do BND, aperfeiçoando o eletrodo CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%). Outra informação obtida a partir da otimização do pH sugere, a participação de prótons na oxidação do BND, no entanto, o número de elétrons e prótons não são iguais.

### 4.3 Otimização do potencial e tempo de acumulação

Como mencionado anteriormente, processos em que a etapa lenta da cinética é a difusão podem dificultar a chegada das espécies eletroativas na superfície do eletrodo e,

consequentemente, a transferência de carga acaba sendo dificultada (SCHOLZ, 2010; V. MIRČESKI, Š. KOMORSKY-LOVRIĆ, 2007). Meios que podem diminuir essa interferência da difusão seria a aplicação de um potencial próximo ao pico do processo. O intuito é aproximar as moléculas de interesse (analito) ao máximo da superfície do eletrodo. Dessa forma, ao aplicar cargas na superfície do eletrodo, as moléculas do BND, no ato da análise, já estarão adsorvidas e aptas a promover liberação de elétrons. Na Figura 18, mostra a otimização do potencial de acumulação ( $E_{acc}$ ) em um tempo de 60 s.

**Figura 15** – Relação entre  $I_p$  e aplicação de potencial de acumulação ( $E_{acc}$ ) no PCA igual a 0,52 V (valor médio); 0,60; 0,70; 0,85 e 1,00 V por 60 s obtidos da VOQ para BND  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) em tampão Sörensen 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  pH 7,0 com  $f = 100 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$



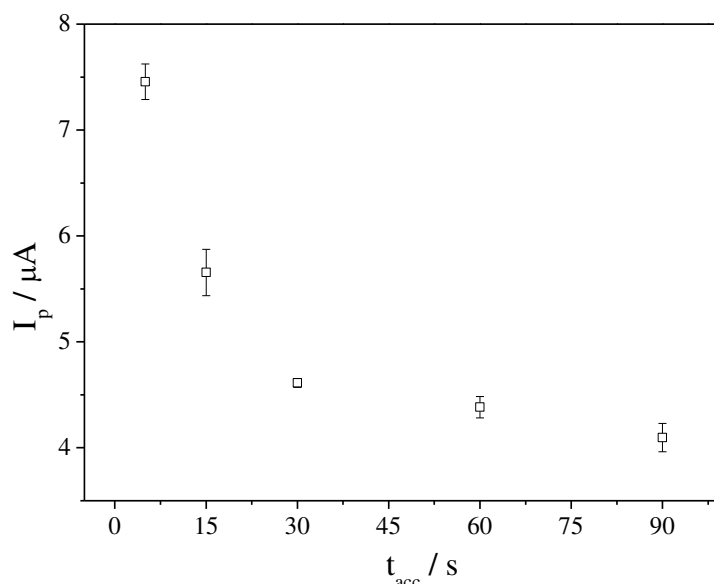
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de  $E_{acc}$  escolhidos vão desde o potencial adquirido pela imersão do eletrodo na solução quando nenhum potencial é aplicado, ou seja, o potencial de circuito aberto (PCA), até o potencial próximo ao correspondente ao pico. Com isso, o perfil esperado é que potenciais muito distante do pico não transportem as moléculas para próximo do eletrodo o suficiente para melhorar a resposta de corrente, assim como potenciais muito próximos do pico acabem por oxidar o BND antes que a leitura de corrente seja realizada pela VOQ. Isso resultando numa diminuição de corrente de resposta. De acordo com o discutido anteriormente, o valor de  $E_{acc}$

que proporcionou maior valor de  $I_p$  foi 0,6 V, sendo esse o considerado otimizado para a metodologia.

Em seguida, com o  $E_{acc}$  otimizado, foi otimizado o tempo que seria necessário aplicar esse potencial até que ocorresse a aproximação máxima das moléculas de BND correspondente a maior  $I_p$  do eletrodo CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%). Esse tempo pode ser chamado de tempo de acumulação ( $t_{acc}$ ) e na Figura 19 dispõe da relação da  $I_p$  com este parâmetro.

**Figura 16** – Relação entre  $I_p$  e tempo de acumulação ( $t_{acc}$ ) a 5, 15, 30, 60 e 90 s aplicando 0,60 V obtido da VOQ para BND  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) em tampão Sörensen  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 com  $f = 100 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com o experimento foi observado que o máximo ocorreu em  $t_{acc}$  5 s, o que além de implementar um ganho de corrente considerável, torna a metodologia eletroanalítica mais ágil, em torno de 20 s para concluir uma análise. Depois de otimizado o eletrólito de suporte Sörensen  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , o pH 7,0 o  $E_{acc}$  0,6 s e o  $t_{acc}$  5 s correspondente a maior intensidade de  $I_p$  para a metodologia proposta, foi necessário a otimização dos parâmetros da VOQ.

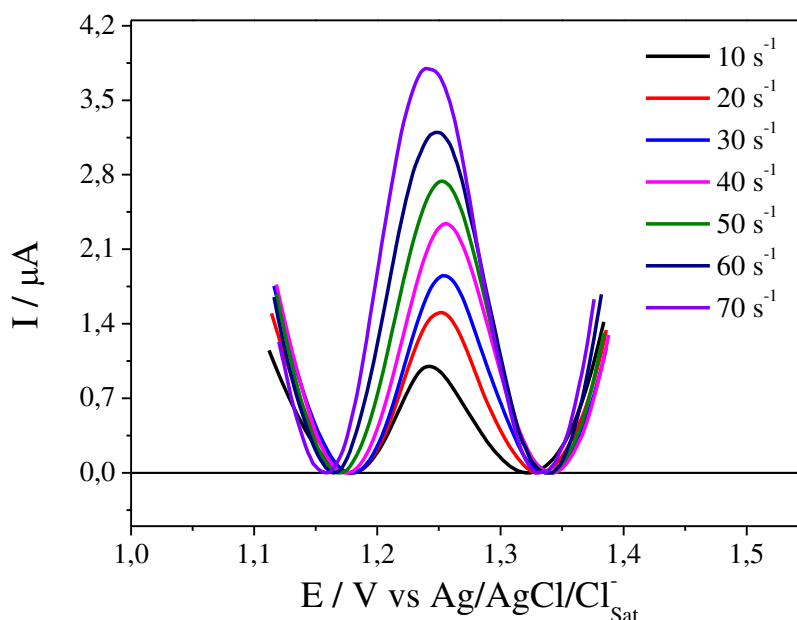
#### 4.4 Otimização dos parâmetros da VOQ

Os parâmetros teóricos estabelecidos para sistemas reversíveis são abrangentes e muitos sistemas respondem bem (SCHOLZ, 2010; V. MIRČESKI, Š. KOMORSKY-LOVRIĆ, 2007).

