



FURG

Dissertação de Mestrado

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODO QUIMICAMENTE
MODIFICADO PARA DETERMINAÇÃO DE PARAQUATE**

Milena Rafalski Pacheco

PPGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2018

DESENVOLVIMENTO DE ELETRODO QUIMICAMENTE MODIFICADO PARA DETERMINAÇÃO DE PARAQUATE

por

MILENA RAFALSKI PACHECO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande (RS), como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA.

PPGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2018

Universidade Federal do Rio Grande
Escola de Química e Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química
Tecnológica e Ambiental

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Dissertação de Mestrado

DESENVOLVIMENTO DE ELETRODO QUIMICAMENTE MODIFICADO PARA DETERMINAÇÃO DE PARAQUATE

elaborada por

MILENA RAFALSKI PACHECO

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Daiane Dias (FURG-RS)
(Orientadora)

Dr. André Ricardo Fajardo (UFPEL-RS)

Dr. Ednei Gilberto Primel (FURG-RS)

Dr^a. Sergiane Caldas Barbosa (FURG-RS)

Rio Grande, 13 de junho de 2018.

“Que nada nos limite. Que nada nos defina. Que nada nos sujeite. Que a liberdade seja nossa própria substância, já que viver é ser livre. Porque alguém disse e eu concordo que o tempo cura, que a mágoa passa, que a decepção não mata e que a vida sempre, sempre continua.”

Simone de Beauvoir

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Elaine Maria Rafalski Pacheco e Ivan Isidoro Pacheco, que guiaram meus primeiros passos, por acreditarem em mim e pelo apoio incondicional na busca pela realização de mais este objetivo. Vocês são para mim grandes exemplos, sinônimos de caráter, dedicação e amor. Pai e Mãe, obrigada por tudo!

Ao meu namorado Anderson Tiago Decker, pelo companheirismo de todas as horas, pelas palavras de conforto nas horas difíceis, que me deram força para vencer cada etapa. Pela compreensão dos dias não tão bem humorados e horas de estudo ausentes. Por todo amor e carinho dedicados a mim. Te amo!

À minha segunda família, Noemi da Silva Decker e Amauri Decker, pelo apoio e por torcerem por mim, além da minha cunhadinha linda, Andressa Sabrina Decker, irmã que eu nunca tive, por alegrar a minha vida de maneira única.

À professora e orientadora Dra. Daiane Dias pela dedicação, auxílio e conhecimento comunicado na elaboração deste trabalho.

À coorientadora Dra. Sergiane Caldas Barbosa, pelo auxílio na elaboração deste trabalho, além das excelentes contribuições na banca da qualificação e da defesa.

À professora Dra. Ananda Guarda, por ter aceito o convite e pelas valiosas contribuições na banca de qualificação.

Ao professor Dr. André Ricardo Fajardo, por sua disponibilidade e inúmeras contribuições no decorrer da elaboração deste trabalho e na banca da defesa.

Ao professor Dr. Ednei Gilberto Primel, pela participação e pelas contribuições na banca da defesa.

À técnica Michele Moraes de Souza pela disponibilidade incondicional e auxílio na realização deste trabalho. Tens um lugar especial no meu coração!

À Agência de Desenvolvimento da Lagoa Mirim (ALM) e à técnica Marília Guidotti Correa pela contribuição com as amostras do Canal São Gonçalo.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

Ao CEME-Sul da FURG pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Aos meus colegas e amigos do laboratório Mônica, Juliana, Sabrine, Paloma, Ana, Bruna, Lainide, Leandro e João pelo convívio diário, risadas, brincadeiras, reclamações e conhecimentos compartilhados.

Aos amigos do coração, pela alegria que me trazem, pelo apoio e por torcerem por mim.

À todos que de alguma forma contribuíram para que a realização e elaboração deste trabalho fosse possível.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	14
RESUMO	15
ABSTRACT	17
1. INTRODUÇÃO.....	19
2. OBJETIVOS.....	23
2.1 Objetivo geral.....	23
2.2 Objetivos específicos	23
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	24
3.1 Paraquate	24
3.2 Toxicidade e Legislação	26
3.3 Impacto ambiental e na saúde pública.....	29
3.4 Determinação analítica de Paraquate.....	31
3.5. Eletrodos quimicamente modificados.....	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 Instrumentação	42
4.2 Reagentes e soluções	42
4.2.1 Preparo dos tampões.....	44
4.2.2 Preparo das soluções de Paraquate e interferentes avaliados (Atrazina, Tebuconazol, Glifosato, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, V, Zn).	44
4.2.3 Extração da celulose	44
4.2.4 Extração da pectina.....	45
4.2.5 Funcionalização dos Nanotubos de Carbono.....	45
4.3 Amostras.....	46
4.3.1 Interesse ambiental	46
4.3.2 Interesse alimentício	47
4.4 Controle de contaminação	47
4.5 Parâmetros avaliados no desenvolvimento do CME.....	48
4.5.1 Avaliação da influência dos polímeros	48
4.5.2 Avaliação da influência dos materiais condutores.....	49
4.5.3 Avaliação da influência da reticulação do polímero selecionado.....	49

4.6	Caracterização do CME.....	50
4.7	Parâmetros avaliados para determinação voltamétrica	50
4.8	Desempenho analítico	51
4.8.1	Avaliação da estabilidade e precisão intermediária do CME.....	51
4.8.2	Avaliação dos interferentes	51
4.8.3	Faixa de trabalho, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)	51
4.8.4	Exatidão e Precisão	52
4.9	Aplicabilidade.....	52
5.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	54
5.1	Desenvolvimento do CME	54
5.1.1	Avaliação da influência dos polímeros na resposta voltamétrica de paraquate	54
5.1.2	Avaliação da influência de condutores na resposta voltamétrica de paraquate	59
5.1.3	Avaliação da influência de agentes reticulantes na resposta voltamétrica de paraquate	61
5.2	Otimização do método para determinação de paraquate com ALG-GA-CB/CV	71
5.2.1	Avaliação do efeito do pH, composição eletrolítica e concentração na resposta voltamétrica de paraquate	71
5.2.2	Avaliação da DPV e SWV na resposta voltamétrica de paraquate	75
5.3	Desempenho analítico	84
5.3.1	Avaliação da estabilidade e precisão intermediária do CME.....	84
5.4	Estudo da influência dos interferentes na resposta do ALG-GA-CB/CV ..	84
5.5	Faixa de trabalho, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), exatidão e precisão	85
5.6	Aplicabilidade.....	89
6.	COMPARAÇÃO COM OUTROS TRABALHOS	100
7.	CONCLUSÃO	102
8.	TRATAMENTO DOS RESÍDUOS GERADOS	103
9.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	104
10.	PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	105
11.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular do Paraquate.....	25
Figura 2. Mapa de Localização do Canal São Gonçalo.	30
Figura 3. Representação da célula voltamétrica composta por três eletrodos.	34
Figura 4. (A) Representação da forma de onda aplicada e (B) resposta de corrente obtida para a técnica CV.....	35
Figura 5. (A) Representação da forma de onda aplicada e (B) resposta de corrente obtida para a técnica DPV.....	36
Figura 6. (A) Representação da forma de onda aplicada e (B) resposta de corrente obtida para a técnica SWV.....	36
Figura 7. Estrutura molecular da unidade repetitiva que constitui o biopolímero celulose.....	38
Figura 8. Estrutura molecular da unidade repetitiva que constitui o biopolímero amido.	39
Figura 9. Estrutura molecular da unidade repetitiva que constitui o biopolímero pectina.....	40
Figura 10. Estrutura molecular da unidade repetitiva que constitui o polímero quitosana.....	40
Figura 11. Estrutura molecular das unidades repetitivas que constituem o biopolímero alginato.....	41
Figura 12. Localização geográfica dos pontos de coleta de amostras de água no Canal São Gonçalo.	47
Figura 13. Esquema geral representativo da preparação dos CME.....	48
Figura 14. Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando-se filme de CB com alginato, celulose, pectina, amido, quitosana e GC sem (A) e com (B) 50 mg L ⁻¹ de PQ. Condições experimentais: 10 mL de tampão Britton-Robinson 0,02 mol L ⁻¹ (pH 6), E _{inicial} = -1,2 V, E _{retorno} = 1,2 V, E _{final} = -1,2 V, v = 100 mV s ⁻¹	54
Figura 15. (A) Voltamogramas e (B) correntes obtidas por SWCV utilizando-se filmes de CB e alginato, CB e celulose, CB e pectina e CB e quitosana e GC (n=3). Condições experimentais: 50 mg L ⁻¹ de PQ, 10 mL de tampão Britton-	

Robinson $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6), $E_{\text{inicial}} = 0,2 \text{ V}$, $E_{\text{deposição}} = 0,2 \text{ V}$, $t_{\text{deposição}} = 30 \text{ s}$, $E_{\text{final}} = -1,2 \text{ V}$, $E_{\text{step}} = -0,005 \text{ V}$, $\text{Amplitude} = 0,06 \text{ V}$ e $\text{Frequência} = 70 \text{ Hz}$ 55

Figura 16. Micrografias obtidas por SEM das dispersões de CB com (A) alginato, (B) celulose, (C) amido, (D) pectina e (E) quitosana..... 56

Figura 17. Voltamograma cíclico obtido utilizando ALG-CB/CV. Condições experimentais: 50 mg L^{-1} de PQ, 10 mL de tampão Britton-Robinson $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6), $E_{\text{inicial}} = -1,2 \text{ V}$, $E_{\text{retorno}} = 0 \text{ V}$, $E_{\text{final}} = -1,2 \text{ V}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.
..... 58

Figura 18. Correntes obtidas por SWCV utilizando-se ALG em meio dos condutores CB, CNTF e grafite ($n=3$). Condições experimentais: 50 mg L^{-1} de PQ, 10 mL de tampão Britton-Robinson $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6), $E_{\text{inicial}} = 0,2 \text{ V}$, $E_{\text{deposição}} = 0,2 \text{ V}$, $t_{\text{deposição}} = 30 \text{ s}$, $E_{\text{final}} = -1,2$, $E_{\text{step}} = -0,005 \text{ V}$, $\text{Amplitude} = 0,06 \text{ V}$ e $\text{Frequência} = 70 \text{ Hz}$ 59

Figura 19. Micrografias obtidas por SEM das dispersões de ALG com (A) CB; (B) CNTF; (C) grafite. 60

Figura 20. Espectros de FTIR obtidos para ALG e ALG-Ca^{2+} , ALG-ECH, ALG-GA reticulados *ex situ*. 62

Figura 21. (A) Voltamogramas e (B) correntes obtidas por SWCV utilizando-se ALG e ALG reticulado *ex situ* com GA, ECH e Ca^{2+} ($n=3$). Condições experimentais: 50 mg L^{-1} de PQ, 10 mL de tampão Britton-Robinson $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6), $E_{\text{inicial}} = 0,2 \text{ V}$, $E_{\text{deposição}} = 0,2 \text{ V}$, $t_{\text{deposição}} = 30 \text{ s}$, $E_{\text{final}} = -1,2 \text{ V}$, $E_{\text{step}} = -0,005 \text{ V}$, $\text{Amplitude} = 0,06 \text{ V}$ e $\text{Frequência} = 70 \text{ Hz}$ 64

Figura 22. Espectro de FTIR obtido para ALG, CB e ALG-Ca^{2+} -CB, ALG-ECH-CB, ALG-GA-CB reticulados *in situ*. 65

Figura 23. (A) Voltamogramas e (B) correntes obtidas por SWCV utilizando-se ALG e ALG reticulado *in situ* com GA e ECH ($n=3$). Condições experimentais: 50 mg L^{-1} de PQ, 10 mL de tampão Britton-Robinson $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6), $E_{\text{inicial}} = 0,2 \text{ V}$, $E_{\text{deposição}} = 0,2 \text{ V}$, $t_{\text{deposição}} = 30 \text{ s}$, $E_{\text{final}} = -1,2 \text{ V}$, $E_{\text{step}} = -0,005 \text{ V}$, $\text{Amplitude} = 0,06 \text{ V}$ e $\text{Frequência} = 70 \text{ Hz}$ 66

Figura 24. Voltamogramas (50 varreduras) obtidos utilizando-se (A) ALG-CB sem reticulação e (B) ALG-CB reticulado *in situ* com GA. Condições experimentais: 50 mg L^{-1} de PQ, 10 mL de tampão Britton-Robinson $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6), $E_{\text{inicial}} = 0,2 \text{ V}$, $E_{\text{deposição}} = 0,2 \text{ V}$, $t_{\text{deposição}} = 30 \text{ s}$, $E_{\text{final}} = -1,2 \text{ V}$, $E_{\text{step}} = -0,005 \text{ V}$, $\text{Amplitude} = 0,06 \text{ V}$ e $\text{Frequência} = 70 \text{ Hz}$ 67

Figura 25. Micrografias obtidas por SEM das dispersões de ALG e CB após a adição de (A) GA; (B) ECH; (C) Ca^{2+} 68

Figura 26. (A) Voltamogramas e (B) intensidade de corrente obtidos por SWCV (n=3). Condições experimentais: 50 mg L⁻¹ de PQ, 10 mL de tampão Britton-Robinson 0,02 mol L⁻¹ (pH 2 a 8), E_{inicial} = 0,2, E_{deposição} = 0,2 V, t_{deposição} = 30 s, E_{final} = -1,2 V, E step = -0,005 V, Amplitude = 0,06 V e Frequência = 70 Hz.... 72

Figura 27. (A) Voltamogramas e (B) intensidade de corrente obtidos por SWCV (n=3). Condições experimentais: 50 mg L⁻¹ de PQ, 10 mL de tampão (fosfato, Britton-Robinson e acetato 0,02 mol L⁻¹), E_{inicial} = 0,2 V, E_{deposição} = 0,2 V, t_{deposição} = 30 s, E_{final} = -1,2 V, Estep = -0,005 V, Amplitude = 0,06 V e Frequência = 70 Hz..... 73

Figura 28. (A) Voltamogramas e (B) intensidade de corrente obtidos por SWCV (n=3). Condições experimentais: 50 mg L⁻¹ de PQ, 10 mL de tampão fosfato 0,05; 0,1; 0,2 e 0,3 mol L⁻¹), E_{inicial} = 0,2 V, E_{deposição} = 0,2 V, t_{deposição} = 30 s, E_{final} = -1,2 V, E step = -0,005 V, Amplitude = 0,06 V e Frequência = 70 Hz.... 74

Figura 29. Intensidade de corrente obtidos na avaliação do efeito do Estep na determinação voltamétrica de PQ por DPV (n=3). Condições experimentais: 25 mg L⁻¹ de PQ, 10 mL de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 6), E_{inicial} = 0,2 V, E_{deposição}=0,2 V, t_{deposição}=30 s, E_{final}=-1,2 V, amplitude=0,2 V e modulação do tempo=0,05 s. 76

Figura 30. (A) Voltamogramas e (B) intensidade de corrente obtidos na avaliação do efeito da Amplitude na determinação voltamétrica de PQ por DPV (n=3). Condições experimentais: 25 mg L⁻¹ PQ, 10 mL de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 6), E_{inicial} = 0,2 V, E_{deposição} = 0,2 V, t_{deposição} = 30 s, E_{final} = -1,2 V, Estep = -0,003 V e modulação do tempo = 0,05 s. 77

Figura 31. (A) Voltamogramas e (B) intensidade de corrente obtidos na avaliação do efeito da modulação do tempo (s) na determinação voltamétrica de PQ por DPV (n=3). Condições experimentais: 25 mg L⁻¹ PQ, 10 mL de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 6), E_{inicial} = 0,2 V, E_{deposição} = 0,2 V, t_{deposição} = 30 s, E_{final} = -1,2 V, E step = -0,003 V e amplitude = 0,1 V..... 78

Figura 32. Avaliação do efeito do potencial de deposição na determinação voltamétrica de PQ por DPV (n=3). Condições experimentais: 25 mg L⁻¹ PQ, 10 mL de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 6), E_{inicial} = 0,2 V, t_{deposição} = 30 s, E_{final} = -1,2 V, E step = -0,003 V, amplitude = 0,1 V e modulação do tempo = 0,01 V. 79

Figura 33. (A) Voltamogramas e (B) intensidade de corrente obtidos na avaliação do efeito da frequência (Hz) na determinação voltamétrica de PQ por SWV (n=3). Condições experimentais: 25 mg L⁻¹ PQ, 10 mL de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 6), E_{inicial} = -0,1 V, E_{deposição} = -0,1 V, t_{deposição} = 30 s, E_{final} = -1,2 V, E step = -0,01 V e amplitude = 0,06 V. 80

Figura 34. (A) Voltamogramas e (B) intensidade de corrente obtidos na avaliação do efeito da amplitude (V) na determinação voltamétrica de PQ por SWV (n=3). Condições experimentais: 25 mg L⁻¹ PQ, 10 mL de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 6), E_{inicial} = -0,1 V, E_{deposição} = -0,1 V, t_{deposição} = 30 s, E_{final} = -1,2 V, E step = -0,01 V e frequência = 100 Hz. 81

Figura 35. Avaliação do tempo de deposição na determinação voltamétrica de PQ por SWV (n=3). Condições experimentais: 1 mg L⁻¹ PQ, 10 mL de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 6), E_{inicial} = -0,35 V, E_{deposição} = -0,35 V, E_{final} = -1,2 V, frequência = 100 Hz, amplitude = 0,06 V e E Step = -0,01 V..... 82

Figura 36. Voltamogramas e curvas analíticas (para o pico em -0,65 V) obtidas para 2,5 a 12,5 mg L⁻¹ de PQ em 10 mL de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 6) com as condições otimizadas através DPCV (A e B, respectivamente) (E_{inicial} = -0,45 V, E_{final} = -0,8 V, E step = -0,003 V, amplitude = 0,1 V e modulação do tempo = 0,01 V) e SWCV (C e D, respectivamente) (E_{inicial} = -0,45, E_{final} = -0,8 V, frequência = 100 Hz, amplitude = 0,06 V e E Step = -0,01 V)..... 83

Figura 37. Voltamogramas obtidos para a curva analítica de PQ (A) e a respectiva curva analítica (B). Condições experimentais: 10 mL de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 6), E_{inicial} = -0,45 V, E_{final} = -0,8 V, frequência = 100 Hz, amplitude = 0,06 V e E Step = -0,01 V. (A → E: adições de 0,4 a 2 mg L⁻¹). ... 85

Figura 38. Voltamogramas obtidos para as amostras fortificadas (A) Canal São Gonçalves; (B) água mineral; (C) refrigerante de limão; (D) suco de fruta artificial; (E) cerveja pilsen; (F) cerveja pilsen sem álcool; (G) cerveja malzbier. Condições experimentais: 9 mL de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 6), 1 mL de amostra, E_{inicial} = -0,45 V, E_{final} = -0,8 V, frequência = 100 Hz, amplitude = 0,06 V e E Step = -0,01 V. (A: amostra fortificada com 0,4 mg L⁻¹) B → D adições de 0,4 a 1,6 mg L⁻¹ de PQ. 91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do Paraquate.....	25
Tabela 2. Classificação toxicológica dos agrotóxicos.....	26
Tabela 3. Classificação de periculosidade ambiental dos agrotóxicos.....	27
Tabela 4. LMR Paraquate em culturas agrícolas no Brasil, USA e União Europeia.	28
Tabela 5. Relação de trabalhos que utilizam voltametria com diferentes eletrodos para determinação de PQ em diferentes matrizes	32
Tabela 6. Descrição e georreferenciamento dos pontos de coleta.	46
Tabela 7. LD e LQ (mg L^{-1}) calculado para PQ nas amostras fortificadas por SWCV (n=3).....	86
Tabela 8. Determinação de PQ por SWCV em amostras fortificadas de interesse ambiental.....	92
Tabela 9. Determinação de PQ por SWCV em amostras fortificadas de interesse alimentício sem álcool.....	93
Tabela 10. Determinação de PQ em amostras fortificadas de interesse alimentício com álcool.....	96
Tabela 11. Desempenho analítico de trabalhos que utilizam voltametria para determinação de PQ.	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ALG – Alginato

ALG-Ca²⁺ - Alginato reticulado com cálcio

ALG-ECH - Alginato reticulado com epicloridrina

ALG-GA - Alginato reticulado com glutaraldeído

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CB – *Carbon Black*

CME – Eletrodo Quimicamente Modificado, do inglês, *Chemically Modified Electrode*

CNTF – Nanotubos de carbono funcionalizados, do inglês, *Carbon Nanotube Functionalized*

CV – Voltametria Cíclica, do inglês, *Cyclic Voltammetry*

DPCV – Voltametria Catódica de Pulso Diferencial, do inglês, *Differential Pulse Cathodic Voltammetry*

DPV – Voltametria de Pulso Diferencial, do inglês, *Differential Pulse Voltammetry*

E_{deposição} – Potencial de deposição

E_{final} – Potencial final

E_{inicial} - Potencial inicial

E_{step} – Potencial step

ECH – Epicloridrina

FTIR - do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

GA – Gluteraldeído

GC – Carbono Vítreo, do inglês, *Glassy Carbon*

LD_{inst} - Limite de detecção instrumental

LD_{met} - Limite de detecção do método

LQ_{inst} - Limite de quantificação instrumental

LQ_{met} - Limite de quantificação do método

PQ – Paraquate

SEM - Microscopia eletrônica de varredura, do inglês, *Scanning Electron Microscopy*