No entanto, cada sistema eletroquímico pode responder diferentemente de acordo com os parâmetros de  $f$ ,  $a$  e  $\Delta E_s$ , mudando as características, a forma de mecanismo e cinética da reação, reforçando a importância de otimizar os parâmetros teóricos para o BND.

Na Figura 20 estão dispostos os voltamogramas de onda quadrada das  $f$  em região linear, onde pode ser percebido um leve deslocamento de  $E_p$  para o sentido de potenciais mais positivos para  $f$  intermediárias.

**Figura 17** – Perfis de VOQ para BND  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) aplicando  $E_{acc}$  0,60 V e  $t_{acc}$  5 s em meio de tampão Sörensen  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 variando  $f$  com  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na otimização dos parâmetros voltamétricos, os valores de  $f$  variaram de acordo com a Tabela 3, enquanto os demais permaneceram sendo os teóricos,  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ . Após a otimização da  $f$ , o valor considerado como otimizado foi aquele que apresentou valor máximo de  $I_p$  com relação linear entre  $I_p$  e  $f$ , como pode ser visto na Figura 21.

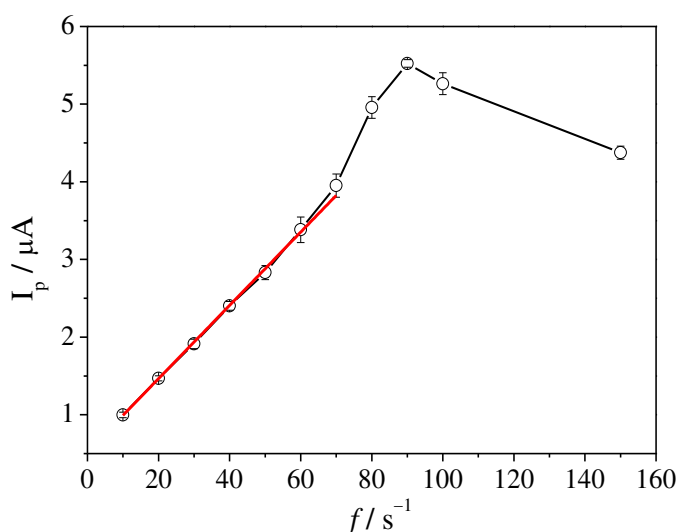
**Tabela 3** – Parâmetros da VOQ, parâmetros teóricos, faixa de variação na otimização e parâmetros otimizados

Parâmetro	Teórico	Faixa de variação	Otimizado
$f / s^{-1}$	100	10 a 150	70
$a / mV$	50	10 a 80	40
$\Delta E_s / mV$	2	1 a 5	2

Fonte: Elaborado pelo autor.

Apesar de ocorrer aumento de  $I_p$  até  $f$  de  $90 s^{-1}$ , a otimização é relacionada a região linear por se tratar de relações matemáticas com o tratamento dos dados em relação aos parâmetros cinéticos que governam a reação de oxidação.

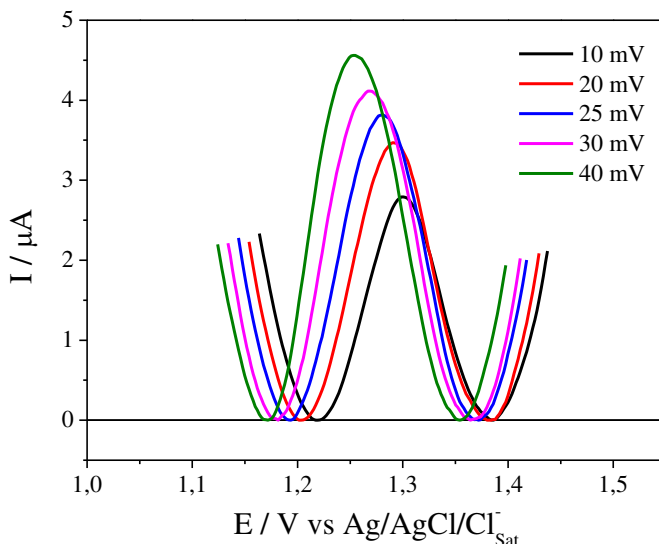
**Figura 18** – Relação entre  $I_p$  e  $f$  (variação de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 e  $150 s^{-1}$ ) para BND  $2,91 \times 10^{-5} mol L^{-1}$  sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) aplicando  $E_{acc}$  0,60 V e  $t_{acc}$  5 s em meio de tampão Sørensen  $0,1 mol L^{-1}$  pH 7,0 com  $a = 50 mV$  e  $\Delta E_s = 2 mV$



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a otimização de  $f$  o valor de  $a$  foi otimizado, e estes influenciam bastante na largura de meia altura do pico ( $\Delta E_{p/2}$ ) que está relacionado a seletividade da técnica. A  $\Delta E_{p/2}$  é correspondente a variação de  $E$  referente ao processo na metade da  $I_p$ . De acordo com a Figura 22 que mostram os voltamogramas de onda quadrada para a região linear da relação de  $I_p$  e  $a$ , no qual com o aumento de  $a$  houve uma diminuição da largura de meia altura.

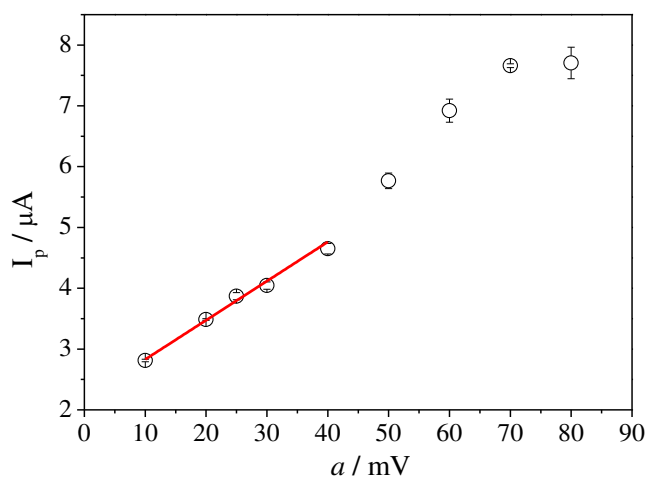
**Figura 19** – Perfis de VOQ para BND  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) aplicando  $E_{\text{acc}} 0,60 \text{ V}$  e  $t_{\text{acc}} 5 \text{ s}$  em meio de tampão Sörensen  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 variando  $a$  com  $f = 100 \text{ s}^{-1}$  e  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$



Fonte: Elaborado pelo autor.

As larguras de meia altura no intervalo linear de  $a$  apresentaram os valores de 93,43, 93,03, 87,25, 81,75 e 76,53 mV para  $a$  de 10, 20, 25, 30 e 40 mV, respectivamente. Confirmando que a otimização da  $a$  confere mais seletividade às análises, além de maior  $I_p$ . A  $a$  otimizada foi o máximo da relação linear entre  $I_p$  e  $a$ , como pode ser percebido na Figura 23.

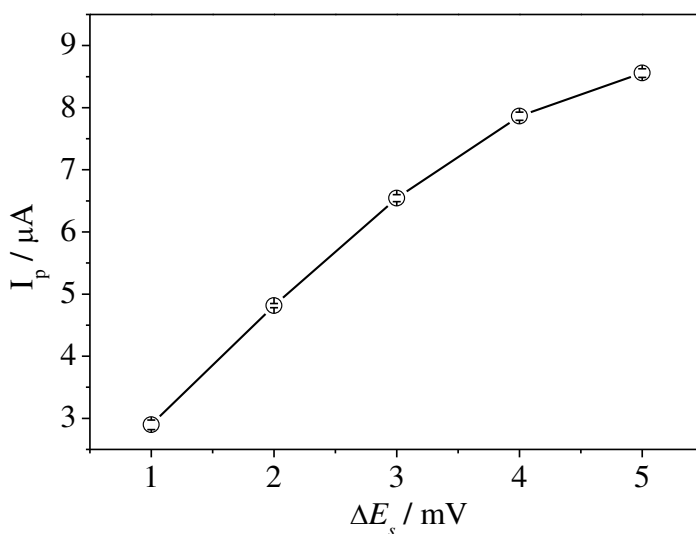
**Figura 20** – Relação entre  $I_p$  e  $a$  (variação de 10, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 mV) para BND  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) aplicando  $E_{\text{acc}} 0,60 \text{ V}$  e  $t_{\text{acc}} 5 \text{ s}$  em meio de tampão Sörensen  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 com  $f = 100 \text{ s}^{-1}$  e  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$



Fonte: Elaborado pelo autor.

Já para a avaliação de  $\Delta E_s$ , considerando  $f = 100 \text{ s}^{-1}$  e  $a = 50 \text{ mV}$ , não foi observado relação linear entre  $I_p$  e  $\Delta E_s$ , como pode ser visto na Figura 24. Dessa forma, o valor teórico foi tomado como o otimizado.

**Figura 21** – Relação entre  $I_p$  e  $\Delta E_s$  (variação de 1, 2, 3, 4 e 5 mV) para BND  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) aplicando  $E_{acc} 0,60 \text{ V}$  e  $t_{acc} 5 \text{ s}$  em meio de tampão Sörensen  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 com  $f = 100 \text{ s}^{-1}$  e  $a = 50 \text{ mV}$



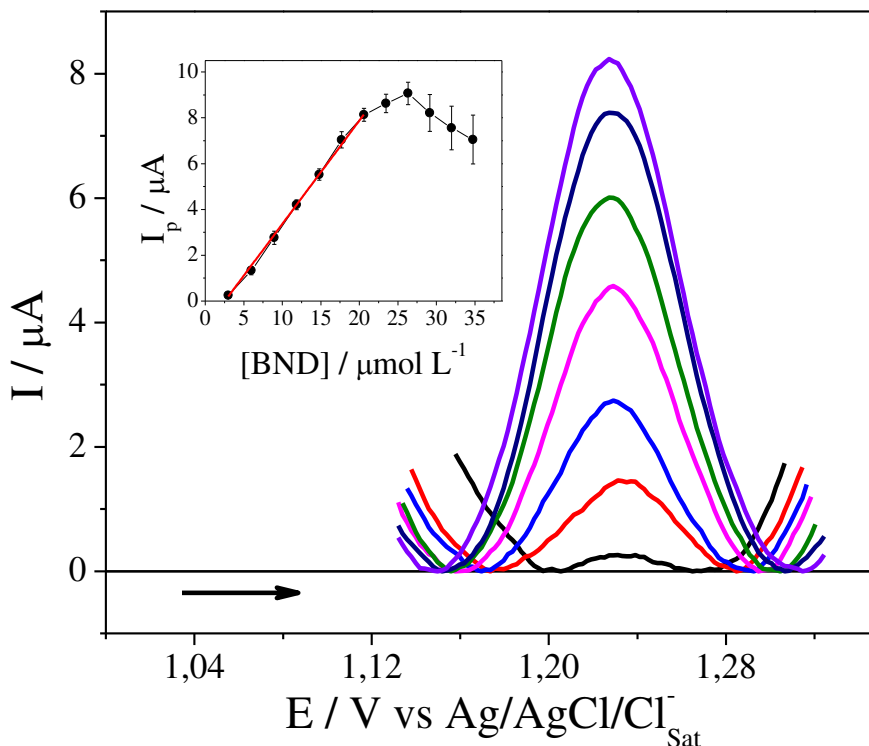
Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a otimização dos parâmetros de VOQ, procedeu-se para a obtenção de curvas analíticas e aplicação da metodologia em amostras de água do canal Pacoti Riachão.