SWCV – Voltametria Catódica de Onda Quadrada, do inglês, *Square Wave Cathodic Voltammetry*

SWV – Voltametria de Onda Quadrada, do inglês, *Square Wave Voltammetry*

t_{deposição} – Tempo de deposição

RESUMO

Título: Desenvolvimento de Eletrodo Quimicamente Modificado para Determinação de Paraquate

Autor: Milena Rafalski Pacheco

Orientador: Professora Dr. Daiane Dias

Este trabalho aborda o desenvolvimento e aplicação de um eletrodo quimicamente modificado para determinação voltamétrica de paraquate. Para o desenvolvimento do eletrodo quimicamente modificado foram avaliados diferentes polímeros (alginato, celulose, pectina, amido e quitosana), diferentes condutores (*carbon black*, nanotubos de carbono funcionalizados e grafite), agentes reticulantes (gluteraldeído 1%, epicloridrina 1% e cloreto de cálcio 1%). Ainda, o efeito do pH (2 a 8), do tipo de eletrólito (tampão fosfato, tampão Britton-Robinson e tampão acetato) e da concentração do eletrólito (0,05; 0,1; 0,2 e 0,3 mol L⁻¹) na resposta voltamétrica do paraquate. Também foram avaliados parâmetros instrumentais inerentes à Voltametria de Pulso Diferencial, tais como, potencial *step* (-0,001 à -0,01 V), modulação da amplitude (0,01 à 0,12 V), modulação do tempo (0,008 à 0,03 s), potencial de deposição (de -0,25 a -0,40 V) e parâmetros instrumentais da Voltametria de Onda Quadrada, tais como, modulação da amplitude (0,01 à 0,1 V), frequência (de 10 a 150 Hz) e tempo de deposição (0 a 30 s). As melhores respostas voltamétricas foram obtidas utilizando-se o eletrodo modificado com *carbon black* e alginato reticulado com gluteraldeído por Voltametria de Onda Quadrada, em meio de tampão fosfato pH 6 (0,1 mol L⁻¹), com potencial *step* -0,01 V, modulação da amplitude 0,06 V e frequência 100 Hz. Sob estas condições, os limites de detecção e quantificação instrumentais calculados foram de 6,2 e 18,7 µg L⁻¹, respectivamente. O método desenvolvido foi aplicado para a determinação de paraquate em amostras de interesse ambiental e alimentício, e o paraquate não foi detectado em nenhuma das amostras analisadas. Através de ensaios de fortificação, obteve-se uma faixa de recuperação de 88 a 114% para as amostras de água do Canal São Gonçalo, de 104 a 115% para as amostras de água mineral, de 102 a 114% para as amostras de refrigerante de limão, de 80 a 117% para as amostras de

suco de fruta artificial, de 96 a 118% para as amostras de cerveja pilsen, de 95 a 113% para as amostras de cerveja pilsen sem álcool e de 90 a 113% para as amostras de cerveja malzbier. Os limites de quantificação calculados foram de 0,19 a 0,26 mg L⁻¹, 0,14 a 0,16 mg L⁻¹, 0,35 a 0,38 mg L⁻¹, 0,12 a 0,25 mg L⁻¹, 0,17 a 0,20 mg L⁻¹, 0,21 a 0,26 mg L⁻¹ e 0,20 a 0,21 mg L⁻¹, para as amostras de água do Canal São Gonçalo, água mineral, refrigerante de limão, suco de fruta artificial, cerveja pilsen, cerveja pilsen sem álcool e cerveja malzbier, respectivamente. Cabe destacar que o uso do eletrodo desenvolvido neste trabalho se apresenta como uma estratégia simples, eficiente, de baixo custo, além de *eco-friendly* para a determinação voltamétrica de paraquate em amostras de interesse ambiental e alimentício.

Palavras chaves: Eletrodo Quimicamente Modificado, Paraquate, cerveja, suco, água.

ABSTRACT

Title: Development of Voltammetric Method for Paraquat Determination

Author: Milena Rafalski Pacheco

Advisor: Teacher Dr. Daiane Dias

This work deals with the development and application of chemically modified electrodes for paraquat voltammetric determination. For such development, the influence of different polymers (alginate, cellulose, pectin, starch and chitosan), conductors (carbon black, functionalized carbon nanotubes and graphite), cross-linking agents (1% glutaraldehyde, 1% epichlorhydrin and calcium chloride), pH (2 to 8), electrolyte (phosphate buffer, Britton-Robinson buffer and acetate buffer) and electrolyte concentration (0.05, 0.1, 0.2 and 0.3 mol L⁻¹) in the paraquat voltammetric response were evaluated. Were also evaluated instrumental parameters inherent to Differential Pulse Voltammetry, such as, potential step (-0.001 to -0.01 V), modulation amplitude (0.01 to 0.12 V), modulation time (0.008 to 0.03 s), deposition potential (-0.25 to -0.40 V) and instrumental parameters of Square Wave Voltammetry, such as, modulation amplitude (0.01 to 0.1 V), frequency (from 10 to 150 Hz) and deposition time (0 to 30 s). The best voltammetric responses were obtained using a modified carbon black electrode and alginate cross-linked with glutaraldehyde by Square Wave Voltammetry in phosphate buffer pH 6 (0.1 mol L⁻¹), with potential step of -0.01 V, modulation amplitude of 0.06 V and frequency of 100 Hz. Under these conditions, the calculated detection and quantification limits were 6.2 µg L⁻¹ and 18.7 µg L⁻¹, respectively. The developed method was applied for the determination of paraquat in samples of environmental and food interest and the analyte was not quantified in the samples analyzed. Through fortification tests, a recovery range of 88 to 114% was obtained for water samples from the Canal São Gonçalo, from 104 to 115% for mineral water samples, from 102 to 114% for samples of lemon refrigerant, from 80 to 117% to as samples of artificial fruit juice, from 96 to 118% to as lager beer samples, from 95 to 113% to non-alcohol lager beer samples and from 90 to 113% to as malzbier beer samples. The quantification limits calculated were from 0.19 to 0.26 mg L⁻¹, 0.14

to 0.16 mg L⁻¹, 0.35 to 0.38 mg L⁻¹, 0.12 to 0.25 mg L⁻¹, 0.17 to 0.20 mg L⁻¹, 0.21 to 0.26 mg L⁻¹ and 0.20 to 0.21 mg L⁻¹, as samples of Canal São Gonçalo water mineral, lemon soda, artificial fruit juice, lager beer, non-alcohol lager beer and malzbier beer, respectively. It should be noted that the use of the electrode developed in this work is presented as a simple, efficient, low cost, and eco-friendly strategy for voltammetric determination of paraquat in samples of environmental and food interest.

Keywords: Chemically Modified Electrode, Paraquat, beer, juice, water.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil utiliza agrotóxicos em larga escala desde a década de 70, e a partir de 2008, segundo o Ministério do Meio Ambiente, o país assumiu o posto de maior mercado consumidor de agrotóxicos do mundo (ABRASCO e ABA, 2018). A função dos agrotóxicos é proteger as culturas agrícolas de pragas, doenças e plantas daninhas. Porém, o uso frequente, e muitas vezes incorreto, pode causar a contaminação dos solos, das águas superficiais e subterrâneas, e dos alimentos (YADAV et al., 2015), além de intoxicação na manipulação dos produtos (LEE et al., 2009; ZHOU et al., 2013; ANVISA, 2015).

No Brasil, estão registrados no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) 1.722 marcas comerciais de agrotóxicos para comercialização, de acordo com sua classificação de uso (herbicidas, fungicidas, inseticidas, entre outros) (KARAM et al., 2015). Dentre estes agrotóxicos, destaca-se o herbicida Paraquate (PQ), 1,1-dimetil-4,4-bipiridina-dicloreto, ($C_{12}H_{14}Cl_2N_2$) que começou a ser comercializado nos anos 60, pela Syngenta, sob o nome comercial de Gramoxone® (SCHMITT et al., 2006; DE ALMEIDA et al., 2007; GRAVINA et al., 2017).

O PQ é extremamente tóxico e pode causar intoxicação, principalmente, por ingestão e contato dérmico (HONORE et al., 1994; DINIS-OLIVEIRA et al., 2008). A exposição aguda a este agrotóxico leva ao aparecimento de fibrose pulmonar, que, na maioria das vezes, é irreversível e fatal (LEE et al., 2009; ZHOU et al., 2013; ANVISA, 2015). Além disso, existem evidências científicas consistentes sobre o desencadeamento da doença de Parkinson pela exposição ao PQ (MCCORMACK et al., 2002; DINIS-OLIVEIRA et al., 2006; TANNER et al., 2011; ANVISA, 2015; RUDYK et al., 2015).

Devido à toxicidade e ao elevado consumo do PQ, vários métodos analíticos têm sido desenvolvidos para a sua detecção em diferentes matrizes. De acordo com a literatura, o PQ pode ser analisado por uma ampla gama de técnicas, que incluem Espectrofotometria (MAYA; ESTELA; CERDÀ, 2011) Cromatografia Gasosa, (GC, do inglês *Gas Chromatography*) (POSECION; OSTREA; BIELAWSKI, 2008), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC, do inglês, *High Performance Liquid Chromatography*) (ZOU et al., 2011), entre

outras. Entretanto, estas técnicas requerem, em muitos casos, etapas de preparo de amostra (POSECION; OSTREA; BIELAWSKI, 2008; MAYA; ESTELA; CERDÀ, 2011), além do fato de que as técnicas cromatográficas são de elevado custo instrumental, assim como de consumíveis, quando comparado às técnicas voltamétricas (CHUNTIB et al., 2017).

Nesse contexto, as técnicas voltamétricas se apresentam como uma opção interessante para a determinação de PQ. A voltametria vem sendo empregada para este fim por apresentar vantagens como análise direta da amostra (em estado líquido), menor tempo de análise e custo relativamente baixo quando comparado à técnicas já utilizadas, como as cromatográficas (POSECION; OSTREA; BIELAWSKI, 2008; ZOU et al., 2011; SELVA; DE ARAUJO; DA PAIXÃO, 2015; CHUNTIB et al., 2017).

Diferentes tipos de materiais têm sido utilizados como eletrodo de trabalho, dentre os quais, eletrodo estático de mercúrio (SMDE, do inglês *Static Mercury Drop Electrode*) (WALCARIUS e LAMBERTS, 1996), ouro (DE SOUZA, et al., 2005), diamante dopado com boro (SELVA; DE ARAUJO; DA PAIXÃO, 2015), pasta de carbono quimicamente modificada (FARAHÍ et al., 2015) e eletrodos sólidos quimicamente modificados com filme de náfon (CHUNTIB et al., 2017), filme de ftalocianina de cobalto (LOPES et al., 2007), filme de bismuto (FIGUEIREDO-FILHO et al., 2010), filme de polivinil pirrolidona e micropartículas de cobre (YE; GU; WANG, 2012) e filme de dihexadecil hidrogenofosfato (GARCIA et al., 2013).

Os eletrodos quimicamente modificados (CME, do inglês, *Chemically Modified Electrode*) podem ser obtidos através da imobilização de espécies quimicamente ativas em sua superfície a fim de obter uma função eletroquímica inexistente ou de difícil alcance usando os eletrodos convencionais (PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002; ZOSKI, 2007). Em geral as modificações resultam na transferência das propriedades físico-químicas do modificador para o eletrodo, aumento da seletividade e sensibilidade (ZOSKI, 2007).

A escolha do material para o eletrodo base (substrato), cuja superfície será modificada, é um aspecto importante. Este substrato deve apresentar características eletroquímicas apropriadas, tais como estabilidade térmica, condutividade elétrica (LOWINSOHN e BERTOTTI, 2006) e ser adequado para

o método de imobilização selecionado (SOUZA, 1997; PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002). Dentre os materiais convencionais utilizados como eletrodo base, destaca-se o Carbono Vítreo (GC, do inglês *Glassy Carbon*), pois apresenta boa estabilidade térmica e boa condutividade elétrica (LOWINSOHN e BERTOTTI, 2006).

Uma das formas mais comuns de incorporar um modificador na superfície de um eletrodo é o recobrimento com filme polimérico (WANG, 2006). Uma estratégia interessante no cenário da preparação dos eletrodos modificados é a associação de nanomateriais eletroativos com polímeros, obtendo-se assim, filmes condutores com excelentes aderências e alta robustez em substratos como carbono vítreo (SILVA et al., 2017; VICENTINI et al., 2015).

Dentre os materiais condutores, o *carbon black* (CB) é um material de carbono nanoestruturado que possui várias propriedades de interesse para a análise eletroquímica, como alta área de superfície, estabilidade térmica e elétrica e baixo custo (VICENTINI et al., 2015). O uso deste material condutor garante desempenho eletroquímico e analítico ao CME, uma vez que facilita a condução de elétrons e íons (KALCHER et al., 1995). Além disso, os materiais de carbono apresentam baixa corrente de fundo e uma ampla janela de potencial (KALCHER et al., 1995; VICENTINI et al., 2015; MACIEL et al., 2017). Devido a estas excelentes propriedades, o CB tem sido bastante utilizado em química eletroanalítica, incluindo estudos sobre determinação de agrotóxicos (VICENTINI et al., 2015; DEROCO; LOURENCAO; FATIBELLO-FILHO, 2017).

O uso de polímeros naturais, como por exemplo, alginato, celulose, pectina, amido e quitosana, no desenvolvimento de eletrodos pode ser promissor devido à sua disponibilidade, baixo custo, baixa toxicidade e biodegradabilidade (GOMBOTZ and WEE, 2012; HAROON et al., 2016; LESSA et al., 2017; MACIEL et al., 2017; OLIVEIRA et al., 2017). Dentre estes, o alginato (ALG) destaca-se por possuir grande capacidade de complexar com cátions divalentes, tais como, Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , entre outros (PLAZINSKI, 2012), e, além disso, estudos comprovam a capacidade adsortiva e/ou de complexação de ALG também para compostos orgânicos, como o PQ (COCENZA et al., 2012; RASHIDZADEH; OLAD; HEJAZI, 2017).

Ainda, com o intuito de modificar as propriedades dos polímeros frente a sua aplicação, como por exemplo, obtenção de eletrodos de maior estabilidade, podem ser realizadas reações de reticulação, através da adição de agentes reticulantes, tais como gluteraldeído (GA), epícloridrina (ECH) e sais iônicos como cloreto de cálcio (CaCl_2) (LIMA et al., 2007; KULKARNI et al, 2000; DE PAULA et al 2010; ZHANG et al, 2013).

Nesse contexto, cabe destacar alguns princípios da química analítica verde, cujo objetivo é tornar as práticas de laboratórios menos impactantes ao meio ambiente, tais como, optar por técnicas de análise direta para evitar o preparo de amostras, preferir reagentes obtidos a partir de fontes renováveis, eliminar ou substituir os reagentes tóxicos e diminuir a exposição do analista (GALUSZKA; MIGASZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2013).

Diante do que foi exposto, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de um CME de baixo custo e *eco-friendly* (à base de ALG reticulado e CB), para a determinação voltamétrica de PQ em amostras de interesse ambiental e alimentício.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver eletrodo quimicamente modificado para a determinação voltamétrica de paraquate em amostras de interesse ambiental e alimentício.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência de diferentes polímeros obtidos de fontes naturais (alginato, celulose, pectina, amido e quitosana) na imobilização de CB em eletrodo de carbono vítreo via *drop coating* na resposta voltamétrica de PQ;
- Avaliar o efeito de condutores (CB, grafite e nanotubos de carbono funcionalizados) nas imobilizações e na resposta voltamétrica de PQ;
- Avaliar o efeito de agentes reticulantes (GA, ECH e Ca^{2+}) nas imobilizações e na resposta voltamétrica de PQ;
- Avaliar o efeito do pH, eletrólito e concentração do eletrólito na resposta voltamétrica de PQ;
- Avaliar a influência de parâmetros instrumentais voltamétricos (faixa de varredura, potencial de deposição, modulação da amplitude, modulação do tempo, frequência, entre outros) através das técnicas DPV (Voltametria de Pulso Diferencial, do inglês, *Differential Pulse Voltammetry*) e SWV (Voltametria de Onda Quadrada, do inglês, *Square Wave Voltammetry*) utilizando o CME desenvolvido, na resposta voltamétrica de PQ;
- Avaliar a reprodutibilidade e estabilidade do eletrodo desenvolvido;
- Avaliar o comportamento eletroquímico de PQ no CME desenvolvido;
- Validar e aplicar o método otimizado em amostras de interesse ambiental e alimentício.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Paraquate

O desenvolvimento da síntese orgânica durante a Segunda Guerra Mundial e a consolidação do padrão tecnológico da agricultura, chamada moderna, tiveram importância fundamental no desenvolvimento da indústria mundial de agrotóxicos. No Brasil, a introdução de agrotóxicos organossintéticos ocorreu em 1943 (KARAM et al., 2015).

A partir dos anos 70, o Brasil passou a utilizar agrotóxicos em larga escala e, desde então, o consumo de agrotóxicos aumentou de forma expressiva. Em 2008, segundo o Ministério do Meio Ambiente, o Brasil assumiu o posto de maior mercado consumidor de agrotóxicos do mundo. Diversos fatores podem explicar este fato, dentre os quais, cabe destacar o aumento da área cultivada, a modernização da agricultura, e também, o surgimento de pragas agrícolas de difícil controle (GOMES e BARIZON, 2014; ABRASCO e ABA, 2018).

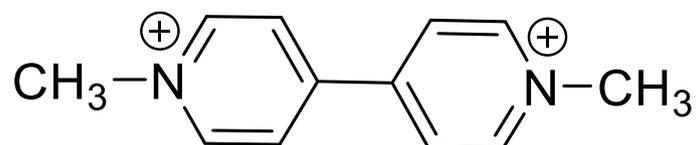
Segundo a Legislação Brasileira, os agrotóxicos são definidos como:

produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 2002).

Dentre os agrotóxicos comumente utilizados, destaca-se o herbicida Paraquate, 1,1-dimetil-4,4-bipiridina-dicloreto, ($C_{12}H_{14}Cl_2N_2$) (Figura 1) que começou a ser comercializado nos anos 60, pela Syngenta, sob o nome

comercial de Gramoxone® (SCHMITT et al., 2006; DE ALMEIDA et al., 2007; GRAVINA et al., 2017).

Figura 1. Estrutura molecular do Paraquate.



Algumas propriedades físico-químicas do Paraquate estão descritas na Tabela 1 (ANVISA, 2017a).

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do Paraquate.

Propriedade	Característica
Aparência	Sólido cristalino
Peso molecular	257,16 g mol ⁻¹
Solubilidade em água (20 °C)	620 g L ⁻¹
Kow (pH 7, 20 °C)	-4,50
Grupo Químico	Bipiridílio
Classe	Herbicida

Kow: Coeficiente de partição octanol/água

O Paraquate é classificado como um herbicida de contato (possui ação por contato físico), pós-emergente (é aplicado após a germinação), não-seletivo (possui amplo espectro de ação), cujo organismo-alvo são plantas infestantes, popularmente conhecidas como ervas-daninhas, que podem diminuir o rendimento das culturas. É bastante utilizado devido ao efeito rápido, em baixas concentrações, além de baixo custo, comparado a outros herbicidas (DINIS-OLIVEIRA et al., 2008).

3.2 Toxicidade e Legislação

Os agrotóxicos são classificados pela ANVISA em quatro classes toxicológicas indicadas por rótulos compostos por faixas coloridas, conforme ilustra a Tabela 2 (PERES e MOREIRA 2003; KARAM et al., 2015) e são identificados de acordo com sua toxicidade do ponto de vista dos seus efeitos agudos, levando em consideração os efeitos à saúde humana.

Tabela 2. Classificação toxicológica dos agrotóxicos

Classe toxicológica	Toxicidade	Dose letal (DL ₅₀) (mg kg ⁻¹)
I	Extremamente tóxico	≤ 5
II	Altamente tóxico	entre 5 e 50
III	Medianamente tóxico	entre 50 e 500
IV	Pouco tóxico	Entre 500 e 5000

Esta classificação também estabelece a dosagem letal média do agrotóxico em 50% da população (DL₅₀), que compreende animais de laboratório, avaliada naquela concentração (PERES e MOREIRA 2003; KARAM et al., 2015) e como pode ser observado o PQ pertence à Classe toxicológica I (ANVISA, 2017a), uma vez que é extremamente tóxico e pode causar intoxicação, principalmente por ingestão e contato dérmico. A exposição aguda ao PQ leva ao aparecimento de fibrose pulmonar, que, na maioria das vezes, é irreversível e fatal (HONORE et al., 1994; DINIS-OLIVEIRA et al., 2008; LEE et al., 2009; ZHOU et al., 2013; ANVISA, 2015). Conforme observa-se na Tabela 2, a DL₅₀ para o PQ é menor que 5 mg kg⁻¹ de peso corpóreo mas estima-se que a dose letal a partir da ingestão de uma solução 20% de PQ seja de 10 a 20 mL para adultos (VENKATANAND; AGRAWAL; SARMA, 2017). Desse modo, o PQ apresenta alto índice de mortalidade, sobretudo, pela falta de um antídoto eficaz para reverter o quadro clínico (DINIS-OLIVEIRA et al., 2008).

Além disso, existem evidências científicas consistentes sobre o desencadeamento da doença de Parkinson pela exposição ao PQ (MCCORMACK et al., 2002; DINIS-OLIVEIRA et al., 2006; TANNER et al., 2011; RUDYK et al., 2015; ANVISA, 2015).