#### 4.5 Construção de curvas analíticas e cálculo das figuras de mérito

Após a otimização do pH, do eletrólito de suporte, dos  $E_{acc}$  e  $t_{acc}$  e dos parâmetros da VOQ foram construídas curvas analíticas pelo método da adição de padrão em meio de tampão Sörensen pH 7,0, cujos voltamogramas de onda quadrada podem ser observados na Figura 25. Na inserção dessa figura está apresentada a curva analítica média, contendo a região de linearidade entre  $I_p$  e concentração de BND.

**Figura 22** – Perfis de VOQ para BND em concentrações variando de  $2,99 \times 10^{-6}$  a  $2,06 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) em tampão Sörensen  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 com  $f = 70 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 40 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{acc}} = 0,6 \text{ V}$  e  $t_{\text{acc}} = 5 \text{ s}$ . **Inserção:** Curva analítica média, contendo a região de linearidade entre  $I_p$  e concentração de BND



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da curva analítica apresentada na Figura 25, foi calculado os valores das figuras de mérito, com os resultados dispostos na segunda coluna da Tabela 4. Foi observado a relação linear entre  $I_p$  e concentração de BND no intervalo de  $2,99 \times 10^{-6}$  a  $2,06 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  com coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) igual a 0,99 e valor de intercepto negativo. Com isso, houve a necessidade de realizar o teste  $t$  para verificar a discrepância do valor real que deveria ser zero.



**Tabela 4** – Parâmetros analisados a partir da curva analítica na determinação de BND sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) em meio de tampão Sörensen 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7,0 com  $f = 70 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 40 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{acc}} = 0,6 \text{ V}$  e  $t_{\text{acc}} = 5 \text{ s}$  por meio da VOQ e por HPLC/UV 254 nm

Parâmetro	VOQ	HPLC/UV 254 nm
Faixa linear / mol L <sup>-1</sup>	$2,99 \times 10^{-6}$ a $2,06 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^{-6}$ a $4,50 \times 10^{-5}$
Equação da Curva	$I_p = - 1,15 \times 10^{-6} + 0,45$ [BND]	$y = - 4,19 \times 10^{-2} + 3,90 \times 10^4$ [BND]
R <sup>2</sup>	0,99	0,99
Intervalo de Confiança do Intercepto (IC <sub>a</sub> )	$\pm 4,10 \times 10^{-7}$	$\pm 2,87 \times 10^{-2}$
Intervalo de Confiança da Inclinação (IC <sub>b</sub> )	$\pm 4,24 \times 10^{-2}$	$\pm 2,88 \times 10^4$
Desvio padrão do intercepto (Sa)	$8,31 \times 10^{-7} \text{ A}$	$2,54 \times 10^{-2}$
Desvio padrão da inclinação (Sb)	$9,92 \times 10^{-3} \text{ A L mol}^{-1}$	-
Limite de detecção (LD) / mol L <sup>-1</sup>	$1,07 \times 10^{-6}$ (239 ppb)	$1,95 \times 10^{-6}$ (436 ppb)
Limite de quantificação (LQ) / mol L <sup>-1</sup>	$3,58 \times 10^{-6}$ (799 ppb)	$6,52 \times 10^{-6}$ (1435 ppb)
Desvio padrão relativo – Repetibilidade	3,78% (n = 7)	-
Desvio padrão relativo – Reprodutibilidade	2,96% (n = 5)	-

Fonte: VOQ elaborado pelo autor. HPLC/UV 254 nm realizados e cedidos pela central analítica.

A Equação (5) foi utilizada para calcular a significância do valor do intercepto, sendo que o  $t_{\text{crítico}}$  para  $n-1$  é 4,30 e o  $t_{\text{calculado}}$  foi 2,39 em um nível de confiança de 95%, demonstrando que não houve diferença significativa do valor real (MILLER; MILLER, 2010).

$$t = \frac{(\bar{x} - \mu) \times \sqrt{n}}{s} \quad (5)$$

em que  $\bar{x}$  é a média das amostras,  $\mu$  é o valor considerado como verdadeiro,  $s$  é o desvio padrão da média e  $n$  é o número de determinações.

Ainda sobre a Tabela 4, a metodologia da VOQ foi comparada com a padrão HPLC/UV 254 nm indicada pela FAO e WHO para detecção do BND (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2003) e de acordo com os resultados, a VOQ apresentou faixa linear menor, entretanto, LD e LQ menores que a HPLC. Com isso, o método da VOQ se tornou viável para detecção e quantificação de pesticida BND dentro dos limites da técnica.

Os valores de LD e de LQ calculados de acordo com as Equações (1) e (2), respectivamente, foram satisfatórios para análises de traços com boas repetibilidade e reprodutibilidade (AOAC INTERNATIONAL, 2016) e quando comparados com os obtidos pela HPLC foram menores. Assim, este trabalho demonstra um aspecto inovador além de uma metodologia relativamente mais ágil, de baixo custo e com LD e LQ relativamente baixos.

Alguns trabalhos sobre detecção e quantificação de BND empregando diferentes técnicas podem ser encontrados na literatura e podem ser vistos na Tabela 5 com os respectivos valores de LD. Nesta foram citados os estudos realizados por Pacioni e Veglia (2007) usando detecção por inibição de fluorescência com auxílio de espectrofotometria na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis) por formação dos complexos de BND na proporção estequiométrica 1:1 com Ciclodextrina (CD) e hidroxipropil- $\beta$ -ciclodextrina (HPCD) em meio aquoso pH 7,0.

No trabalho realizado por Alvarez-Rodríguez et al. (1997), os pesticidas foram hidrolisados em meio alcalino a 1-naftol ou a fenolatos; em seguida, estes produtos de hidrólise foram tratados com diazotizador trimetilanilina (TMA) em meio de dodecilssulfato de sódio formando azotos coloridos e, na sequência, detectados por UV-Vis. Já no trabalho desenvolvido por Smirnova e colaboradores (2007), estes autores utilizaram um microchip com *design* inovador e microcanais por onde passam os reagentes e acontecem as reações. O microchip foi desenvolvido pelo *Institute for Microchemical Technology* (IMT, Kawasaki, Japan) em material em vidro Pyrex<sup>®</sup> para extração eficiente por solvente. No microchip os pesticidas são hidrolisados nos microcanais para os correspondentes naftóis, acoplados em fluxo ao reagente fluorborato de p-nitrobenzenodiazonio e então extraídos em 1-butanol como derivados de azotos coloridos, onde são detectados com microscópio de lente térmica.

Já no trabalho desenvolvido por Coly e Aaron (1994), foi usado a técnica de fluorescência na região do UV-Vis em solvente acetonitrila, sendo que ainda foi estudado a influência dos solventes acetonitrila, dimetilsulfóxido, metanol, etanol e 2-propanol e o tempo

de irradiação da fluorescência, no qual somente 18% para o BND foi fotolisado após 70 minutos mostrando a estabilidade do pesticida.

Todas as técnicas apresentam muitos processos que levam tempo consideráveis e necessitam de várias derivações. No entanto, a metodologia desenvolvida neste trabalho requer somente uma filtração rápida para remoção de partículas sólidas e a medida eletroquímica leva menos de 20 s incluindo o tempo de limpeza do eletrodo.

**Tabela 5** – Comparação dos limites de detecção de outras metodologias encontradas na literatura

Método	LD / $\mu\text{g mL}^{-1}$	Referência
Fluorescência usando espectrometria no UV-Vis	BND: 2,23 BND:CD: 0,85 BND:HPCD: 0,57	(PACIONI; VEGLIA, 2007)
Espectrofotometria no UV/VIS/NIR	1,5	(ALVAREZ-RODRÍGUEZ et al., 1997)
Extração em fluxo com microchip e detecção por microscópio de lentes térmicas	0,028	(SMIRNOVA et al., 2007)
Fluorescência usando espectrometria no UV-Vis	0,020	(COLY; AARON, 1994)
VOQ usando eletrodo de carbono vítreo modificado	0,239	Este trabalho

Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a Tabela 5 o LD obtido neste trabalho está dentro da faixa de outros que estão disponíveis na literatura. Com isso, a depender da necessidade do nível de detecção e quantificação de interesse a metodologia desenvolvida nesse trabalho torna-se apreciável para possíveis aplicações, principalmente para detecções mais ágeis e em campo.

#### 4.6 Estudos de recuperação em águas naturais

Estudos de recuperação foram realizados em amostras de águas coletadas do canal Pacoti Riachão localizado no Estado do Ceará com profundidade máxima 6 m, profundidade de coleta 0,30 m e transparência 0,80 m. A Tabela 6 exibe alguns parâmetros de caracterização físico-química da água analisados de acordo com os métodos.

**Tabela 6** – Parâmetros físico-químicos para águas do canal Pacoti Riachão

Parâmetros	Canal Pacoti Riachão		
	LQ	Resultado	Método
Clorofila A / $\mu\text{g L}^{-1}$	0,2	9,61	Espectrofotométrico (10200 H) - APHA, 1998.
Fósforo total / mg P L <sup>-1</sup>	0,013	0,376	Ácido ascórbico (4500-P E) - APHA, 1998.
Organofosfato / mg P-PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> L <sup>-1</sup>	0,01	≤LQ	Ácido ascórbico (4500-P E) - APHA, 1998.
Nitrogênio total / $\mu\text{g L}^{-1}$	0,158	2,247	Redução do cádmio (4500-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> E) - APHA, 1998.
Nitrogênio amoniacal / mg N-NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup>	0,1	≤ LQ	Fenato (4500-NH <sub>3</sub> F) - APHA, 1998.
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> / mg N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> L <sup>-1</sup>	0,005	0,027	Colorimétrico (4500-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> B) - APHA, 1998.
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> L <sup>-1</sup>	0,035	≤ LQ	Redução do cádmio (4500-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> E) - APHA, 1998.
Feofitina / $\mu\text{g L}^{-1}$	0,2	3,10	Espectrofotométrico (10200 H) - APHA, 1998.

Fonte: Cédidos pelo LAQA.

As recuperações foram feitas em três níveis de fortificação, que foram  $2,99 \times 10^{-6}$ ,  $1,18 \times 10^{-5}$  e  $2,06 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, abrangendo toda a faixa linear da curva analítica. Na Tabela 7 estão dispostos os valores de concentração de fortificação, as concentrações recuperadas, as porcentagens equivalentes ao recuperado, as médias do recuperado e os desvios padrões, respectivamente.

**Tabela 7** – Percentuais de recuperação de BND obtidos por experimentos de VOQ em três níveis de fortificação sobre CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) em meio de tampão Sörensen 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7,0

Análise	[BND] <sub>adicionada</sub> / mol L <sup>-1</sup>	[BND] <sub>encontrada</sub> / mol L <sup>-1</sup>	Recuperação (%)
1	2,99 × 10 <sup>-6</sup>	3,28 × 10 <sup>-6</sup>	109,86
2		3,16 × 10 <sup>-6</sup>	105,83
3		3,11 × 10 <sup>-6</sup>	103,96
Média		3,18 × 10 <sup>-6</sup>	106,55
DPR (%)		7,13 × 10 <sup>-8</sup>	2,46
1	1,18 × 10 <sup>-5</sup>	9,56 × 10 <sup>-6</sup>	81,05
2		9,95 × 10 <sup>-6</sup>	84,33
3		1,02 × 10 <sup>-5</sup>	86,74
Média		9,92 × 10 <sup>-6</sup>	84,04
DPR (%)		2,63 × 10 <sup>-7</sup>	2,33
1	2,06 × 10 <sup>-5</sup>	1,67 × 10 <sup>-5</sup>	81,17
2		1,62 × 10 <sup>-5</sup>	78,42
3		1,62 × 10 <sup>-5</sup>	78,42
Média		1,63 × 10 <sup>-5</sup>	79,34
DPR (%)		2,36 × 10 <sup>-7</sup>	1,30

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de concentração recuperados, assim como os valores de desvio padrão relativo (DPR) dos percentuais de recuperação, encontram-se dentro do esperado. Nessas condições são considerados adequados valores entre 80 e 110% com DPR de até 11%, muito embora algumas agências considerem 16% como valor aceitável para esses níveis de concentração. Apesar das fortificações em concentrações mais elevadas, como 2,06 × 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, apresentarem recuperados fora da faixa esperada, o valor é muito próximo dos 80%, tanto que o DPR fica dentro da faixa. Além disso, a concentração testada fica bem no limite da curva analítica o que pode conferir maiores desvios por ser um valor limite (AOAC INTERNATIONAL, 2016; GONZÁLEZ; HERRADOR, 2007; TAVERNIERS; DE LOOSE; VAN BOCKSTAELE, 2004).