Os agrotóxicos também possuem uma classificação quanto a periculosidade ambiental, cuja responsabilidade é do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). O IBAMA avalia os agrotóxicos quanto ao potencial de periculosidade ambiental através de dados físico-químicos e de toxicidade a organismos não alvos de diversos níveis tróficos e esta classificação pode ser observada na Tabela 3 (KARAM et al., 2015).

Tabela 3. Classificação de periculosidade ambiental dos agrotóxicos.

Classe	Periculosidade ambiental
I	Altamente perigoso
II	Muito perigoso
III	Perigoso
IV	Pouco perigoso

O PQ pertence à Classe II (muito perigoso) com relação à periculosidade ambiental (KARAM et al., 2015), pois é muito solúvel em água e apresenta baixa mobilidade devido à sua elevada capacidade de adsorção ao solo. Portanto, pode ser transportado ao ambiente tanto dissolvido em água, quanto associado ao sedimento. Além disso, o PQ possui baixa volatilidade, podendo permanecer mais tempo no ambiente (MILHOME et al., 2009).

No Brasil, o PQ ainda pode ter uso agrícola, sendo aplicado em pós-emergência em plantas infestantes nas culturas de algodão, arroz, banana, batata, café, cana-de-açúcar, citros, feijão, maçã, milho, soja e trigo (ANVISA, 2017a). Entretanto, será proibido no Brasil a partir de 22 de setembro de 2020, conforme dispõe a Resolução RDC nº 177, de 21 de setembro de 2017, publicada no Diário Oficial da União em 22 de setembro de 2017. Esta Resolução estabelece a obrigatoriedade da assinatura de Termo de Conhecimento de Risco e de Responsabilidade, que deve acompanhar as receitas agrônomicas emitidas para este produto a partir de 22 de novembro de 2017 (BRASIL, 2017).

Em âmbito internacional, o PQ já não é mais autorizado em vários países da Europa (todos os países da União Européia, Suíça, Noruega e

Bósnia-Herzegovina) e muitas vezes, o seu uso é restrito naqueles países em que a utilização ainda é permitida, tais como Estados Unidos, Canadá, Austrália, Nova Zelândia, Indonésia, Uruguai, Chile, Costa Rica. As restrições incluem limite da concentração do ingrediente ativo, aplicação exclusivamente terrestre ou aplicação por pessoas credenciadas (ANVISA, 2015).

No Brasil o PQ possui valores estabelecidos de Limite Máximo de Resíduo (LMR) permitido nas culturas cuja aplicação ainda é permitida, como demonstrado na Tabela 4 (ANVISA, 2017a).

Tabela 4. LMR Paraquate em culturas agrícolas no Brasil, USA e União Europeia.

LMR Paraquate (mg kg⁻¹)			
Cultura	Brasil	USA	União Europeia
Algodão	0,20	-	0,02
Arroz	0,50	0,05	0,05
Banana	0,05	0,05	0,02
Batata	0,20	0,50	0,02
Café	0,05	0,05	0,05
Cana-de-açúcar	0,10	-	0,02
Citros	0,05	0,05	0,02
Feijão	0,05	0,05	-
Maçã	0,05	0,05	0,02
Milho	0,10	-	0,02
Soja	0,10	0,25	0,02
Trigo	0,01	-	0,02

-: Não possui LMR para a cultura.

Na União Européia, embora o uso do PQ tenha sido proibido, o LMR está estabelecido para várias culturas (Tabela 4) (UNIÃO EUROPEIA, 2011). Nos Estados Unidos, a aplicação deve ser supervisionada por aplicador certificado (ANVISA, 2015) e os valores do LMR estão estabelecidos para algumas culturas (Tabela 4) (ESTADOS UNIDOS, 2017).

3.3 Impacto ambiental e na saúde pública

Após a aplicação, vários processos físicos, físico-químicos e biológicos determinam o comportamento dos agrotóxicos no meio ambiente. Assim, seu destino é governado por processos de retenção (adsorção), de transformação (degradação química e biológica), de transporte (deriva, volatilização, lixiviação e carreamento superficial) e por interações destes processos (BAIRD, 2002). Além da variedade de processos envolvidos na determinação do destino ambiental dos agrotóxicos, diferenças na estrutura e propriedades das substâncias químicas, características e condições ambientais, também podem afetar estes processos (YADAV et al., 2015).

Uma parcela considerável do total de agrotóxicos aplicado para fins agrícolas atinge os rios, lagos, aquíferos e oceanos através do transporte por correntes atmosféricas, despejo de restos de soluções, limpeza de acessórios e recipientes empregados na aplicação destes produtos e também, através do carreamento do material aplicado no solo, pela ação erosiva da chuva (BRAGA et al., 2005). Além de atingir o meio ambiente, atinge também a saúde da população, através da contaminação direta ou indireta (DELLAMATRICE e MONTEIRO, 2014).

A contaminação direta é caracterizada pela intoxicação aguda e é mais recorrente em trabalhadores rurais, principalmente através da manipulação dos produtos (LEE et al., 2009; ZHOU et al., 2013; ANVISA, 2015). Quanto às vias de exposição indireta, podem ser citadas aquelas que ocorrem principalmente através do consumo de água, bebidas e alimentos contaminados (YADAV et al., 2015).

Nesse contexto, o Canal São Gonçalo – RS, Brasil, é de extrema importância no desenvolvimento regional, uma vez que se localiza em uma região predominantemente rural, que utiliza suas águas para irrigação de

culturas, como o arroz. Além disso, abastece de água a cidade de Rio Grande, com uma população de cerca de 250 mil habitantes, e em breve fornecerá cerca de 40% do abastecimento da cidade de Pelotas, com 350 mil habitantes (ALBERTONI et al, 2017). Na Figura 2, pode-se observar o mapa de localização do Canal São Gonçalo.

Figura 2. Mapa de Localização do Canal São Gonçalo.



O Canal São Gonçalo localiza-se no extremo sul do Brasil, possui uma extensão de 70 km e interliga os dois maiores corpos hídricos com características lacustres do país, a Lagoa dos Patos e a Lagoa Mirim (DELLAZOPPA et al, 2010). Dada à importância regional do Canal São Gonçalo, cabe destacar, a fragilidade deste corpo hídrico, assim como de outros corpos de água também situados na Planície Costeira do Rio Grande do Sul, às variações naturais ou antrópicas, devido à sua pequena profundidade e o uso do solo em seu entorno (DECKER, 2016).

Cabe destacar ainda, a importância do monitoramento de resíduos de agrotóxicos também em alimentos e bebidas, uma vez que são possíveis fontes de contaminação humana via ingestão. Levando em consideração que, os alimentos que compõem a alimentação devem ser seguros, livres de contaminação físico-química, biológica ou genética, a fim de evitar possíveis riscos que podem causar à saúde das pessoas, deve haver uma relação

diretamente proporcional entre saúde e alimentação saudável e o direito fundamental de ser informado sobre a qualidade dos alimentos e bebidas (PINTO 2015; TEIXEIRA, 2017).

Portanto, é essencial o monitoramento da qualidade das águas do Canal São Gonçalo, levando em consideração seus múltiplos usos (ALBERTONI et al, 2017), além da conservação deste recurso hídrico, assim como, o monitoramento da qualidade dos alimentos e bebidas ingeridos pela população, a fim de garantir a qualidade dos mesmos e o direito a segurança alimentar.

3.4 Determinação analítica de Paraquate

Devido à toxicidade e ao elevado consumo do PQ, vários métodos analíticos têm sido desenvolvidos para a sua detecção em diferentes matrizes. De acordo com a literatura, o PQ pode ser analisado por uma ampla gama de técnicas, que incluem Espectrofotometria (MAYA; ESTELA; CERDÀ, 2011), Cromatografia Gasosa (GC) (POSECION; OSTREA; BIELAWSKI, 2008), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) (ZOU et al., 2011), entre outras. Entretanto, estas técnicas requerem, em muitos casos, etapas de preparo de amostra (POSECION; OSTREA; BIELAWSKI, 2008; MAYA; ESTELA; CERDÀ, 2011), além do fato de que as técnicas cromatográficas são de elevado custo instrumental, assim como de consumíveis, quando comparado às técnicas voltamétricas (CHUNTIB et al., 2017).

Nesse contexto, as técnicas voltamétricas se apresentam como uma opção interessante para a determinação de PQ. A voltametria vem sendo empregada para este fim por apresentar vantagens como análise direta da amostra, menor tempo de análise e custo relativamente baixo quando comparado às técnicas cromatográficas (POSECION; OSTREA; BIELAWSKI, 2008; ZOU et al., 2011; SELVA; DE ARAUJO; DA PAIXÃO, 2015; CHUNTIB et al., 2017).

Diferentes tipos de materiais têm sido utilizados como eletrodo de trabalho, dentre os quais, eletrodo estático de mercúrio (SMDE) (WALCARIUS e LAMBERTS, 1996), ouro (DE SOUZA, et al., 2005), diamante dopado com boro (SELVA; DE ARAUJO; DA PAIXÃO, 2015), pasta de carbono quimicamente modificada (FARAHI et al., 2015) e eletrodos sólidos

quimicamente modificados com filme de náfion (CHUNTIB et al., 2017), filme de ftalocianina de cobalto (LOPES et al., 2007), filme de bismuto (FIGUEIREDO-FILHO et al., 2010), filme de polivinil pirrolidona e micropartículas de cobre (YE; GU; WANG, 2012) e filme de dihexadecil hidrogenofosfato (GARCIA et al., 2013). Na Tabela 5, pode-se observar maiores informações com relação aos trabalhos mencionados acima.

Tabela 5. Relação de trabalhos que utilizam voltametria com diferentes eletrodos para determinação de PQ em diferentes matrizes

Amostra	Eletrodo de Trabalho	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Técnica	Referência
Batata	SMDE	0,50	SWV	WALCARIUS e LAMBERTS, 1996
Água natural e chá	Au	21,00	SWV	DE SOUZA, et al., 2005
Saliva humana, água de torneira e de rio	Diamante dopado com Boro	18,00	SWV	SELVA; DE ARAUJO; DA PAIXÃO, 2015
Frutas cítricas e suco de laranja	Pasta de carbono quimicamente modificada	5,16	SWV	FARAHÍ et al., 2015
Água de lago, de torneira e engarrafada	Filme de náfion	30,00	DPV	CHUNTIB et al., 2017
Água de rio	Filme de ftalocianina de Co	26,53	SWV	LOPES et al., 2007

(continuação)

Amostra	Eletrodo de Trabalho	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Técnica	Referência
Água de rio	Filme de Bi	23,90	DPV	FIGUEIREDO-FILHO et al., 2010
Folhas de repolho	Filme de polivinil pirrolidona e micropartículas de Cu	68,00	DPV	YE; GU; WANG, 2012
Água	Filme de dihexadecil hidrogenofosfato (DHP)	2,57	SWV	GARCIA et al., 2013

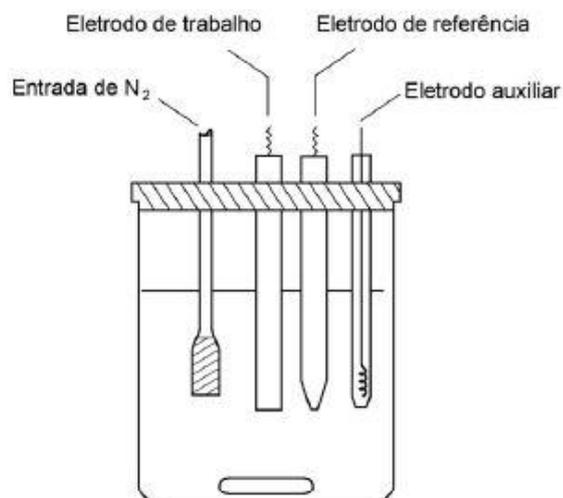
SWV – Voltametria de Onda Quadrada, do inglês, *Square Wave Voltammetry*

DPV – Voltametria de Pulso Diferencial, do inglês, *Differential Pulse Voltammetry*

A voltametria é uma técnica eletroquímica amplamente empregada para estudos de processos de oxidação e redução em vários meios, processos de adsorção às superfícies, mecanismos de transferência de elétrons, assim como também, para fins analíticos (BARD e FAULKNER, 2001). Nesta técnica, se estuda a relação entre a corrente e o potencial, durante a eletrólise de uma espécie química de interesse. O sistema potencioestático de três eletrodos é comumente utilizado, onde estão presentes o eletrodo de trabalho, no qual ocorre a eletrólise que se está investigando, o eletrodo de referência, utilizado para medir o potencial do eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, que, juntamente com o eletrodo de trabalho, permite a passagem de corrente da eletrólise (WANG, 2006). Os eletrodos são posicionados em uma célula voltamétrica (Figura 3) e imersos em um eletrólito suporte, que é uma solução inerte, cuja concentração é superior à concentração do analito, e tem por finalidade minimizar a corrente de migração. O potencial e a corrente resultante

são registrados simultaneamente e a curva obtida é chamada de voltamograma (ZOSKI, 2007; SCHOLZ, 2010).

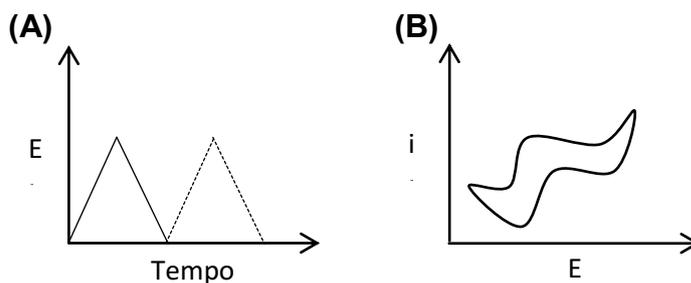
Figura 3. Representação da célula voltamétrica composta por três eletrodos.



Dentre as técnicas voltamétricas existentes, a voltametria cíclica (CV, do inglês *Cyclic Voltammetry*) é importante devido à ampla aplicabilidade no estudo de reações redox, na detecção de intermediários de reação e na observação e acompanhamento de reações envolvendo produtos formados nos eletrodos (BARD e FAULKNER, 2001). Na CV, o tipo de voltamograma gerado depende do tipo de mecanismo redox que o composto analisado apresenta na superfície do eletrodo (ZOSKI, 2007).

O funcionamento da técnica de CV consiste basicamente na aplicação de uma variação de potencial linear na forma de uma onda triangular. Um potencial inicial é selecionado e varrido linearmente, a uma velocidade constante em função do tempo, até se alcançar um potencial desejado. Após, a direção da varredura é invertida em direção ao potencial inicial selecionado podendo o ciclo ser repetido quantas vezes forem necessárias. O voltamograma gerado é chamado de voltamograma cíclico (BARD e FAULKNER, 2001; SCHOLZ, 2010). Na Figura 4, pode ser observada a forma de onda aplicada na técnica de CV e o tipo de voltamograma gerado (ZOSKI, 2007).

Figura 4. (A) Representação da forma de onda aplicada e (B) resposta de corrente obtida para a técnica CV.

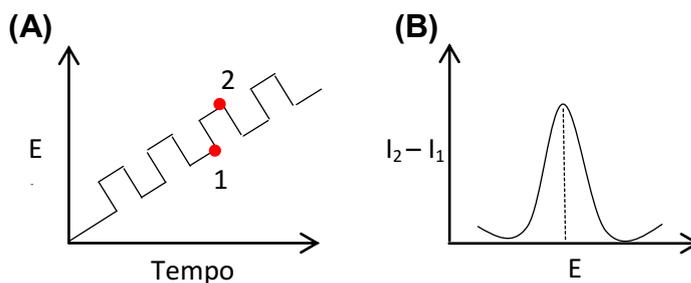


Com o objetivo de obter melhores características para aplicação analítica, como por exemplo, aumento da sensibilidade, as técnicas de pulso foram desenvolvidas, através das quais é possível obter limites de detecção da ordem $\mu\text{g L}^{-1}$ (WANG, 2006; ZOSKI, 2007; SCHOLZ, 2010).

Uma melhoria instrumental considerável na discriminação da corrente faradáica da capacitiva foi conquistada com o desenvolvimento das técnicas de pulso. A corrente faradáica é a corrente que surge devido à reação da espécie química de interesse na superfície do eletrodo, enquanto que, a corrente capacitiva é uma das principais componentes da corrente de fundo e surge devido a fenômenos relacionados à dupla camada elétrica, quando um potencial é aplicado ao eletrodo (SCHOLZ, 2010). Desse modo, é possível compensar a corrente capacitiva, aumentando a sensibilidade da técnica (ZOSKI, 2007). Neste contexto, podemos citar a Voltametria de Pulso Diferencial (DPV) e a Voltametria de Onda Quadrada (SWV) (SCHOLZ, 2010).

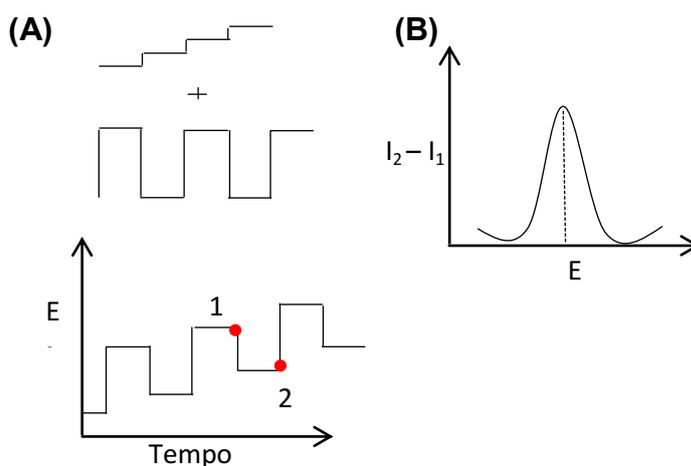
Na técnica de DPV a programação de potencial é realizada aplicando-se pulsos, de mesma amplitude, superpostos em uma rampa linearmente crescente sendo a corrente amostrada em dois intervalos de tempo: o primeiro intervalo é imediatamente antes da aplicação do pulso e o segundo, imediatamente após o final do pulso, como demonstrado na Figura 5 (ZOSKI, 2007; SCHOLZ, 2010). O valor final da corrente é a diferença entre os dois valores medidos e este processo reduz os efeitos da corrente capacitiva, aumentando a sensibilidade e a resolução da técnica. O voltamograma gerado é chamado de voltamograma de pulso diferencial (WANG, 2006).

Figura 5. (A) Representação da forma de onda aplicada e (B) resposta de corrente obtida para a técnica DPV.



Na técnica SWV a programação de potencial é realizada na forma de uma escada, onde pulsos de potencial são sobrepostos em uma escada de potenciais de altura constante, de tal forma que o pulso direto (sentido catódico) coincida com o início do degrau da rampa e o pulso reverso (sentido anódico) coincida com a metade da etapa da rampa em degraus. A corrente é amostrada ao final dos pulsos direto e reverso como pode ser visualizado na Figura 6 (ZOSKI, 2007; SCHOLZ, 2010). O valor final da corrente é a diferença entre os dois valores medidos e este processo reduz ainda mais os efeitos da corrente capacitiva, aumentando a sensibilidade da técnica. O voltamograma gerado é chamado de voltamograma de onda quadrada (WANG, 2006).

Figura 6. (A) Representação da forma de onda aplicada e (B) resposta de corrente obtida para a técnica SWV.



3.5. Eletrodos quimicamente modificados

Os eletrodos quimicamente modificados podem ser obtidos através da imobilização de espécies quimicamente ativas em sua superfície, a fim de obter uma função eletroquímica inexistente ou de difícil alcance usando os eletrodos convencionais. Em geral as modificações resultam na transferência das propriedades físico-químicas do modificador para o eletrodo e no aumento da seletividade e sensibilidade (ZOSKI, 2007).

A escolha do material para o eletrodo base, cuja superfície sofrerá a modificação, é um aspecto importante. Este substrato deve apresentar características eletroquímicas apropriadas, tais estabilidade térmica, condutividade elétrica, além de ser adequado para o método de imobilização selecionado (SOUZA, 1997; PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002). Dentre os materiais convencionais utilizados como eletrodo base, destaca-se o Carbono Vítreo, pois apresenta boa estabilidade térmica e boa condutividade elétrica (LOWINSOHN e BERTOTTI, 2006).

Uma das formas mais comuns de incorporar um modificador na superfície de um eletrodo é o recobrimento com filme polimérico (WANG, 2006). Nesse contexto, uma estratégia interessante no cenário da preparação dos eletrodos modificados é a associação de nanomateriais eletroativos com polímeros, obtendo-se assim, filmes condutores com excelentes aderências e alta robustez em substratos como carbono vítreo (SILVA et al., 2017; VICENTINI et al., 2015).

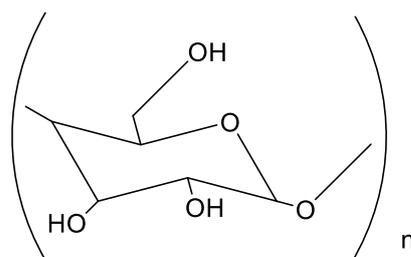
Dentre os materiais condutores, o *carbon black* (CB) é um material de carbono nanoestruturado que possui várias propriedades de interesse para a análise eletroquímica, como alta área de superfície, estabilidade térmica e elétrica e baixo custo (VICENTINI et al., 2015). O uso deste material condutor garante desempenho eletroquímico e analítico ao CME, uma vez que facilita a condução de elétrons e íons (KALCHER et al., 1995). Além disso, os materiais de carbono apresentam baixa corrente de fundo e uma ampla janela de potencial (KALCHER et al., 1995; VICENTINI et al., 2015; MACIEL et al., 2017). Devido a estas excelentes propriedades, o CB tem sido bastante utilizado em química eletroanalítica, incluindo estudos sobre determinação de agrotóxicos (VICENTINI et al, 2015; DEROCO; LOURENCAO; FATIBELLO-FILHO, 2017).