## 5 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos nesse trabalho e em comparações com outros trabalhos na literatura, a metodologia da VOQ utilizando o eletrodo CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) demonstrou diversas vantagens para detecção do pesticida BND em amostras de águas naturais, tais como boa seletividade e sensibilidade, agilidade, baixos LD e LQ, baixo custo relativo, uso reduzido de reagentes tóxicos e praticamente nenhum pré-tratamento das amostras, além de melhores LD e LQ em relação a metodologia HPLC/UV 254 nm. As recuperações apresentaram valores dentro dos padrões da bibliografia. Com isso, a aplicação da metodologia da VOQ com eletrodo de trabalho CV/NTCPMF12h-Naf (0,5%) em meio de tampão Sörensen 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7,0 com  $f = 70 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 40 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ ,  $E_{acc} = 0,6 \text{ V}$  e  $t_{acc} = 5 \text{ s}$  para a detecção e quantificação de BND em águas do canal Pacoti Riação demonstrou ser satisfatória, dependendo na necessidade dos limites de quantificação.

## REFERÊNCIAS

- ACHEE, N. L. et al. Characterization of spatial repellent, contact irritant, and toxicant chemical actions of standard vector control compounds. **Journal of the American Mosquito Control Association**, v. 25, n. 2, p. 156–167, 2009.
- ALMEIDA, S. H. DE. **Caracterização do Ionômero Nation e sua Modificação por Irradiação de Raios X**. São Paulo: Instituto de Química, 1996.
- ALVAREZ-RODRÍGUEZ, L. et al. Spectrophotometric Determination of Carbamate Pesticides With Diazotized Trimethylaniline in a Micellar Medium of Sodium Dodecyl Sulfate. **The Analyst**, v. 122, n. 5, p. 459–463, 1997.
- ANVISA. **O Programa de Análise de Resíduo de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). Relatório de Atividades de 2011 e 2012**. Disponível em: <[http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117818/Relat%25C3%25B3rio%252BPARA%252B2011-12%252B-%252B30\\_10\\_13\\_1.pdf/d5e91ef0-4235-4872-b180-99610507d8d5](http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117818/Relat%25C3%25B3rio%252BPARA%252B2011-12%252B-%252B30_10_13_1.pdf/d5e91ef0-4235-4872-b180-99610507d8d5)>. Acesso em: 7 nov. 2016.
- ANVISA. **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). Relatório das Análises de Amostras de Monitoradas no período de 2013 a 2015**. Disponível em: <[http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Relatório+PARA+2013-2015\\_VERSÃO-FINAL.pdf/494cd7c5-5408-4e6a-b0e5-5098cbf759f8](http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Relatório+PARA+2013-2015_VERSÃO-FINAL.pdf/494cd7c5-5408-4e6a-b0e5-5098cbf759f8)>. Acesso em: 20 nov. 2017a.
- ANVISA. **Índice Monográfico - Bendiocarbe**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/b19.pdf/6e5a2c82-2edb-4f8e-b5eb-fabf2127474a>>. Acesso em: 7 out. 2016b.
- AOAC INTERNATIONAL. **Guidelines for Standard Method Performance Requirements (Appendix F)**. Disponível em: <[http://www.eoma.aoc.org/app\\_f.pdf](http://www.eoma.aoc.org/app_f.pdf)>. Acesso em: 2 jan. 2018.
- ARSLAN, A. et al. Spatial distribution and insecticide susceptibility status of aedes aegypti and aedes albopictus in dengue affected urban areas of Rawalpindi, Pakistan. **Journal of Vector Borne Diseases**, v. 53, n. 2, p. 136–143, 2016.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: Fundamentals and Applications**. 2. ed. New York: Wiley, 2001.
- BARR, D. B. et al. A multi-analyte method for the quantification of contemporary pesticides in human serum and plasma using high-resolution mass spectrometry. **Journal of Chromatography B**, v. 778, n. 1–2, p. 99–111, 2002.
- BISSET, J. A. et al. Insecticide resistance in two Aedes aegypti (Diptera: Culicidae) strains from Costa Rica. **J Med Entomol**, v. 50, n. 2, p. 352–361, 2013.
- BOZAL-PALABIYIK, B. et al. Sensitive voltammetric assay of etoposide using modified glassy carbon electrode with a dispersion of multi-walled carbon nanotube. **Journal of Solid**

**State Electrochemistry**, v. 17, n. 11, p. 2815–2822, 2013.

BRADLEY, J. et al. A cluster randomized trial comparing deltamethrin and bendiocarb as insecticides for indoor residual spraying to control malaria on Bioko Island, Equatorial Guinea. **Malaria Journal**, v. 15, n. 1, p. 378, 2016.

BRITTON, H. T. S.; ROBINSON, A. R. Universal buffer solutions and the dissociation constant of veronal. **Journal of the Chemical Society**, v. 458, n. 1456, p. 1456–1462, 1931.

CABRAL, M. F. et al. Estudo do comportamento eletroquímico do herbicida ametrina utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 41–47, 2003.

CANALES, C.; GIDI, L.; RAMÍREZ, G. Electrochemical Activity of Modified Glassy Carbon Electrodes with Covalent Bonds Towards Molecular Oxygen Reduction. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, p. 1684–1695, 2015.

CARNEIRO, F. F. et al. **Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Rio de Janeiro: Escola Politécnica de Saúde Joaquim Venâncio, 2015. v. 1

CARTER, M. T.; OSTERYOUNG, R. A. Pulse Voltammetry. In: **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. v. 60p. 296–298.

COLY, A.; AARON, J.-J. Fluorimetric determination of aromatic pesticides in technical formulations. Effects of solvent and of ultraviolet photolysis. **Talanta**, v. 41, n. 9, p. 1475–1480, 1994.

DEMING, R. et al. Spatial variation of insecticide resistance in the dengue vector *Aedes aegypti* presents unique vector control challenges. **Parasites & Vectors**, v. 9, n. 1, p. 67, 2016.

DUAVÍ, W. C. et al. Contamination of Aquatic Environments By “Urban Pesticides”: the Case of Cocó and Ceará Rivers, Fortaleza - Ceará, Brazil. **Química Nova**, v. 38, n. 5, p. 622–630, 2015.

ENGIN, C. et al. Electroanalytical Investigation of Paracetamol on Glassy Carbon Electrode by Voltammetry. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, p. 1916–1925, 2015.

FREIRE, P. G. **Desenvolvimento e aplicação de eletrodos quimicamente modificados com nanotubos de carbono e óxido de zinco nanoestruturado**. 2015. 95f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2015.

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

GNANGUENON, V. et al. Malaria vectors resistance to insecticides in Benin: current trends and mechanisms involved. **Parasites & Vectors**, v. 8, p. 223, 2015.



GONZÁLEZ, A. G.; HERRADOR, M. Á. A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 3, p. 227–238, mar. 2007.

GOSSER JR., D. K. **Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms**. New York: VCH, 1993.

GUIBERTEAU, A. et al. Voltammetric Study of the Hydrolysis Product of Bendiocarb at the Glassy Carbon Electrode. **Microchimica Acta**, v. 137, n. 3, p. 135–140, 2001.

HOSSAIN, S. M. Z. et al. Reagentless Bidirectional Lateral Flow Bioactive Paper Sensors for Detection of Pesticides in Beverage and Food Samples. **Analytical Chemistry**, v. 81, n. 21, p. 9055–9064, 2009.

JANEGITZ, B. C. **Desenvolvimento de biossensores utilizando nanotubos de carbono e nanopartículas de ouro**. 2012. 126f. Tese (Doutorado em Ciências). Departamento de Química. São Carlos: UFSCar, 2012.

KHODADOUST, S.; GHAEDI, M.; HADJMOHAMMADI, M. R. Dispersive nano solid material-ultrasound assisted microextraction as a novel method for extraction and determination of bendiocarb and promecarb: Response surface methodology. **Talanta**, v. 116, p. 637–646, 2013.

LIMA, J. P. DE M. **Interação de pesticidas da família dos carbamatos com ácidos fúlvicos**. 2001. 152f. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química. Porto: Faculdade de Ciências do Porto, 2001.

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

LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v. 29, p. 1318–1325, 2006.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. 6. ed. Gosport, UK: Prentice Hall, 2010.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Avaliação da Vigilância da Qualidade da Água no Estado do Ceará – Ano base 2011**. Disponível em: <[https://www.google.com/url?sa=t&source=web&rct=&url=http://portalsms.saude.gov.br/imagens/pdf/2014/maio/07/cear--pdf&ved=2ahUKEwiMyrvs\\_OXfAhUZE7kGHcdNBkgQFjAAegQIBBAB&usg=AOvVaw2R6SC6zklZMpRCEnvUn1x7](https://www.google.com/url?sa=t&source=web&rct=&url=http://portalsms.saude.gov.br/imagens/pdf/2014/maio/07/cear--pdf&ved=2ahUKEwiMyrvs_OXfAhUZE7kGHcdNBkgQFjAAegQIBBAB&usg=AOvVaw2R6SC6zklZMpRCEnvUn1x7)>. Acesso em: 20 out. 2017.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Instruções sobre o uso do inseticida Bendiocarb PM 80 (Carbamato) em aplicações residuais no programa de controle da dengue**. Disponível em: <<http://portalsaude.saude.gov.br/index.php/o-ministerio/principal/leia-mais-o-ministerio/632-secretaria-svs/vigilancia-de-a-a-z/controle-de-vetores-inseticidas-e-larvicidas/12575-bendiocarb>>. Acesso em: 23 ago. 2017.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Boletim Epidemiológico - Monitoramento de agrotóxicos em água para consumo humano. **Secretaria de Vigilância em Saúde – Ministério da Saúde**, v. 47, n. 12, 2016.

MOCAK, J. et al. A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: Application to voltammetric and stripping techniques (Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 69, n. 2, p. 297–328, 1997.

MORAES, F. C. et al. Direct electrochemical determination of carbaryl using a multi-walled carbon nanotube/cobalt phthalocyanine modified electrode. **Talanta**, v. 79, n. 5, p. 1406–1411, 2009.

MORALES-TORRES, S. et al. Modification of the surface chemistry of single- and multi-walled carbon nanotubes by HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrothermal oxidation for application in direct contact membrane distillation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 24, p. 12237, 2014.

MORITA, T.; ASSUMPCÃO, R. M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2007.

MURUGAVERL, B.; GHARAIBEH, A.; VOORHEES, K. J. Mixed adsorbent for cleanup during supercritical fluid extraction of three carbamate pesticides in tissues. **Journal of Chromatography A**, v. 657, p. 223–226, 1993.

NO, H.-Y. et al. Cholinesterase-based dipstick assay for the detection of organophosphate and carbamate pesticides. **Analytica Chimica Acta**, v. 594, n. 1, p. 37–43, jun. 2007.

OLIVEIRA, G. G. et al. Differential pulse adsorptive stripping voltammetric determination of methotrexate using a functionalized carbon nanotubes-modified glassy carbon electrode. **Central European Journal of Chemistry**, v. 11, n. 11, p. 1837–1843, 2013.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008.

OWUSU, H. F. et al. Comparability between insecticide resistance bioassays for mosquito vectors: time to review current methodology? **Parasites & vectors**, v. 8, n. 1, p. 357, 2015.