Existe uma variedade de métodos para imobilização de filmes poliméricos sobre superfícies de substratos, tais como: *dip coating* (revestimento por imersão), *spin coating* (revestimento por centrifugação), *drop coating* (revestimento por gota) e eletropolimerização (ZOSKI, 2007). Dentre estes, o mais utilizados é o *drop coating*, cuja formação da camada polimérica sobre a superfície do eletrodo se dá a partir de soluções do material dissolvido e/ou disperso, após um volume conhecido da solução ser gotejado sobre a superfície do eletrodo, seguido da evaporação do solvente (FUNGARO e BRETT, 2000; BARD e FAULKNER, 2001; ZOSKI, 2007).

O uso de polímeros naturais, como por exemplo, celulose, amido, pectina, quitosana e alginato, na confecção de eletrodos tem sido promissor devido à disponibilidade, baixo custo, baixa toxicidade e biodegradabilidade desses materiais (GOMBOTZ and WEE, 2012; HAROON et al., 2016; LESSA et al., 2017; MACIEL et al., 2017; OLIVEIRA et al., 2017). Cabe salientar que, nos últimos anos, há uma crescente preocupação ambiental em busca de um desenvolvimento sustentável e, nesse contexto, a busca por materiais de fontes renováveis vem aumentando, na tentativa de substituir matérias primas de fontes não renováveis (CALEGARI; DE OLIVEIRA, 2016).

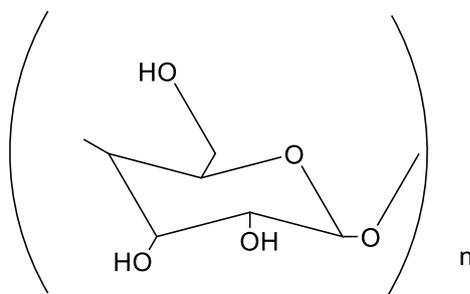
A celulose é um biopolímero de cadeia linear composto por unidades de D-glicose ligadas por ligações β - 1,4, que possui uma estrutura fibrosa constituinte da parede celular das plantas (OLIVEIRA et al., 2017). A celulose pode ser extraída, por exemplo, da casca de arroz, um resíduo agrícola abundante em países produtores de arroz, como o Brasil (VIDAL; HORA, 2014). Na Figura 7 pode ser observada a estrutura molecular da unidade repetitiva que constitui o biopolímero celulose (OLIVEIRA et al., 2017).

Figura 7. Estrutura molecular da unidade repetitiva que constitui o biopolímero celulose.



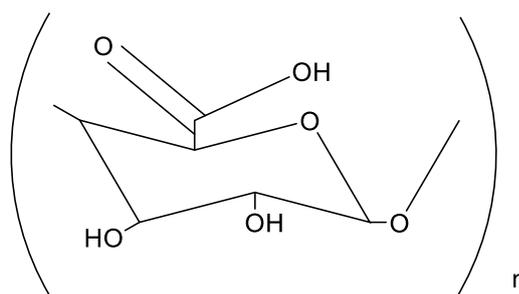
O amido é um biopolímero de cadeia ramificada, composto por unidades de D-glicose ligadas por ligações α -1,4 e α -1,6 (HAROON et al., 2016). A composição do amido, que se apresenta na forma de grânulos, é definida por dois polímeros: amilose e amilopectina, ambos formados pelo monômero D-glicose (REIS; ASCHERI; DEVILLA, 2012). O amido é sintetizado pelas plantas, sendo utilizado como fonte de reserva energética. Entre as principais fontes de amido, encontra-se o arroz, do qual este pode ser extraído (ZAVAREZE et al., 2009). Na Figura 8 pode ser observada a estrutura molecular da unidade repetitiva que constitui o biopolímero amido (HAROON et al., 2016).

Figura 8. Estrutura molecular da unidade repetitiva que constitui o biopolímero amido.



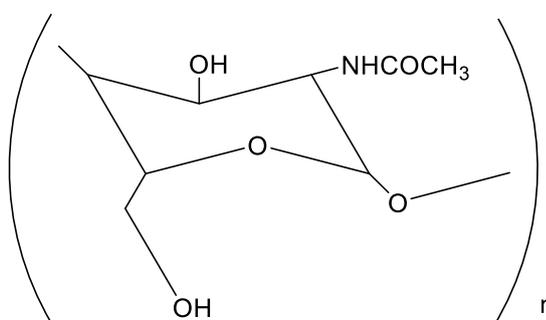
A pectina é um biopolímero de cadeia linear composto por unidades de D-ácido galacturônico ligadas por ligações α -1,4, que está presente na parede celular de plantas e frutas (SANTI; BERGER; DA SILVA, 2014). A casca de laranja é rica em pectina, além de ser um resíduo abundante proveniente das agroindústrias, tornando a extração da pectina uma aplicação interessante para este resíduo (LESSA et al., 2017). Na Figura 9 pode ser observada a estrutura molecular da unidade repetitiva que constitui o biopolímero pectina (SANTI; BERGER; DA SILVA, 2014).

Figura 9. Estrutura molecular da unidade repetitiva que constitui o biopolímero pectina.



A quitosana é um polímero de origem natural, de cadeia linear composto unidades de 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose ligadas por ligações β - 1,4 e é proveniente da desacetilação, total ou parcial, da quitina, sendo a quitina um resíduo da indústria pesqueira, uma vez que compõe o exoesqueleto de crustáceos e invertebrados marinhos (HEINEMANN, 2017). Na Figura 10 pode ser observada a estrutura molecular da unidade repetitiva que constitui o polímero quitosana (MACIEL et al., 2017).

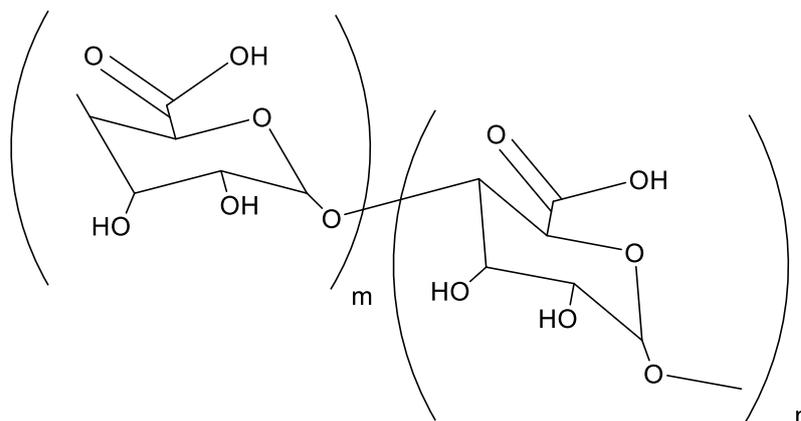
Figura 10. Estrutura molecular da unidade repetitiva que constitui o polímero quitosana.



O alginato é um biopolímero composto por unidades de ácido D-manurônico (M) ligadas por ligações β -1,4 e unidades de ácido L-gulurônico (G) ligadaspor ligações α -1,4 e está presente na parede celular de macroalgas marrons, podendo ser extraído destes organismos. O alginato destaca-se por possuir grande capacidade de adsorver cátions, e, além disso, capacidade de adsorção também para compostos orgânicos, como PQ, conforme demonstrado em estudos descritos na literatura (COCENZA et al., 2012; RASHIDZADEH; OLAD; HEJAZI, 2017). Na Figura 11 pode ser observada a

estrutura molecular das unidades repetitivas que constituem o biopolímero alginato.

Figura 11. Estrutura molecular das unidades repetitivas que constituem o biopolímero alginato.



Com o intuito de modificar e melhorar as propriedades dos polímeros podem ser realizadas reações de reticulação, através da adição de agentes reticulantes, tais como glutaraldeído (GA), epícloridrina (ECH) e, em alguns casos, sais iônicos como cloreto de cálcio (CaCl_2) (KULKARNI et al, 2000; DE PAULA et al 2010; ZHANG et al, 2013). A reticulação polimérica é um processo que ocorre quando cadeias poliméricas lineares são interligadas por ligações cruzadas, produzindo redes tridimensionais (AKCELRUD, 2007). Os polímeros reticulados exibem diferenças consideráveis em suas propriedades, dentre as quais, podemos citar maior estabilidade (LIMA et al., 2007; DE PAULA et al., 2010).

Os agentes reticulantes podem ser classificados como reticulantes químicos ou físicos, cuja classificação é feita com base na interação entre o agente reticulante e o polímero (PAWAR e EDGAR, 2012). Através da reticulação química, o agente reticulante (por exemplo, GA e ECH) faz ligações covalentes intermoleculares entre as cadeias do polímero, sendo esta reação irreversível (KULKARNI et al, 2000; ZHANG et al, 2013). Enquanto que, a reticulação física é obtida através do uso de agentes reticulantes (por exemplo, sais iônicos) que estabelecem interações iônicas entre as cadeias dos polímeros, sendo esta reação reversível (DE PAULA et al 2010; PAWAR e EDGAR, 2012).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Instrumentação

- Balança analítica de precisão $\pm 0,1$ mg (Shimadzu, Japão);
- Banho ultrassom (Cristófoli Biosegurança, Brasil);
- Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (Shimadzu, Japão).
- Micropipetadores automáticos com volume variando entre 0,5-10 μL (Eppendorf, Alemanha)
- Micropipetadores automáticos com volume variando entre 100-1000 μL (Labmate, Polônia);
- Microscópio Eletrônico de Varredura JSM 6610 LV (JEOL, Japão);
- Moinho de bolas com câmara fechada MA350 (Marconi, Brasil);
- Multipotenciostato/Galvanostato M204 (Autolab, Holanda) com analisador voltamétrico 663 VA Stand (Metrohm, Suíça), conectados por uma interface IME 663 (Autolab, Suíça), controlado pelo Software Nova 2.1 e equipado com célula eletroquímica de quartzo com compartimento único, composta por eletrodo de trabalho quimicamente modificado e eletrodos de referência e indicador, Ag/AgCl ($\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$) e platina, respectivamente;
- pHmetro titrando 888 (Metrohm, Suíça) equipado com um eletrodo de vidro combinado com um eletrodo de referência de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$);
- Processador de alimentos convencional 700 W (Philips Walita, Brasil);
- Sistema de purificação de água Mili-Q (Direct-Q UV3®, Alemanha);

4.2 Reagentes e soluções

Os seguintes reagentes utilizados foram de grau analítico e todas as soluções foram preparadas com água ultrapura. Foram utilizados:

- Acetato de sódio (Sigma-Aldrich, EUA);
- Ácido acético (Neon, Brasil);

- Ácido bórico (Synth, Brasil);
- Ácido clorídrico (Synth, Brasil);
- Ácido nítrico (Sigma-Aldrich, EUA);
- Ácido ortofosfórico (Sigma-Aldrich, EUA);
- Ácido sulfúrico (Sigma-Aldrich, EUA);
- Álcool etílico (Synth, Brasil);
- Alginato de sódio, proporção manurônica/gulurônica aproximada de 1,56 (Sigma-Aldrich, EUA cedido pelo Laboratório de Tecnologia e Desenvolvimento de Compósitos e Materiais Poliméricos (Lacopol) – UFPel);
- Amido, 30% de amilose (cedido pelo Lacopol – UFPel);
- Atrazina (Sigma-Aldrich, EUA);
- *Carbon black* (VXC72R cedido pela empresa Cabot Corporation);
- Celulose (extraída de casca de arroz conforme procedimento adaptado de OLIVEIRA et al., 2017 e cedido pelo Lacopol – UFPel);
- Cloreto de Cálcio (Vetec, Brasil);
- Epicloridrina (Sigma-Aldrich, EUA);
- Fosfato de sódio dibásico (Sigma-Aldrich, EUA);
- Fosfato de sódio monobásico (Neon, Brasil);
- Glifosato (Sigma-Aldrich, EUA);
- Gluteraldeído (Sigma-Aldrich, EUA);
- Grafite (Synth, Brasil);
- Hidróxido de Sódio (Dinâmica, Brasil);
- Nanotubos de carbono (cedido pelo Laboratório de Nanomateriais - UFMG);
- Paraquate (Sigma-Aldrich, EUA);
- Pectina (extraída de casca de laranja conforme LESSA et al., 2017 e cedido pelo Lacopol – UFPel);
- Quitosana, 75% desacetilada (Sigma-Aldrich, EUA);
- Soluções padrão de Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, V, Zn – 1000 mg L⁻¹ (SpecSol, Brasil);
- Tebuconazol (Sigma-Aldrich, EUA).

4.2.1 Preparo dos tampões

Os tampões utilizados neste trabalho foram Britton-Robinson, fosfato e acetato. O tampão Britton-Robinson ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$) foi preparado a partir de soluções $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético, ácido ortofosfórico e ácido bórico e para o ajuste do pH (2 a 8) utilizou-se uma solução de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. O tampão ácido acético ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$) pH 6 foi preparado a partir de soluções $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético e acetato de sódio. O tampão fosfato ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$) pH 6 foi preparado a partir de soluções $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de fosfato de sódio monobásico e fosfato de sódio dibásico.

4.2.2 Preparo das soluções de Paraquate e interferentes avaliados (Atrazina, Tebuconazol, Glifosato, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, V, Zn).

A solução estoque de PQ 1000 mg L^{-1} foi preparada pela dissolução de 10 mg do sólido em 10 mL de água ultrapura. A partir desta solução, preparou-se diariamente uma solução trabalho de PQ 40 mg L^{-1} .

Também foram preparadas soluções estoque e trabalho para os interferentes avaliados neste trabalho. A solução estoque de Glifosato 500 mg L^{-1} foi preparada pela dissolução de 5 mg do sólido em 10 mL de água ultrapura, a partir da qual, preparou-se uma solução trabalho de 50 mg L^{-1} . A solução estoque de Atrazina e Tebuconazol 500 mg L^{-1} foi preparada pela dissolução de 5 mg do sólido em 10 mL de acetona, a partir da qual, preparou-se uma solução trabalho de 50 mg L^{-1} em água ultrapura. As soluções trabalho de Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, V, Zn 50 mg L^{-1} foram preparadas pela dissolução de 500 μL da solução estoque 1000 mg L^{-1} em água ultrapura.

4.2.3 Extração da celulose

O procedimento de extração da celulose de casca de arroz foi realizado pelo Lacopol – UFPEI e compreendeu as seguintes etapas: as cascas de arroz foram lavadas com água destilada, secas ($50 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h), trituradas e peneiradas (32 mesh). Para a remoção da hemicelulose e da lignina das cascas trituradas, realizou-se um tratamento alcalino com uma solução de

NaOH (4% m/v) em um reator de vidro com agitação mecânica mantido em banho termostático a 80 °C por 4 h. No final da reação, a suspensão foi filtrada e lavada com excesso de água destilada. Após o tratamento alcalino, as cascas foram branqueadas, com o objetivo de remover a lignina restante. O branqueamento foi realizado com a adição das cascas em uma solução contendo 27 g de NaOH e 75 g de ácido acético em 1 L de água. Este material foi colocado em um reator de vidro com agitação mecânica em banho termostático a 90 °C durante 4 h e, depois disso, foi filtrado e lavado com água destilada em excesso. O material obtido (fibra de celulose) foi seco a 50 °C durante 24 h (OLIVEIRA et al., 2017).

4.2.4 Extração da pectina

O procedimento de extração da pectina de casca de laranja foi realizado pelo Lacopol – UFPel e compreendeu as seguintes etapas: as cascas de laranja foram picadas manualmente e lavadas com água destilada. As cascas lavadas foram mantidas sob agitação durante 2 h à temperatura ambiente (25 °C) em 50 mL de uma solução HNO₃ (0,1 mol L⁻¹) para extração da pectina. A pectina foi recuperada usando filtração a vácuo, lavada com água destilada até atingir pH neutro e seca a 50 °C. Para reduzir o grau de esterificação, a pectina extraída foi dissolvida em 50 mL de uma solução NaOH (1 mol L⁻¹) e agitada durante 6 h a 50 °C. Então, a pectina saponificada foi filtrada e precipitada em etanol. Recuperou-se o precipitado utilizando filtração a vácuo. A pectina desesterificada foi seca sob vácuo à temperatura ambiente durante 48 h (LESSA et al., 2017).

4.2.5 Funcionalização dos Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono (CNTF, do inglês *Carbon Nanotube Functionalized*) foram funcionalizados conforme GARCIA et al., 2013. Estes foram submetidos a um pré-tratamento químico utilizando uma mistura de ácido nítrico concentrado e ácido sulfúrico em uma proporção 1:3, respectivamente. A mistura foi lavada com água ultrapura até atingir um nível de pH 6 a 7 e, então, foi seca em estufa durante 6 h a 120 °C.

4.3 Amostras

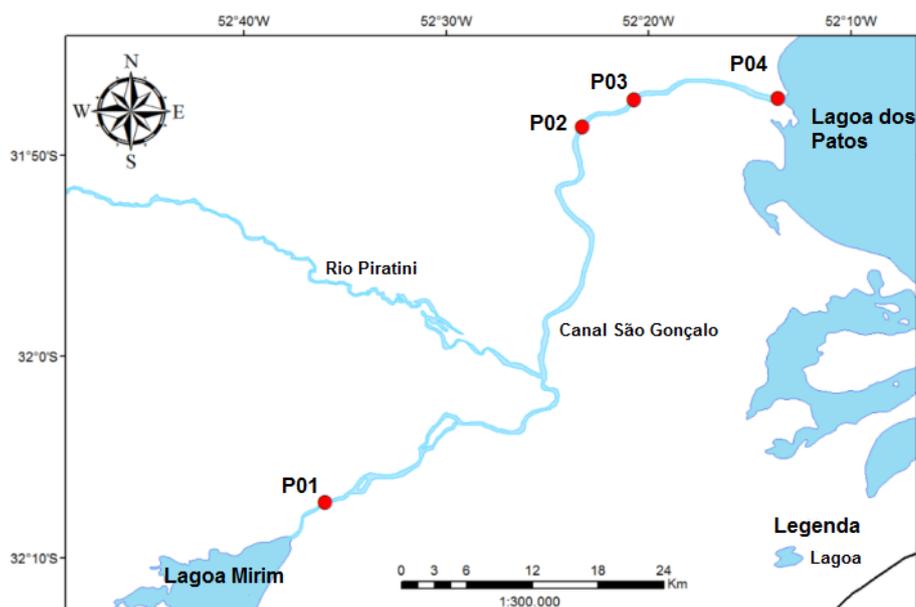
4.3.1 Interesse ambiental

As amostras de interesse ambiental utilizadas neste trabalho são água do Canal São Gonçalo e foram coletadas, pela Agência da Lagoa Mirim (ALM), no mês de novembro de 2017 em quatro pontos, de acordo com as coordenadas da Tabela 6 e o mapa da Figura 12. Estas amostras foram coletadas a aproximadamente 20 cm da superfície e armazenadas em frascos de vidro âmbar previamente descontaminados. Durante a coleta e transporte até o Laboratório de Eletro Espectro Analítica da Universidade Federal do Rio Grande, as amostras foram mantidas refrigeradas em isopor com gelo (CETESB, 2011). As amostras foram filtradas utilizando-se membranas de acetato de celulose contendo poros com diâmetro de 0,45 µm antes da análise.

Tabela 6. Descrição e georreferenciamento dos pontos de coleta.

	Descrição dos pontos	Latitude Sul	Longitude Oeste
P 01	Vila de Santa Isabel	31°76'14.72"	52°28'82.49"
P 02	Eclusa do Canal São Gonçalo	31°78'25.02"	52°31'89.03"
P 03	Ponte do trem	31°79'11.84"	52°34'86.73"
P 04	Região da Barra	31°82'03.16"	52°39'27.52"

Figura 12. Localização geográfica dos pontos de coleta de amostras de água no Canal São Gonçalo.



4.3.2 Interesse alimentício

As amostras de interesse alimentício foram bebidas adquiridas no comércio local da cidade de Pelotas, Rio Grande do Sul, sendo 3 amostras de água mineral sem gás de marcas diferentes, 2 amostras de refrigerante de limão, 5 amostras de suco de fruta artificial de diferentes sabores (laranja, maracujá, morango, uva, abacaxi), 5 amostras de suco de soja saborizado artificialmente (laranja, morango, uva, abacaxi e maçã), 15 amostras de cerveja pilsen de marcas diferentes, 4 amostras de cerveja malzbier de marcas diferentes e 2 amostras de cerveja sem álcool de marcas diferentes. As amostras de refrigerante de limão, suco de fruta artificial e cerveja foram filtradas utilizando-se membranas de acetato de celulose contendo poros com diâmetro de 0,45 μm antes da análise.

4.4 Controle de contaminação

Todos os materiais utilizados foram mantidos em uma solução de HNO_3 10% (v/v) por 24 horas para a descontaminação. Antes da utilização, os materiais foram lavados com água ultrapura em abundância. A

descontaminação das células voltamétricas foi realizada em solução de HNO_3 20% (v/v).

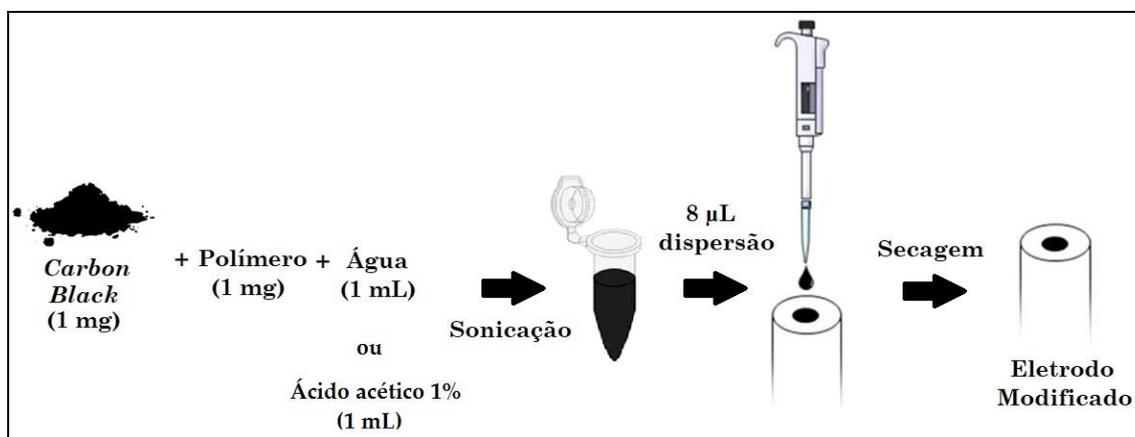
4.5 Parâmetros avaliados no desenvolvimento do CME

Inicialmente, o eletrodo de GC foi polido manualmente em algodão umedecido com água ultrapura e submetido à limpeza com álcool etílico e água ultrapura em banho ultrassônico por 5 minutos. Após o eletrodo foi condicionado em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (100 ciclos de -1 a 1 V) por CV.

4.5.1 Avaliação da influência dos polímeros

Para o preparo da dispersão utilizada para modificação do eletrodo de GC, primeiramente, as soluções dos polímeros alginato, celulose, pectina, amido e quitosana foram obtidas (1 mg de cada polímero em 1 mL de água ultrapura, exceto quitosana que foi solubilizada em 1 mL de ácido acético 1% (v/v), e, sendo que, alginato, celulose, pectina e amido permanecerem durante 3 h à temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ para solubilização). Em cada uma das soluções foi adicionado 1 mg de CB e esse meio foi homogeneizado em um banho ultrassom a 25°C por 60 minutos. Por fim, $8 \mu\text{L}$ do material disperso (polímero e condutor) foi imobilizado na superfície do eletrodo de GC previamente polido e condicionado, permanecendo em dessecador por 12 horas para evaporação do solvente. Na Figura 13 estão ilustradas as etapas do preparo do CME.

Figura 13. Esquema geral representativo da preparação dos CME.



4.5.2 Avaliação da influência dos materiais condutores

Após a escolha do melhor polímero, foi feita a avaliação do melhor condutor. Nesta etapa avaliaram-se os condutores CB, grafite e CNTF.

4.5.3 Avaliação da influência da reticulação do polímero selecionado

Utilizando o melhor resultado da etapa anterior, foi feita a avaliação da influência do uso de agentes reticulantes químicos e físicos, através de duas formas:

1) O polímero selecionado foi reticulado *ex situ* pelo Lacopol – UFPel, através do uso dos agentes reticulantes GA, ECH e Ca^{2+} e então foi utilizado para o preparo da dispersão. Para tal, ALG foi solubilizado em água destilada durante 4 h a 50 °C resultando em uma solução com concentração igual a 2% m/v. Para reticulação química utilizou-se os agentes reticulantes GA e ECH. Para a reticulação com GA, a solução aquosa de ALG foi adicionada em excesso de etanol e, em seguida, o pH do sistema foi ajustado para 4 com HCl (0,1 mol L⁻¹). GA (150 µL da solução 5,7 mol L⁻¹) foi adicionado e o sistema reacional foi mantido sob agitação magnética a temperatura ambiente (25 °C) *overnight*. Após o ALG reticulado com GA foi filtrado, lavado com excesso de etanol e seco em estufa (50 °C por 24 h). De modo paralelo, para a reticulação com ECH, o pH da solução de ALG foi ajustado para 10 com NaOH (1 mol L⁻¹) e, então, ECH (5 mL da solução 1,2 mol L⁻¹) foi adicionada. O sistema foi mantido sob agitação magnética a temperatura ambiente (25 °C) *overnight* e o material resultante foi precipitado com acetona, filtrado, lavado com acetona para remoção do agente reticulante não reagido e seco em estufa (50 °C por 24 h). Para a reticulação física a solução de ALG foi vertida cuidadosamente em uma solução aquosa de CaCl_2 (5% m/v) e o meio foi mantido sob agitação magnética a temperatura ambiente (25 °C por 60 minutos). O ALG, que foi instantaneamente reticulado pelos íons Ca^{2+} , foi filtrado e lavado abundantemente com água destilada para remoção do excesso de Ca^{2+} . O ALG- Ca^{2+} foi então seco em estufa (50 °C por 24 h). Por fim, ALG reticulado com GA, ECH e Ca foram triturados e mantidos em dessecador para posterior utilização e caracterização.

2) O polímero foi reticulado *in situ* através da adição de 0,2 mL de soluções dos agentes reticulantes glutaraldeído 1%, epicloridrina 1% e cloreto de cálcio 1% à dispersão, que continha o polímero e o condutor selecionado.

4.6 Caracterização do CME

As dispersões utilizadas para a modificação do eletrodo foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). O comportamento eletroquímico foi avaliado por CV.

Para a realização das análises por SEM as amostras foram fixadas em um *stub* utilizando uma fita adesiva dupla face e em seguida foram recobertas com ouro. Para isto, foi utilizado um equipamento da Dentun Vacuum, no qual a amostra ficou exposta durante 120 s a uma corrente de 50 mA. Esta análise foi realizada no Centro de Microscopia da Zona-Sul (CEME-Sul), da FURG.

Para a realização das análises de FTIR, as amostras foram maceradas com KBr e prensadas na forma de pastilhas. Os espectros foram obtidos na região de número de onda de 400-4000 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} no modo transmissão. Esta análise foi realizada na Central Analítica do Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos (CCQFA), da Universidade Federal de Pelotas (UFPEl).

4.7 Parâmetros avaliados para determinação voltamétrica

Foram avaliados parâmetros tais como pH (2 a 8), eletrólito (tampões fosfato, Britton-Robinson e acetato) e concentração do tampão/eletrólito (0,05; 0,1; 0,2 e 0,3 mol L^{-1}).

Os parâmetros instrumentais inerentes à DPV avaliados foram potencial *step* (-0,001 à -0,01 V), amplitude (0,01 à 0,12 V), modulação do tempo (0,008 à 0,03 s) e potencial de deposição (de -0,25 a -0,4 V).

Os parâmetros instrumentais inerentes à SWV avaliados foram amplitude (0,01 à 0,1 V), frequência (de 10 a 150 Hz) e tempo de deposição (0 a 30 s).

4.8 Desempenho analítico

4.8.1 Avaliação da estabilidade e precisão intermediária do CME

Para a avaliação da estabilidade do eletrodo ALG-GA-CB/CV foram realizadas 50 varreduras através da técnica SWCV. Para o estudo da precisão intermediária, avaliou-se a resposta do eletrodo ALG-GA-CB/CV imobilizado em dias diferentes (3 dias) frente a 1 mg L^{-1} de PQ.

4.8.2 Avaliação dos interferentes

Os possíveis efeitos de interferência de algumas substâncias concomitantes majoritárias como metais (Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, V e Zn) e outros pesticidas (atrazina, glifosato e tebuconazol) normalmente encontrados em amostras de águas superficiais foram investigados (BARBOSA; WALLNER-KERSANACH; BAUMGARTEN, 2012; MARTINI et al, 2013). Para esta avaliação foram realizadas análises voltamétricas nas condições otimizadas do método proposto (SWCV), adicionando-se 1 mg L^{-1} de cada um dos possíveis interferentes avaliados e 1 mg L^{-1} de PQ na célula. Inicialmente analisou-se o possível interferente e após, adicionou-se o PQ.

4.8.3 Faixa de trabalho, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)

A faixa de trabalho avaliada variou de $0,4$ a 2 mg L^{-1} . Para os cálculos dos limites de detecção e quantificação instrumentais, analisou-se 10 vezes o eletrólito (tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e o valor de corrente obtido para o sinal do potencial de pico (E_p) do PQ ($-0,6 \text{ V}$) foi utilizado para os cálculos, através das Equações 1 e 2 (ANVISA, 2017b). Os cálculos dos limites de detecção e quantificação do método foram feitos através da curva analítica obtida a partir da análise das amostras, usando as equações 1 e 2 (ANVISA, 2017b).

$$LD = 3,3 \sigma / IC \text{ (Equação 1)}$$

$$LQ = 10 \sigma / IC \text{ (Equação 2)}$$

Onde:

σ = estimativa do desvio padrão referente a dez leituras do branco (n=10);

IC = coeficiente angular da curva analítica no branco ou amostra.

4.8.4 Exatidão e Precisão

A avaliação da exatidão e da precisão foi realizada através de ensaios de fortificação do analito (em triplicata) nas amostras. Os ensaios foram feitos adicionando-se quantidades conhecidas de PQ nas amostras, em três níveis de concentração, como recomendado pela ANVISA (2017b). Na análise de compostos orgânicos, a exatidão é estudada através de ensaios de fortificação, uma vez que, normalmente, não existem materiais de referência certificados (SANTE, 2017).

As análises estatísticas realizadas neste trabalho foram feitas utilizando o software Statistica.

4.9 Aplicabilidade

O método proposto foi aplicado para a determinação de PQ em amostras de interesse ambiental (água do Canal São Gonçalo) e alimentício (água mineral, refrigerante de limão, suco de fruta artificial, suco de soja saborizado artificialmente, cerveja pilsen, cerveja pilsen sem álcool e cerveja malzbier). Utilizou-se Voltametria Catódica de Onda Quadrada (SWCV, do inglês *Square Wave Cathodic Voltammetry*) e uma célula voltamétrica contendo 9 mL de eletrólito (tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 6) e 1 mL de amostra previamente filtrada. Em todas as determinações as soluções foram purgadas com gás N₂ de alta pureza (99,8%) por 5 minutos.

O eletrodo de trabalho utilizado foi ALG-GA-CB/CV, obtido em duas etapas: Primeira: a dispersão de 1 mg de ALG (previamente solubilizado em 1 mL de água durante 3 h à 50 °C) e 1 mg de CB foi realizada em ultrassom por 60 minutos. Segunda: adição de 0,2 mL de GA 1% à solução obtida na primeira etapa e dispersão por mais 8 minutos em banho ultrassom. Por fim, 8

μL da solução modificadora foi imobilizada na superfície do eletrodo de GC previamente polido e o eletrodo permaneceu em dessecador por 12 horas para evaporação do solvente. Como eletrodos de referência e contra-eletrodo utilizou-se $\text{Ag/AgCl KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$ e platina, respectivamente.

Os parâmetros voltamétricos utilizados para a análise foram $E_{\text{inicial}} = -0,4 \text{ V}$; $E_{\text{final}} = -0,8 \text{ V}$, $E_{\text{step}} = -0,01 \text{ V}$; amplitude = $0,06 \text{ V}$ frequência = 100 Hz .

O método de calibração utilizado foi o de adição padrão, por meio de 5 adições sucessivas de $100 \mu\text{L}$ de uma solução de 40 mg L^{-1} de PQ na célula voltamétrica (cada adição corresponde a $400 \mu\text{g L}^{-1}$). Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

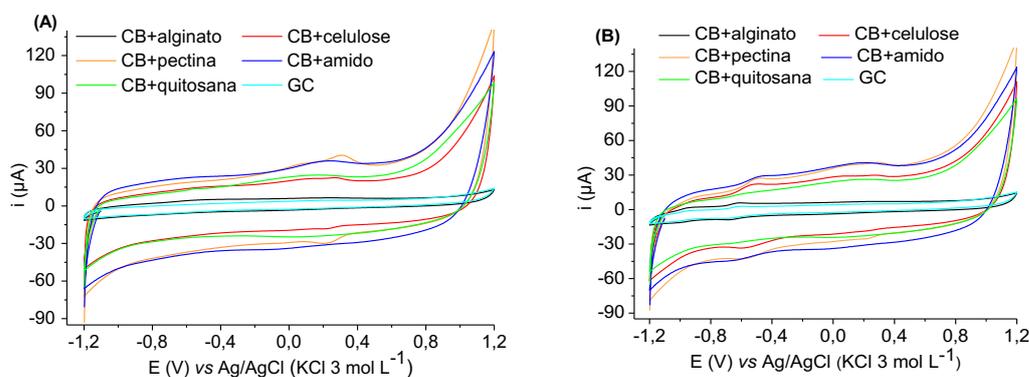
Em todas as etapas do desenvolvimento do CME, assim como nas etapas de otimização do método voltamétrico nas quais avaliou-se o pH, eletrólito suporte e concentração do eletrólito suporte foi utilizada uma concentração de 50 mg L^{-1} de PQ, com o intuito de garantir uma resposta voltamétrica com maior intensidade de corrente e facilitar a escolha da melhor resposta eletroquímica.

5.1 Desenvolvimento do CME

5.1.1 Avaliação da influência dos polímeros na resposta voltamétrica de paraquate

Inicialmente foi feita a avaliação da influência dos polímeros alginato, celulose, pectina, amido e quitosana, contendo CB como material condutor incorporado ao filme, na resposta voltamétrica de PQ, através da CV. Nas Figuras 14 A e B é possível observar os voltamogramas cíclicos obtidos utilizando-se os polímeros (alginato, celulose, pectina, amido, quitosana) e CB, assim como GC sem e com a adição de 50 mg L^{-1} de PQ.

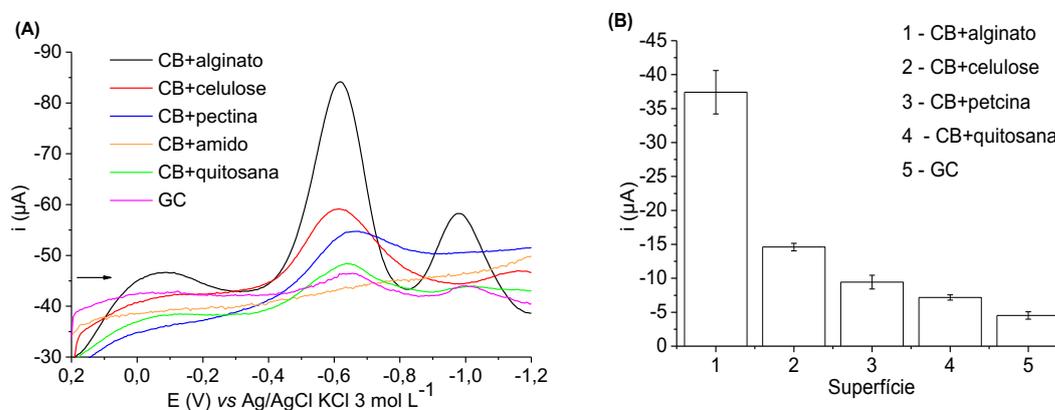
Figura 14. Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando-se filme de CB com alginato, celulose, pectina, amido, quitosana e GC sem **(A)** e com **(B)** 50 mg L^{-1} de PQ. Condições experimentais: 10 mL de tampão Britton-Robinson $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6), $E_{\text{inicial}} = -1,2 \text{ V}$, $E_{\text{retorno}} = 1,2 \text{ V}$, $E_{\text{final}} = -1,2 \text{ V}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.



Como pode ser observado na Figura 14 (A), nos voltamogramas obtidos na ausência de PQ (na faixa de potencial de -1,2 a 1,2 V) não foram observados picos de oxidação e redução para a maioria dos filmes, exceto para o filme CB+pectina, que apresentou um pico de oxidação ($E_p = 0,30$) e um pico de redução ($E_p = 0,23$). No entanto, conforme se observa na Figura 14 (B), para todos os filmes avaliados, os voltamogramas cíclicos obtidos na presença de PQ, apresentaram um par de picos redox (E_p oxidação de -0,59 V e E_p de redução de -0,65 V) na região de potencial descrita na literatura para o PQ (FIGUEIREDO-FILHO et al., 2010; YE; GU; WANG, 2012; EL HARMOUDI et al., 2013), demonstrando que estes filmes podem ser aplicados para a determinação voltamétrica de PQ. Adicionalmente, observa-se nas Figuras 14 (A) e (B) que, dentre os filmes avaliados, o filme CB+alginate apresentou menor corrente capacitiva, e, portanto, espera-se maior sensibilidade ao utilizar este filme no desenvolvimento do CME.

O desempenho dos eletrodos obtidos com CB e diferentes polímeros também foi avaliado por SWV na presença do PQ. Os voltamogramas e os valores de corrente obtidos para o pico de redução estão demonstrados nas Figuras 15 (A) e (B).

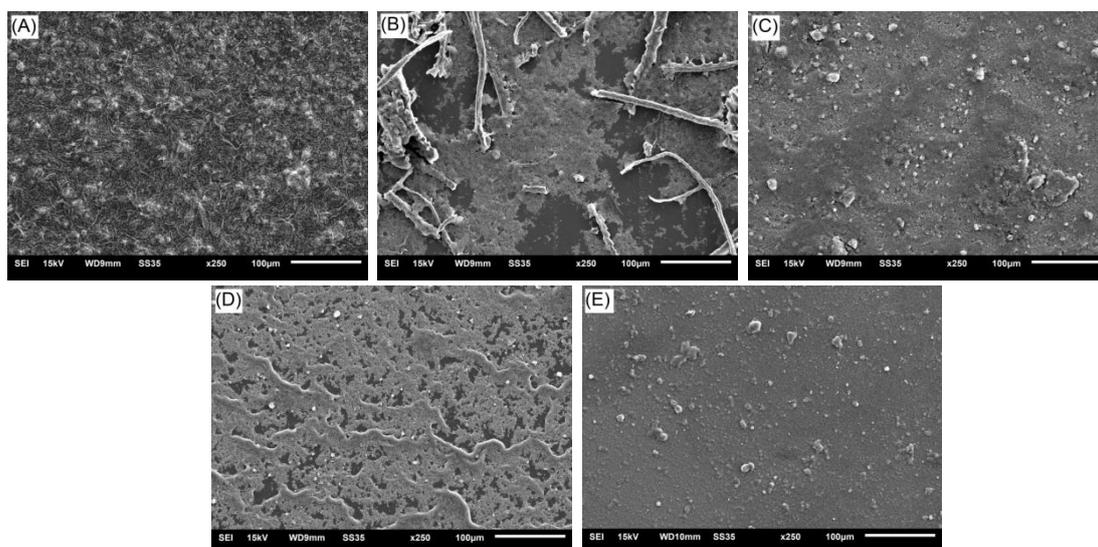
Figura 15. (A) Voltamogramas e **(B)** correntes obtidas por SWCV utilizando-se filmes de CB e alginato, CB e celulose, CB e pectina e CB e quitosana e GC ($n=3$). Condições experimentais: 50 mg L⁻¹ de PQ, 10 mL de tampão Britton-Robinson 0,02 mol L⁻¹ (pH 6), $E_{inicial} = 0,2$ V, $E_{deposição} = 0,2$ V, $t_{deposição} = 30$ s, $E_{final} = -1,2$ V, Estep = -0,005 V, Amplitude = 0,06 V e Frequência = 70 Hz.



Analisando os resultados apresentados na Figura 15, podemos observar que a modificação com CB+amido não apresentou resposta voltamétrica para o PQ no sentido catódico. Além disso, ao utilizar o CB+alginato, obteve-se uma resposta voltamétrica (para o pico em $-0,65$ V) com maior intensidade de corrente ($37,4 \mu\text{A} \pm 3,2 \mu\text{A}$) quando comparado quando utilizou-se CB e os outros polímeros (foram obtidos valores de corrente de $14,6 \pm 0,55 \mu\text{A}$; $9,44 \pm 1,01 \mu\text{A}$ e $7,17 \pm 0,39 \mu\text{A}$ para a modificação com CB e celulose, pectina e quitosana, respectivamente) e ao eletrodo de GC sem modificação ($4,53 \pm 0,54 \mu\text{A}$). Esses resultados justificam a modificação do eletrodo de GC com CB+alginato para o desenvolvimento de um novo método analítico para a detecção de PQ.

A Figura 16 apresenta as imagens obtidas por SEM para as dispersões de CB com (A) alginato, (B) celulose, (C) pectina, (D) amido e (E) quitosana.

Figura 16. Micrografias obtidas por SEM das dispersões de CB com (A) alginato, (B) celulose, (C) amido, (D) pectina e (E) quitosana.