PACHECO, W. F. et al. Voltammetry: A Brief Review About Concepts. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.

PACIONI, N. L.; VEGLIA, A. V. Determination of poorly fluorescent carbamate pesticides in water, bendiocarb and promecarb, using cyclodextrin nanocavities and related media. **Analytica Chimica Acta**, v. 583, n. 1, p. 63–71, 2007.

PÉREZ-RUIZ, T.; MARTÍNEZ-LOZANO, C.; GARCÍA, M. D. Determination of N-methylcarbamate pesticides in environmental samples by an automated solid-phase extraction and liquid chromatographic method based on post-column photolysis and chemiluminescence detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1164, n. 1–2, p. 174–180, 2007.

RAN, G.; CHEN, C.; GU, C. Serotonin sensor based on a glassy carbon electrode modified with multiwalled carbon nanotubes, chitosan and poly(p-aminobenzenesulfonate). *Microchimica Acta*, v. 182, n. 7–8, p. 1323–1328, 2015.

REBELO, R. M. et al. **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental**. Brasília: Ibama, 2010.

REPORT, A. Directive 98 / 8 / EC concerning the placing of biocidal products on the market Bendiocarb ( Insecticides , acaricides and products to control other arthropods ). v. 18, n. September, 2011.

REZENDE, J. A.; REBELO, R. M.; OLIVEIRA, R. DE P. **Boletim de Comercialização de Agrotóxicos e Afins**. Disponível em: <[http://www.google.com/url?sa=t&source=web&rct=j&url=https://www.ibama.gov.br/phoca/download/agrotoxicos/boletim%2520de%2520comercializacao\\_2000\\_2012.pdf&ved=2ahUK EwiYg4fqjObfAhXpxIkKHSQuAmUQFjABegQIBxAB&usg=AOvVaw2gAVOm3RsgHNT oBRX4rqc2&cshid=1547221470804](http://www.google.com/url?sa=t&source=web&rct=j&url=https://www.ibama.gov.br/phoca/download/agrotoxicos/boletim%2520de%2520comercializacao_2000_2012.pdf&ved=2ahUK EwiYg4fqjObfAhXpxIkKHSQuAmUQFjABegQIBxAB&usg=AOvVaw2gAVOm3RsgHNT oBRX4rqc2&cshid=1547221470804)>. Acesso em: 17 set. 2017.

RIBEIRO, F. W. P. **Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a determinação de haloperidol em formulações comerciais**. 2010. 61f. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química Analítica e Físico-Química. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2010.

ROLFS, D. B.; OLIVEIRA, D. C. DE. **PROGRAMA NACIONAL DE VIGILÂNCIA DA QUALIDADE DA ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO – INDICADORES INSTITUCIONAIS 2014 e 2015** –. Disponível em: <<http://www.google.com/url?sa=t&source=web&rct=j&url=http://portalms.saude.gov.br/imagens/pdf/2016/novembro/18/Relatorio-situacional---Indicadores-Institucionais--2014-e-2015-.pdf&ved=2ahUKEwj7hNm5g-bfAhWWIbkGHYrWCb8QFjAAegQIBxAB&usg=AOvVaw3GnDiZ9pOkDUMLZIsEHRh2>> . Acesso em: 20 nov. 2017.

SALEH, T. A. The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO<sub>3</sub> or a mixture of HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 17, p. 7746–7751, jun. 2011.

SCHOLZ, F. **Electroanalytical Methods**. 2. ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.

SECRETARIA ESTADUAL DA SAÚDE DO RIO GRANDE DO SUL; UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (EDS.). **Guia de enfrentamento ao Aedes aegypti: orientações para profissionais da Atenção Primária à Saúde e população em geral do Rio Grande do Sul**. 1ª Edição ed. Telessaúde RS. Porto Alegre: vesrão eletrônica, 2017.

SIGMA-ALDRICH. **bendiocarbe**. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/bendiocarb223232278123311?lang=pt&region=BR>>. Acesso em: 21 set. 2016.

SMIRNOVA, A. et al. Application of a Micro Multiphase Laminar Flow on a Microchip for

Extraction and Determination of Derivatized Carbamate Pesticides. **Analytical Sciences**, v. 23, n. 1, p. 103–107, 2007.

TAVERNIERS, I.; DE LOOSE, M.; VAN BOCKSTAELE, E. Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, n. 8, p. 535–552, 2004.

V. MIRČESKI, Š. KOMORSKY-LOVRIĆ, M. L. **Square-Wave Voltammetry: Theory and Application**. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.

WANG, X. et al. Electrochemical determination of estrogenic compound bisphenol F in food packaging using carboxyl functionalized multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. **Food Chemistry**, v. 157, p. 464–469, 2014.

WANG, Z. et al. The surface acidity of acid oxidised multi-walled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersions. **Carbon**, v. 47, n. 1, p. 73–79, 2009.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Bendiocarb**. Disponível em: <[http://www.who.int/whopes/quality/Bendiocarb\\_WHO\\_specs\\_and\\_eval\\_Nov\\_2017.pdf?ua=1](http://www.who.int/whopes/quality/Bendiocarb_WHO_specs_and_eval_Nov_2017.pdf?ua=1)>. Acesso em: 20 nov. 2017.

XIAO, Q. et al. A new method to characterize the kinetics of cholinesterases inhibited by carbamates. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 144, p. 175–182, 2017.

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

YEEBIYO, Y. et al. Short persistence of bendiocarb sprayed on pervious walls and its implication for the indoor residual spray program in Ethiopia. **Parasites & vectors**, v. 9, n. 1, p. 266, 2016.

ZEICHNER, B. C.; PERICH, M. J. Laboratory testing of a lethal ovitrap for *Aedes aegypti*. **Medical and Veterinary Entomology**, v. 13, n. 3, p. 234–238, 1999.

ZHOU, H. et al. Quantitative estimation of cholinesterase-specific drug metabolism of carbamate inhibitors provided by the analysis of the area under the inhibition-time curve. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 144, p. 167–174, 2017.