Podemos observar que a micrografia obtida a partir da dispersão formada com o alginato e CB (Figura 16 A) apresenta uma boa homogeneidade, além da ausência de agregados macroscópicos. Ao utilizar celulose e CB (Figura 16 B), nota-se a presença de duas fases distintas, o que indica pouca interação entre os constituintes, acarretando na formação de um filme pouco homogêneo. No filme formado com amido e CB (Figura 16 C), há a presença de agregados macroscópicos, o que também acarreta na formação

de um filme não homogêneo. No filme formado por pectina e CB (Figura 16 D) observa-se pouca homogeneidade. No filme formado por quitosana e CB (Figura 16 E) também há a presença de agregados macroscópicos, e, por consequência, houve a formação de um filme não homogêneo.

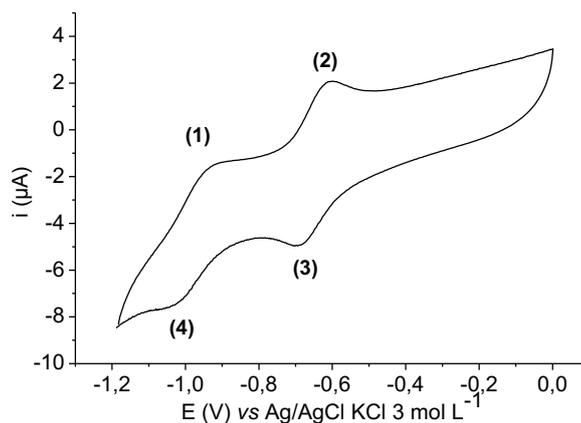
Para facilitar a dispersão e a distribuição do condutor na matriz do polímero, deve haver boa interação entre o polímero e o condutor. Esta interação pode ocorrer através da formação de ligações de hidrogênio entre os grupos funcionais presentes nos polímeros com os grupos presentes na superfície do CB, tais como quinonas, fenóis, carboxifenóis, lactonas, entre outros (KONWAR e CHOWDHURY, 2015). Além disso, quanto maior a viscosidade da solução, melhor será a dispersão do condutor, uma vez que, menor será sua mobilidade, o que dificulta sua reaglomeração (KOTSILKOVA et al., 2014). E, ainda, para que haja uma boa dispersão, um fator limitante trata-se da solubilidade do polímero no solvente (KONWAR e CHOWDHURY, 2015). Portanto, sugere-se que a melhor dispersão obtida para o filme de alginato e CB, quando comparada com as dispersões obtidas para os filmes de celulose, amido, pectina, quitosana e CB, possa ser explicada pela melhor interação entre o alginato e o CB, além da obtenção de uma solução mais viscosa (observado visivelmente) e de uma melhor solubilização do alginato na solução.

Levando-se em consideração as informações morfológicas reveladas pelas micrografias obtidas por SEM e os resultados obtidos da avaliação voltamétrica dos eletrodos para o PQ (Figura 15), pode-se inferir que dentre as modificações avaliadas, a que utilizou CB+alginato apresenta uma melhor condutividade e conseqüentemente melhor resposta eletroquímica, melhor homogeneidade, além da ausência de agregados macroscópicos. Além disso, polímeros que apresentam derivados carboxilados como o alginato, são negativamente carregados em meio neutro ou alcalino, e por isso, apresentam uma grande afinidade com cátions, como o PQ (PAWAR e EDGAR, 2012). Embora polímeros como a pectina também apresentem derivados carboxilados em sua estrutura (SANTI; BERGER; DA SILVA, 2014), sugere-se que as melhores respostas obtidas com o alginato se devem ao fato de que, nesta avaliação, utilizou-se alginato puro, adquirido comercialmente, enquanto que, a pectina utilizada foi extraída experimentalmente de casca de laranja, não sendo

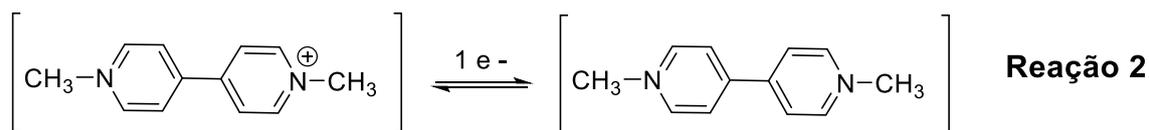
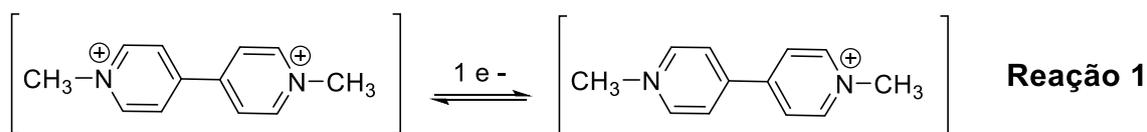
quantificada a porcentagem de pectina presente no material utilizado. Portanto, a modificação selecionada para os próximos estudos foi CB+alginato.

Na Figura 17, podemos observar o perfil eletroquímico do PQ utilizando o eletrodo ALG-CB/CV.

Figura 17. Voltamograma cíclico obtido utilizando ALG-CB/CV. Condições experimentais: 50 mg L⁻¹ de PQ, 10 mL de tampão Britton-Robinson 0,02 mol L⁻¹ (pH 6), E_{inicial} = -1,2 V, E_{retorno} = 0 V, E_{final} = -1,2 V, v = 100 mV s⁻¹.



Pode ser observado na Figura 17, que o voltamograma cíclico utilizando o eletrodo ALG-CB/CV apresentou dois picos de oxidação (1 e 2 com E_p de -0,93 -0,59 V, respectivamente) e dois picos de redução (3 e 4 com E_p de -0,65 e -0,99 V) para o PQ, que se referem aos processos redox demonstrados nas reações 1 e 2.



De acordo com a literatura, o primeiro processo redox está associado ao par redox dos picos representados como 1 e 4 (Figura 17) da reação 2,

enquanto o segundo processo se refere ao par redox dos picos representados como 2 e 3 (Figura 17) da reação 1. Os picos catódicos são atribuídos à redução de dois átomos de nitrogênio quaternários positivamente carregados do cátion paraquate (PQ^{2+}), que ocorre em duas etapas. (FIGUEIREDO-FILHO et al., 2010; YE; GU; WANG, 2012; EL HARMOUDI et al., 2013).

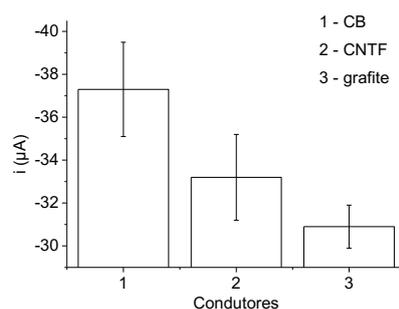
De acordo com a literatura, a reação de redução do PQ representada pelo pico 4 não ocorre tão facilmente quanto a reação de redução do PQ representada pelo pico 3 (YE; GU; WANG, 2012). Isso foi verificado experimentalmente, pois quando utilizou-se baixas concentrações de PQ (1 mg L^{-1}), o pico 4 não foi verificado, assim como o descrito por YE; GU; WANG (2012). Devido a este fato, para fins quantitativos, o pico catódico 3 foi selecionado para estudos posteriores.

5.1.2 Avaliação da influência de condutores na resposta voltamétrica de paraquate

Após a escolha do melhor polímero (ALG) na resposta voltamétrica de PQ, foi feita a avaliação com os condutores CB, grafite e CNTF, funcionalizados conforme Garcia et al., 2013.

Na Figura 18 estão demonstradas as respostas de intensidade da corrente do pico catódico (para o pico em $-0,65 \text{ V}$) obtidas por SWCV utilizando-se a modificação com ALG e os condutores CB, CNTF e grafite.

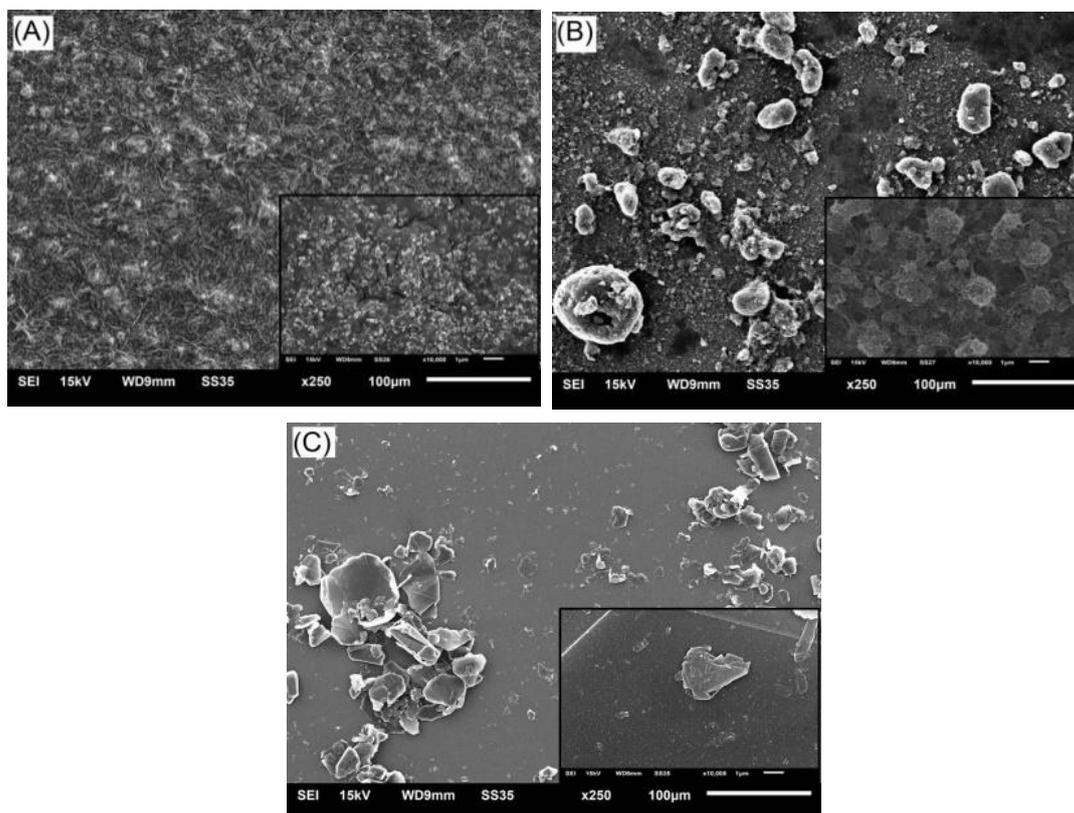
Figura 18. Correntes obtidas por SWCV utilizando-se ALG em meio dos condutores CB, CNTF e grafite ($n=3$). Condições experimentais: 50 mg L^{-1} de PQ, 10 mL de tampão Britton-Robinson $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH } 6$), $E_{\text{inicial}} = 0,2 \text{ V}$, $E_{\text{deposição}} = 0,2 \text{ V}$, $t_{\text{deposição}} = 30 \text{ s}$, $E_{\text{final}} = -1,2$, $\text{Estep} = -0,005 \text{ V}$, $\text{Amplitude} = 0,06 \text{ V}$ e $\text{Frequência} = 70 \text{ Hz}$.



Através do teste de Análise de Variância (ANOVA, do inglês *Analysis of Variance*), ao nível de significância de 95%, pode-se observar que o valor de p foi menor que 0,05 ($p = 0,013$) podendo-se inferir que as médias de corrente obtidas para PQ com os condutores avaliados são diferentes. A fim de identificar as diferenças existentes entre as médias obtidas foi aplicado o Teste de Tukey (nível de confiança de 95%) e pode-se observar que apenas a resposta de corrente obtida para o eletrodo com CB é diferente estatisticamente da resposta do eletrodo com grafite ($p = 0,012$).

Adicionalmente, a caracterização morfológica das dispersões com estes condutores foi obtida e os resultados estão demonstrados na Figura 19.

Figura 19. Micrografias obtidas por SEM das dispersões de ALG com **(A)** CB; **(B)** CNTF; **(C)** grafite.



Analisando as micrografias das diferentes dispersões, pode-se observar que ao se utilizar o condutor CB (Figura 19 A), houve a formação de um filme de maior homogeneidade, em comparação com os outros condutores avaliados (CNTF Figura 19 B e grafite Figura 19 C). Devido a esta maior homogeneidade

sugere-se que CB tem maior afinidade pelo ALG, o que evita sua aglomeração e melhora a dispersão.

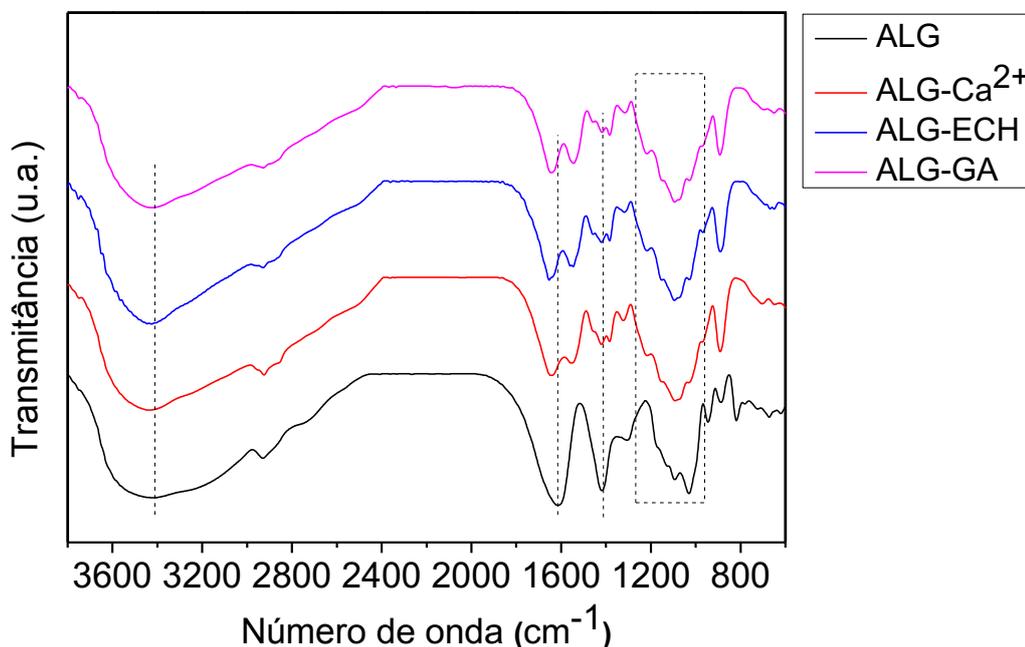
Sugere-se que a diferença na forma e tamanho das partículas possa ter influenciado na dispersão dos condutores na matriz do polímero, uma vez que quanto menor o tamanho da partícula, menor o espaço entre as partículas, e, conseqüentemente, melhor a dispersão (ZARBIN, 2007; VICENTINI et al., 2015). O condutor CB possui forma esférica e é composto por partículas em escala nanométrica, o condutor grafite possui forma lamelar e é composto por partículas em escala micrométrica, enquanto o condutor CNTF possui uma estrutura cilíndrica, com uma característica que dificulta sua dispersão em uma determinada matriz, a grande superioridade de seu comprimento frente ao seu diâmetro, além do fato de que estão fortemente ligados e entrelaçados entre si (ZARBIN, 2007).

Ainda, deve ser mencionado que, CB tem sido bastante utilizado em química eletroanalítica, incluindo estudos sobre determinação de agrotóxicos (VICENTINI et al, 2015; DEROCO; LOURENCAO; FATIBELLO-FILHO, 2017) pois, além ser de baixo custo, possui alta área de superfície, estabilidade térmica e elétrica (VICENTINI et al., 2015) e não necessita de etapa de funcionalização. Portanto, a dispersão de ALG e CB foi selecionada para os próximos estudos.

5.1.3 Avaliação da influência de agentes reticulantes na resposta voltamétrica de paraquate

Utilizando o melhor resultado da etapa anterior (ALG-CB), foi feita a avaliação da influência da reticulação do polímero na resposta voltamétrica de PQ. Primeiramente, a reticulação *ex situ* do ALG foi avaliada. Nesse sentido, dois agentes de reticulação química (GA e ECH) e um agente de reticulação física (Ca^{2+}) foram utilizados. As amostras de ALG reticuladas *ex situ*, bem como a de ALG puro, foram caracterizados por FTIR e os espectros obtidos estão demonstrados na Figura 20.

Figura 20. Espectros de FTIR obtidos para ALG e ALG-Ca²⁺, ALG-ECH, ALG-GA reticulados *ex situ*.



No espectro de FTIR obtido para o alginato (ALG), as principais bandas de absorção foram observadas na região entre 1600 e 1400 cm⁻¹. Essas bandas são atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C=O dos grupos carboxílicos (-COOH) presentes na estrutura do ALG (KUSUKTHAM; PRASERTGUL; SRINUN, 2014). Ainda, uma banda alargada centrada próximo a 3400 cm⁻¹ se deve ao estiramento da ligação O-H dos grupos hidroxila (-OH) (DAEMI e BARIKANI, 2012). Notam-se também diversas bandas na região entre 1200 e 950 cm⁻¹, as quais podem ser atribuídas aos estiramentos das ligações C-O, com ênfase para as bandas em torno de 1100 cm⁻¹, que são referentes ao estiramento C-O-C (BHATTARAI e ZHANG, 2007; DAEMI e BARIKANI, 2012; KUSUKTHAM; PRASERTGUL; SRINUN, 2014).

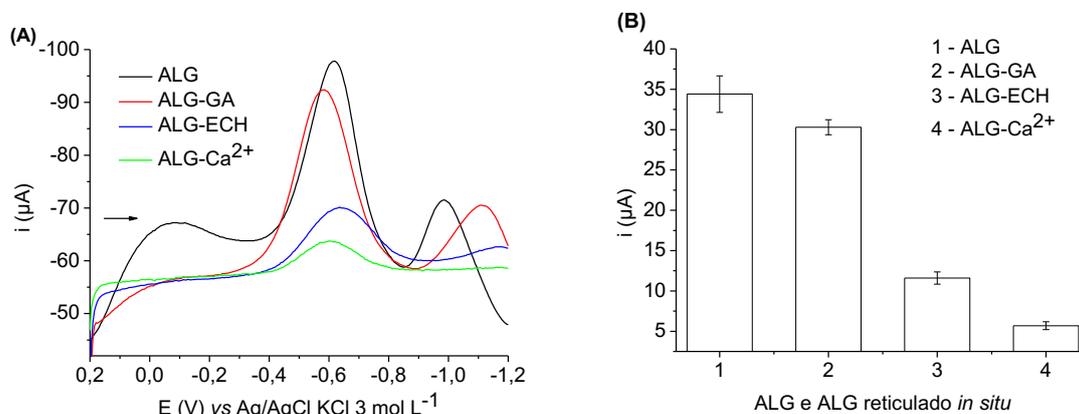
A partir da análise dos espectros obtidos para ALG reticulado fisicamente com os íons Ca²⁺ (ALG-Ca²⁺) observou-se que o aspecto geral do espectro não evidencia grandes alterações quando comparado com o espectro ALG. Contudo, foram observados deslocamentos nas posições das bandas de absorção características do ALG. Por exemplo, a banda referente ao estiramento da ligação C=O dos grupos carboxílicos (próximo a 1614 cm⁻¹) é

deslocada para 1630 cm^{-1} , enquanto que a banda referente ao estiramento OH (próximo a 3400 cm^{-1}) é deslocada para 3410 cm^{-1} . Estes deslocamentos devem-se a interação física do ALG com Ca^{2+} (DAEMI e BARIKANI, 2012; KUSUKTHAM; PRASERTGUL; SRINUN, 2014).

Nos espectros obtidos para as amostras de ALG reticuladas quimicamente com GA e ECH (ALG-GA e ALG-ECH), nota-se que a banda de absorção característica do estiramento OH apresenta-se mais estreita. Esta diferença em comparação ao espectro ALG decorre da participação dos grupos hidroxila do ALG nas reações de reticulação com GA e ECH (LIMA et al., 2007). A reticulação química de ALG com GA pode ser indicada pelo aumento na intensidade da banda observada em 1230 cm^{-1} , o qual é atribuído à formação da ligação acetal resultante da reação entre os grupos hidroxila do ALG e aldeído do GA (LIMA et al., 2007; PAWAR e EDGAR, 2012). No caso da reticulação química com ECH, foi possível observar aumento da intensidade das bandas em torno de 1200 e 950 cm^{-1} , que podem ser atribuídos aos estiramentos das ligações C-O, características do processo de reticulação de ALG com ECH, que se dá através da reação entre os grupos hidroxila do ALG e os átomos de carbono da ECH por meio de abertura do anel epóxido (BHATTARAI e ZHANG, 2007; ZHANG et al, 2010).

Ao final da caracterização do ALG reticulado *ex situ*, realizou-se a avaliação da influência dessa reticulação na resposta voltamétrica de PQ e os resultados obtidos estão demonstrados na Figura 21.

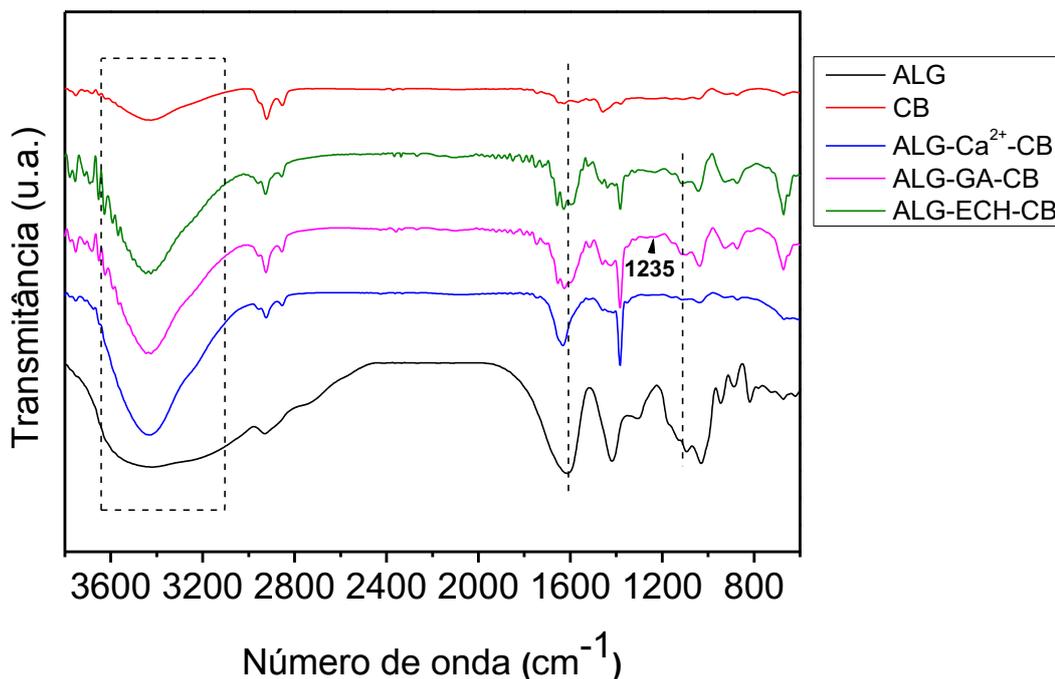
Figura 21. (A) Voltamogramas e **(B)** correntes obtidas por SWCV utilizando-se ALG e ALG reticulado *ex situ* com GA, ECH e Ca^{2+} ($n=3$). Condições experimentais: 50 mg L^{-1} de PQ, 10 mL de tampão Britton-Robinson $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6), $E_{\text{inicial}} = 0,2 \text{ V}$, $E_{\text{deposição}} = 0,2 \text{ V}$, $t_{\text{deposição}} = 30 \text{ s}$, $E_{\text{final}} = -1,2 \text{ V}$, $\text{Estep} = -0,005 \text{ V}$, Amplitude = $0,06 \text{ V}$ e Frequência = 70 Hz .



Nesta avaliação, observou-se (Figura 21) que o polímero não reticulado (ALG) apresentou melhor resposta ($34,4 \pm 2,26 \mu\text{A}$) em comparação com o polímero reticulado com GA ($30,3 \pm 0,92 \mu\text{A}$), com ECH ($11,6 \pm 0,75 \mu\text{A}$) e com Ca^{2+} ($5,69 \pm 0,48 \mu\text{A}$). Acredita-se que isto pode ser explicado porque ao utilizar o polímero reticulado impossibilita uma boa dispersão do CB, pois o ALG reticulado torna-se insolúvel em água (meio de dispersão) (AKCELRUD, 2007), o que contribui negativamente para a dispersão deste com o CB.

Uma vez que com a reticulação *ex situ* não se obtiveram respostas voltamétricas satisfatórias para o PQ, a reticulação *in situ* do ALG foi avaliada. Para tal, agentes de reticulação química (GA e ECH) e física (Ca^{2+}) foram utilizados *in situ*, adicionados à dispersão já contendo ALG e CB, e as dispersões obtidas (ALG-GA-CB, ALG-ECH-CB, ALG- Ca^{2+} -CB,) assim como ALG e CB puros foram caracterizadas por FTIR e os espectros obtidos estão demonstrados na Figura 22.

Figura 22. Espectro de FTIR obtido para ALG, CB e ALG-Ca²⁺-CB, ALG-ECH-CB, ALG-GA-CB reticulados *in situ*.

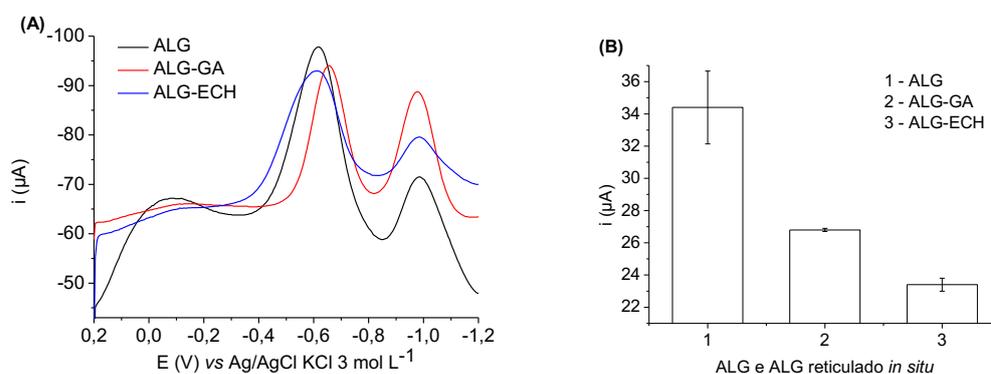


Conforme observado na Figura 22, os espectros obtidos para as amostras de ALG reticulada física (com Ca²⁺) e quimicamente (com GA e ECH) *in situ*, não ficaram tão claros quanto os espectros anteriores (Figura 20), obtidos para o material reticulado *ex situ*. Acredita-se que isso seja devido à presença de CB no meio. Entretanto, no espectro obtido para ALG reticulado com Ca²⁺ (ALG-Ca²⁺-CB) pode-se observar o deslocamento na posição de uma das bandas de absorção (próximo a 1608 cm⁻¹) características do ALG (referente ao estiramento da ligação C=O dos grupos carboxílicos) é deslocada para 1626 cm⁻¹. Ainda, nota-se um estreitamento da banda característica do grupo OH, o que sugere a diminuição das ligações de hidrogênio entre as cadeias de ALG devido ao processo de reticulação (DAEMI e BARIKANI, 2012; KUSUKTHAM; PRASERTGUL; SRINUN, 2014). Nos espectros obtidos para ALG reticulado quimicamente com GA e ECH, também observa-se um estreitamento na região de absorção das vibrações de estiramento dos grupos OH, devido a participação dos grupos hidroxila do ALG nas reações de reticulação química (LIMA et al., 2007) e, devido a diminuição das ligações de hidrogênio entre as cadeias de ALG devido ao processo de reticulação

(KUSUKTHAM; PRASERTGUL; SRINUN, 2014). No espectro obtido para ALG reticulado com GA (ALG-GA-CB) pode-se observar uma banda em torno de 1230 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento do grupo acetal e também, uma banda em 1122 cm^{-1} , possivelmente atribuída à ligação de C-OH primário do GA.

Na Figura 23, pode ser observada a influência da reticulação *in situ* do ALG na resposta voltamétrica de PQ.

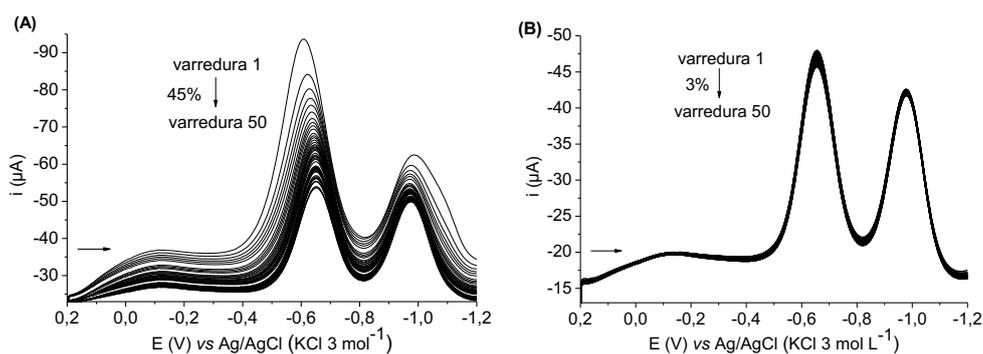
Figura 23. (A) Voltamogramas e **(B)** correntes obtidas por SWCV utilizando-se ALG e ALG reticulado *in situ* com GA e ECH ($n=3$). Condições experimentais: 50 mg L^{-1} de PQ, 10 mL de tampão Britton-Robinson $0,02\text{ mol L}^{-1}$ (pH 6), $E_{\text{inicial}} = 0,2\text{ V}$, $E_{\text{deposição}} = 0,2\text{ V}$, $t_{\text{deposição}} = 30\text{ s}$, $E_{\text{final}} = -1,2\text{ V}$, $E_{\text{step}} = -0,005\text{ V}$, Amplitude = $0,06\text{ V}$ e Frequência = 70 Hz .



Nesta avaliação, observou-se (Figura 23) que o polímero não reticulado (ALG) continuou apresentando resposta voltamétrica com maior intensidade de corrente ($34,4 \pm 2,26\ \mu\text{A}$) em comparação com o polímero reticulado com GA ($26,8 \pm 0,10\ \mu\text{A}$) e com ECH ($23,4 \pm 0,40\ \mu\text{A}$). Acredita-se que isto pode ser explicado devido ao fato de que ao utilizar o filme com o polímero reticulado, há menos grupos funcionais disponíveis para adsorção de PQ, devido à participação destes nas reações de reticulação química (PAWAR e EDGAR, 2012). Entretanto, ao se utilizar o agente reticulante GA, pode-se observar uma maior estabilidade do filme reticulado quando comparado com o filme sem reticulação (Figura 24) e, além disso, o pico (em $-0,6\text{ V}$) obtido a partir da reticulação com GA apresentou maior intensidade de corrente (Figura 23 B), assim como apresentou melhor perfil voltamétrico (Figura 23 A) quando comparado com a reticulação com ECH. Ao utilizar o agente reticulante Ca^{2+} o

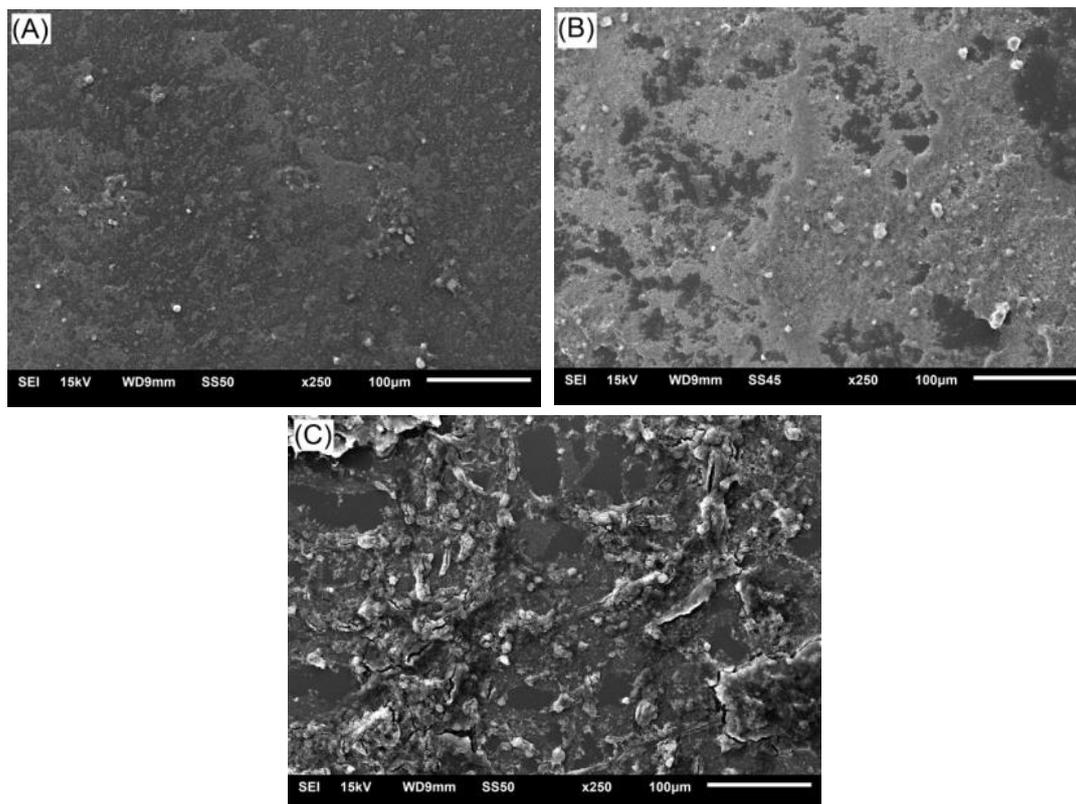
filme obtido desprende do eletrodo durante a análise, impossibilitando assim a avaliação da resposta de voltamétrica de PQ para esta modificação.

Figura 24. Voltamogramas (50 varreduras) obtidos utilizando-se (A) ALG-CB sem reticulação e (B) ALG-CB reticulado *in situ* com GA. Condições experimentais: 50 mg L⁻¹ de PQ, 10 mL de tampão Britton-Robinson 0,02 mol L⁻¹ (pH 6), E_{inicial} = 0,2 V, E_{deposição} = 0,2 V, t_{deposição} = 30 s, E_{final} = -1,2 V, E step = -0,005 V, Amplitude = 0,06 V e Frequência = 70 Hz.

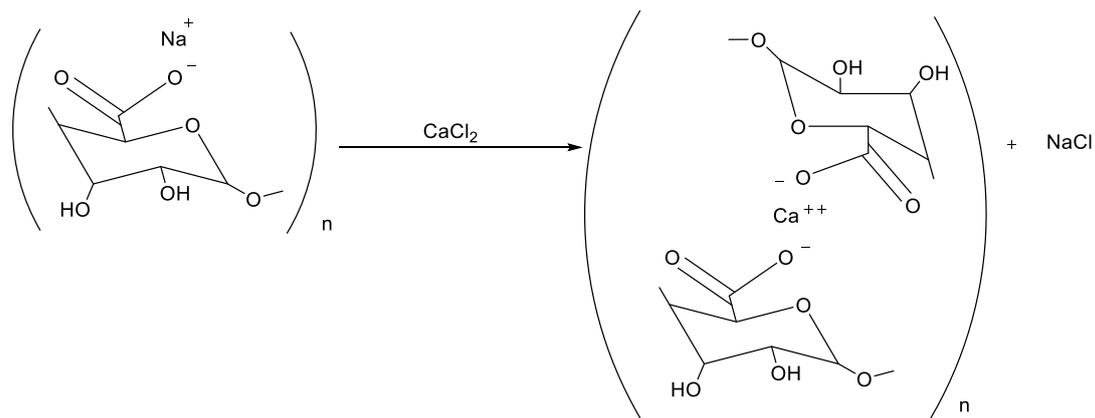


Adicionalmente, foi realizada a caracterização morfológica das dispersões de ALG e CB após a adição dos agentes reticulantes e os resultados obtidos estão demonstrados na Figura 25.

Figura 25. Micrografias obtidas por SEM das dispersões de ALG e CB após a adição de (A) GA; (B) ECH; (C) Ca^{2+} .

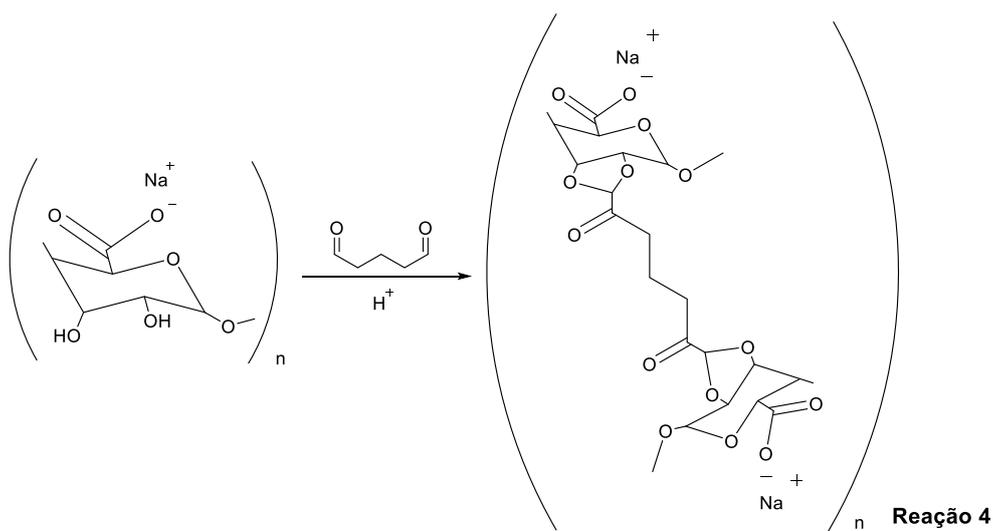


Ao utilizar o agente reticulante Ca^{2+} não houve a formação de uma boa dispersão, o que pode ser evidenciado pela Figura 25 C e, além disso, o filme obtido não foi estável, uma vez que o mesmo despreendeu do eletrodo durante a análise, impossibilitando assim a utilização desta modificação para a análise de PQ. A reticulação física do ALG com cálcio ocorre entre os grupos carboxílicos presentes na molécula de ALG e os íons Ca^{2+} , como demonstrado na reação 3 (PAWAR e EDGAR, 2012), e pode ser evidenciada através dos espectros de FTIR obtidos para as avaliações da reticulação de ALG *ex situ* (Figura 20) e *in situ* (Figura 22), através dos deslocamentos nas posições das bandas de absorção características do ALG devido a interação física do ALG com Ca^{2+} (DAEMI e BARIKANI, 2012; KUSUKTHAM; PRASERTGUL; SRINUN, 2014). A interação eletrostática entre ALG e os íons divalentes de cálcio ocorre de forma praticamente instantânea, resultando em uma estrutura descrita na literatura pelo "modelo caixa de ovos", onde os íons cálcio estão localizados dentro das cavidades eletronegativas (DE PAULA et al, 2010; TURBIANI; KIECKBUSCH; GIMENES, 2011).

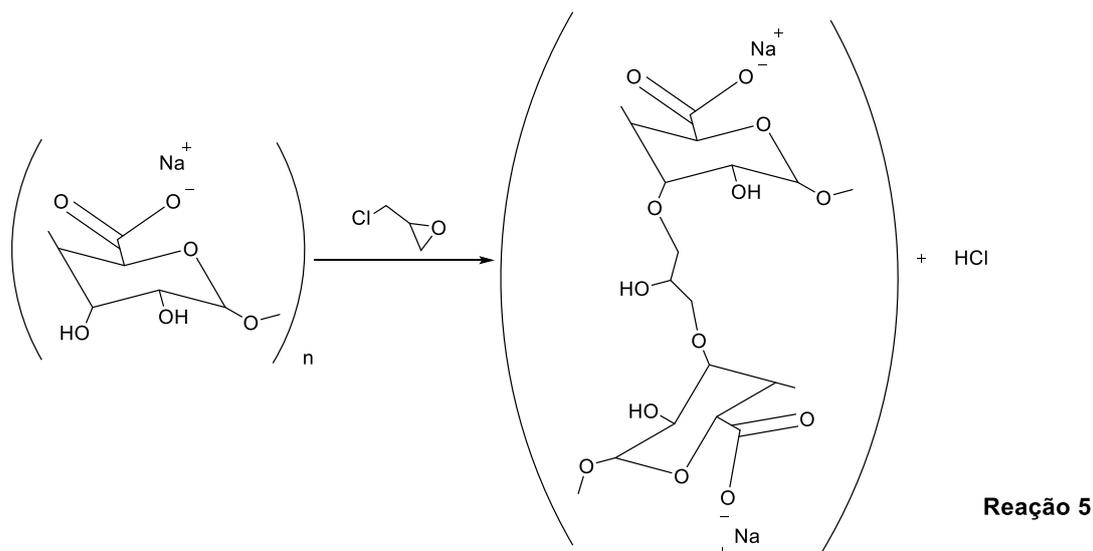


Reação 3

A reticulação química do ALG é possível porque ele possui em sua estrutura molecular dois grupos funcionais ativos (hidroxila e carboxila) (PAWAR e EDGAR, 2012). Ao utilizar os agentes reticulantes GA e ECH houve a formação de um filme homogêneo (Figura 25 A e B, respectivamente), entretanto, ao utilizar GA obteve-se maior intensidade de corrente (Figura 23 B) e melhor perfil voltamétrico (Figura 23 A). Nas reações 4 e 5 estão demonstradas as reações de reticulação química de ALG com GA e com ECH, respectivamente (BHATTARAI e ZHANG, 2007; ZHANG et al, 2010; PAWAR e EDGAR, 2012).



Reação 4



De uma forma geral, a reticulação química de ALG com GA e ECH pode ser evidenciada através dos espectros de FTIR obtidos para as avaliações da reticulação de ALG *ex situ* (Figura 20) e *in situ* (Figura 22), nos quais a banda de absorção característica do estiramento OH apresenta-se mais estreita, cuja diferença em comparação ao espectro ALG decorre da participação dos grupos hidroxila do ALG nas reações de reticulação com GA e ECH (LIMA et al., 2007). A reticulação de ALG com GA ocorre via formação de ligação acetal resultante da reação entre os grupos hidroxila do alginato de sódio e aldeído do gluteraldeído (LIMA et al, 2007; PAWAR e EDGAR, 2012). Enquanto que, a ECH se liga aos grupos hidroxila do ALG através dos seus átomos de carbono, resultando na ruptura do anel epóxido e na remoção de um átomo de cloro (BHATTARAI e ZHANG, 2007; ZHANG et al, 2010).

Como através da reticulação química o agente reticulante (GA ou ECH) ocorre a formação de ligações covalentes intermoleculares entre as cadeias do polímero e esta reação é irreversível (KULKARNI et al, 2000; ZHANG et al, 2013) e, através da reticulação física o agente reticulante (Ca^{2+}) estabelece interações iônicas entre as cadeias dos polímeros e esta reação é reversível (DE PAULA et al 2010; PAWAR e EDGAR, 2012). Além disso, a reticulação de ALG com GA ocorre via formação de ligação acetal resultante da reação entre os grupos hidroxila do alginato de sódio e aldeído do gluteraldeído (Reação 3) (LIMA et al, 2007; PAWAR e EDGAR, 2012), enquanto que, a ECH se liga aos

grupos hidroxila do ALG através dos seus átomos de carbono (Reação 4) (BHATTARAI e ZHANG, 2007; ZHANG et al, 2010).

Por fim, levando-se em consideração todos estes fatores, a reticulação *in situ* do ALG com GA foi escolhida para a continuidade do trabalho.

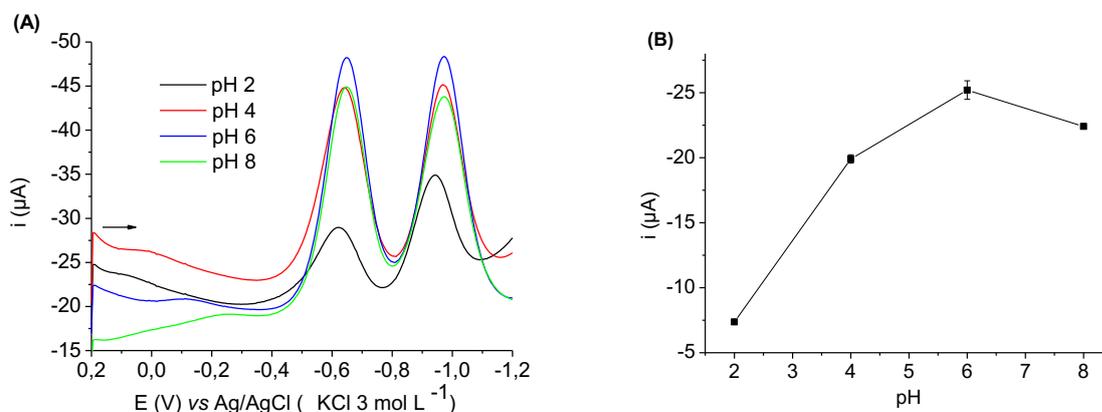
5.2 Otimização do método para determinação de paraquate com ALG-GA-CB/CV

Após a definição do melhor eletrodo para a determinação voltamétrica de PQ (eletrodo de carbono vítreo modificado com alginato reticulado com gluteraldeído e *carbon black* representado por ALG-GA-CB/CV), realizou-se a otimização do método voltamétrico através de experimentos variando-se pH, eletrólito suporte, concentração do eletrólito suporte, além de parâmetros inerentes às técnicas DPV e SWV. A avaliação dos resultados foi realizada com base na análise dos perfis dos voltamogramas e dos valores de correntes de pico obtidas (n=3).

5.2.1 Avaliação do efeito do pH, composição eletrolítica e concentração na resposta voltamétrica de paraquate

As Figuras 26 A e B apresentam os voltamogramas e gráfico de intensidade de corrente de pico (-0,65 V) frente a influência do pH no comportamento voltamétrico do PQ, avaliado através da técnica SWCV.

Figura 26. (A) Voltamogramas e **(B)** intensidade de corrente obtidos por SWCV ($n=3$). Condições experimentais: 50 mg L^{-1} de PQ, 10 mL de tampão Britton-Robinson $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2 a 8), $E_{\text{inicial}} = 0,2$, $E_{\text{deposição}} = 0,2 \text{ V}$, $t_{\text{deposição}} = 30 \text{ s}$, $E_{\text{final}} = -1,2 \text{ V}$, $E \text{ step} = -0,005 \text{ V}$, Amplitude = $0,06 \text{ V}$ e Frequência = 70 Hz .



Através da Figura 26 A, é possível observar que os potenciais dos picos de redução não sofrem deslocamento com a variação do pH, o que sugere a ausência de qualquer etapa de protonação no mecanismo de redução do PQ (WALCARIUS e LAMBERTS, 1996; YE; GU; WANG, 2012; EL HARMOUDI *et al.*, 2013). Entretanto, a maior intensidade da corrente do pico catódico ($E_p - 0,65 \text{ V}$) foi obtida em valores de pH 6 ($25,2 \pm 0,71 \mu\text{A}$) e, além disso, o pico teve perfil mais gaussiano. Portanto, este valor de pH foi selecionado para os próximos estudos.

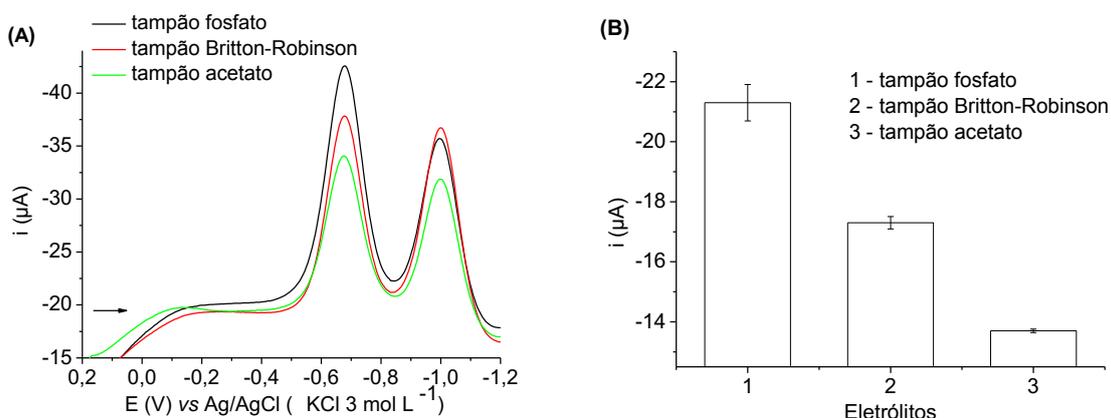
Como o PQ é um cátion (PQ^{2+}) positivamente carregado (CHUNTIB *et al.*, 2017), apresenta grande afinidade pelo ALG, que, em meio neutro ou alcalino é negativamente carregado (PAWAR and EDGAR, 2012). Desse modo, melhores respostas já eram esperadas em pH neutro ou alcalino. Em pH acima de 6 houve uma diminuição da resposta, o que pode ser explicado devido ao fato de que a presença de OH^- em solução, faz com que o PQ interaja com o íon hidroxila do meio, o que compromete sua difusão para a superfície do eletrodo de forma efetiva. Além disso, conforme a literatura, estudos de adsorção de PQ utilizando ALG obtiveram boas respostas quando pH em torno de 6 foi utilizado (COCENZA *et al.*, 2012).

Após a escolha do pH, diferentes composições eletrolíticas foram avaliadas. Em voltametria, a escolha do eletrólito suporte é importante, uma vez que este assegura adequada condutividade elétrica ao sistema e minimiza

o processo de migração, contribuindo para que o transporte de massa seja efetivo e que ocorra preferencialmente por difusão (HENZE, 2004). O eletrólito suporte deve apresentar características como: alta solubilidade, alto grau de ionização, ser estável quimicamente e eletroquimicamente inerte (AGOSTINHO, 2004).

Os eletrólitos avaliados em pH 6 foram tampão fosfato, tampão Britton-Robinson e tampão acetato (todos com concentração $0,02 \text{ mol L}^{-1}$) e os resultados estão demonstrados nas Figuras 27 A e B, através dos voltamogramas e das intensidades de corrente obtidas para o pico em $-0,65 \text{ V}$, respectivamente.

Figura 27. (A) Voltamogramas e **(B)** intensidade de corrente obtidos por SWCV ($n=3$). Condições experimentais: 50 mg L^{-1} de PQ, 10 mL de tampão (fosfato, Britton-Robinson e acetato $0,02 \text{ mol L}^{-1}$), $E_{\text{inicial}} = 0,2 \text{ V}$, $E_{\text{deposição}} = 0,2 \text{ V}$, $t_{\text{deposição}} = 30 \text{ s}$, $E_{\text{final}} = -1,2 \text{ V}$, $E_{\text{step}} = -0,005 \text{ V}$, Amplitude = $0,06 \text{ V}$ e Frequência = 70 Hz .



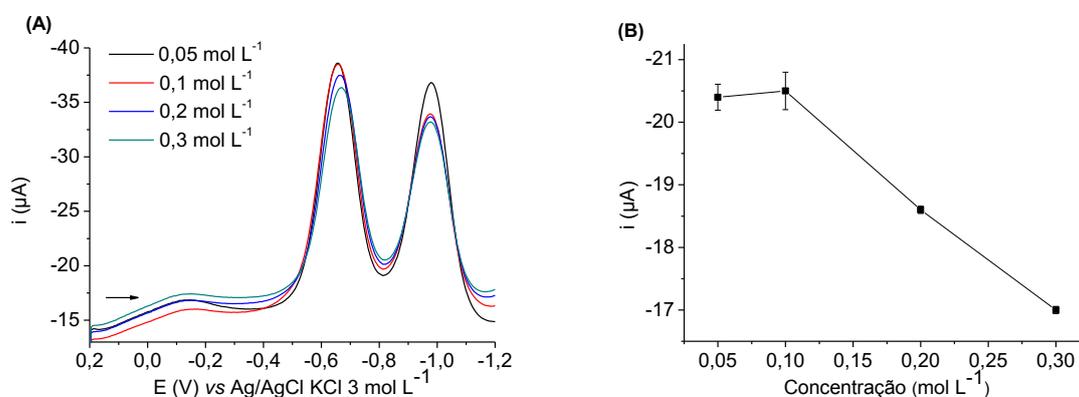
Nas Figuras 27 A e B pode-se observar que, ao utilizar o tampão fosfato, houve uma resposta com maior intensidade de corrente ($21,3 \mu\text{A} \pm 0,60$) para o pico de redução ($E_p = -0,65 \text{ V}$) do PQ.

A condutividade iônica nos eletrólitos depende da concentração dos transportadores de carga livres (íons) e da capacidade dos íons de se moverem e, portanto, a condutividade eletrolítica é mais elevada para íons altamente carregados (ZOSKI, 2007). Como a concentração dos eletrólitos avaliados foi a mesma, sugere-se que o tampão fosfato apresentou melhor resposta voltamétrica por possuir em sua composição íons multivalentes de

maior mobilidade, que contribuem para o aumento da força iônica e consequente aumento da condutividade da solução (ZOSKI, 2007), quando comparado ao tampão BR e ao tampão acetato. Assim, o tampão fosfato, pH 6, foi selecionado para os próximos estudos, uma vez que apresentou maior intensidade de corrente. Além disso, conforme a literatura, o tampão fosfato apresentou boa resposta voltamétrica quando utilizado para determinação de PQ (RIBEIRO et al., 2010; YE; GU; WANG, 2012).

Após escolhido o pH e o eletrólito, foi feita a avaliação do efeito da concentração do eletrólito, variando-se a concentração do tampão fosfato (pH 6) de 0,05 a 0,3 mol L⁻¹ e os voltamogramas obtidos, assim como as intensidades de correntes para o pico em -0,65 V estão demonstradas nas Figuras 28 A e B.

Figura 28. (A) Voltamogramas e **(B)** intensidade de corrente obtidos por SWCV (n=3). Condições experimentais: 50 mg L⁻¹ de PQ, 10 mL de tampão fosfato 0,05; 0,1; 0,2 e 0,3 mol L⁻¹), E_{inicial} = 0,2 V, E_{deposição} = 0,2 V, t_{deposição} = 30 s, E_{final} = -1,2 V, E step = -0,005 V, Amplitude = 0,06 V e Frequência = 70 Hz.



Através do teste de ANOVA, ao nível de significância de 95%, pode-se observar que o valor de p foi menor que 0,05 (p = 0,001), ou seja, as médias de corrente obtidas são diferentes. A fim de identificar as diferenças existentes entre as médias obtidas foi aplicado o Teste de Tukey, ao nível de confiança de 95%, através do qual pode-se observar que apenas as concentrações de 0,05 e 0,1 mol L⁻¹ não diferem estatisticamente (p = 0,970).

Uma vez que dentre as concentrações do eletrólito avaliadas, as de 0,05 e 0,1 mol L⁻¹, apresentaram as maiores respostas de corrente (20,4 ± 0,2 μA e

$20,5 \pm 0,3 \mu\text{A}$, respectivamente) (Figura 28B), selecionou-se a concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para estudos posteriores a fim de garantir adequada condutividade elétrica ao sistema. Além disso, a resolução de pico não foi alterada (Figura 28A) com a variação da concentração do eletrólito.

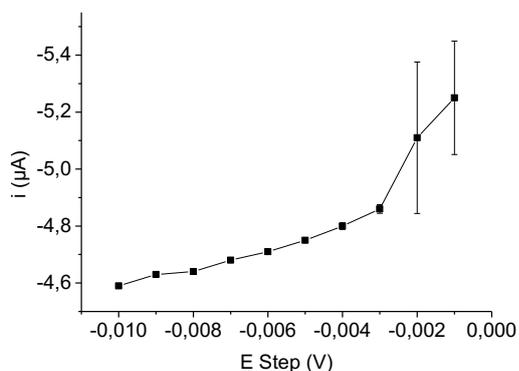
As menores respostas de corrente obtidas quando se utilizou maiores concentrações de eletrólito podem ser explicadas pelo fato de que, com o aumento da concentração do tampão, a nuvem iônica aumenta de tamanho e o analito pode ter seu movimento retardado e ficar retido na solução (ZOSKI, 2007). Cabe destacar que, o eletrólito é um condutor de íons e quando um eletrodo é imerso em uma solução eletrolítica, ocorre uma reorganização espontânea de cargas na superfície do eletrodo e uma reorientação dos íons na região do eletrólito próxima ao eletrodo (SCHOLZ, 2010). Esta redistribuição de cargas na interface entre o eletrodo e o eletrólito é denominada de dupla camada elétrica, com uma camada na superfície do eletrodo (rearranjo dos elétrons) e a outra camada no eletrólito (rearranjo dos íons) e a espessura desta dupla camada depende da concentração do eletrólito e do tamanho dos íons (ZOSKI, 2007).

5.2.2 Avaliação da DPV e SWV na resposta voltamétrica de paraquate

Avaliou-se também a resposta voltamétrica de PQ através da otimização das variáveis instrumentais das técnicas DPV e SWV, considerando o pico catódico ($E = -0,65 \text{ V}$).

Primeiramente, os parâmetros instrumentais da técnica DPV foram otimizados. Na Figura 29, pode-se observar o efeito do E step (variação de $-0,001$ a $-0,01 \text{ V}$) na determinação voltamétrica de PQ.

Figura 29. Intensidade de corrente obtidos na avaliação do efeito do Estep na determinação voltamétrica de PQ por DPV (n=3). Condições experimentais: 25 mg L⁻¹ de PQ, 10 mL de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 6), E_{inicial} = 0,2 V, E_{deposição}=0,2 V, t_{deposição}=30 s, E_{final}=-1,2 V, amplitude=0,2 V e modulação do tempo=0,05 s.



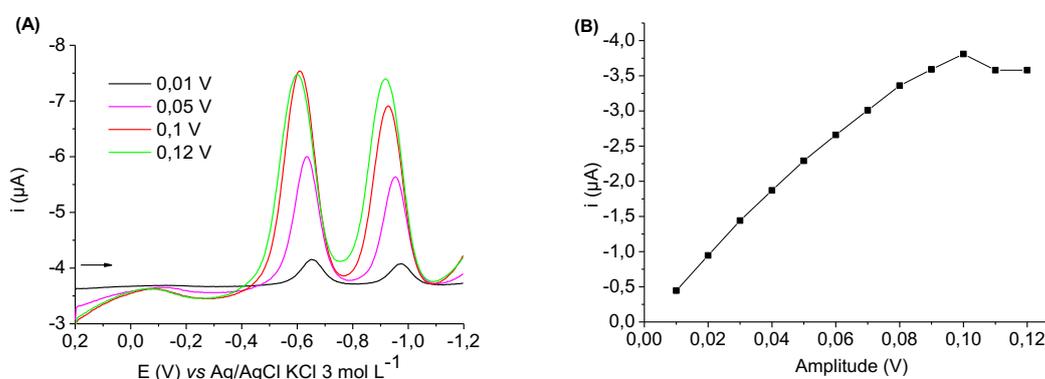
Através do teste de ANOVA, ao nível de significância de 95%, pode-se observar que o valor de p foi menor que 0,05 ($p = 0,001$) podendo-se inferir que as médias de corrente obtidas para os tratamentos avaliados (E step) são diferentes. A fim de identificar as diferenças existentes entre as médias obtidas foi aplicado o Teste de Tukey, ao nível de confiança de 95%, através do qual pode-se observar que os valores de corrente obtidos para E step de -0,001 e -0,002 V não diferem estatisticamente ($p=0,860$), os valores de corrente obtidos para E step de -0,002 e -0,003 V também não diferem estatisticamente ($p=0,151$), e que, os valores de corrente obtidos para E step de -0,001 e -0,002 V diferem estatisticamente dos outros tratamentos.

Apesar da maior intensidade da corrente do pico catódico (-0,65 V) obtida ao utilizar valores de E step -0,001 V e -0,002 V, houve alargamento do pico e esse efeito não é desejável devido à perda de resolução do pico, que pode ser explicada pelo fato de que o E step está diretamente relacionado com a velocidade de variação de potencial, que afeta tanto o formato quanto o registro dos pontos dos picos voltamétricos (WANG, 2006; ZOSKI, 2007; SCHOLZ, 2010). Além disso, nesses valores, o desvio padrão obtido foi muito alto, quando comparado ao valor de -0,003 V. Portanto, o E step -0,003 V foi selecionado para os próximos estudos por apresentar melhor perfil voltamétrico

(não demonstrado aqui) quando comparado aos outros valores de E step avaliados.

A Figura 30 demonstra o efeito da amplitude na determinação voltamétrica de PQ, cuja avaliação foi feita em um intervalo de 0,01 a 0,12 V.

Figura 30. (A) Voltamogramas e **(B)** intensidade de corrente obtidos na avaliação do efeito da Amplitude na determinação voltamétrica de PQ por DPV (n=3). Condições experimentais: 25 mg L⁻¹ PQ, 10 mL de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 6), E_{inicial} = 0,2 V, E_{deposição} = 0,2 V, t_{deposição} = 30 s, E_{final} = -1,2 V, Estep = -0,003 V e modulação do tempo = 0,05 s.

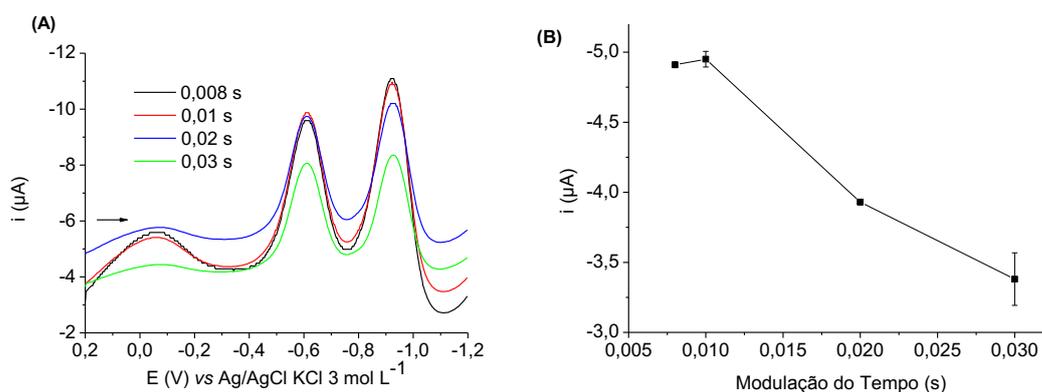


Através do teste de ANOVA, ao nível de significância de 95%, pode-se observar que o valor de p foi menor que 0,05 ($p = 0,001$), e, sendo assim, as médias de corrente obtidas com a variação da amplitude são diferentes. Com os resultados obtidos a partir do Teste de Tukey, (ao nível de confiança de 95%), pode-se observar que ao utilizar amplitudes de 0,09, 0,011 e 0,12 V não há diferença estatística entre as médias obtidas e que, ao utilizar amplitude de 0,1 V as médias obtidas diferem estatisticamente das demais.

A amplitude de pulso está diretamente relacionada com a resposta de corrente obtida e, desta forma, aumentando-se a amplitude do pulso aumenta-se o valor da corrente, sendo então maior a sensibilidade (WANG, 2006; ZOSKI, 2007; SCHOLZ, 2010), o que pode ser observado na Figura 30 B, na qual a intensidade de corrente (para o pico em -0,65 V) aumenta com o aumento da amplitude. Neste sentido, o valor 0,1 V, com o qual obteve-se uma resposta de corrente de $3,81 \pm 0,0057 \mu\text{A}$, além de uma melhor resolução do voltamograma foi selecionado.

Para a avaliação da influência da modulação do tempo (s) valores entre 0,008 e 0,03 s foram utilizados e os resultados estão demonstrados na Figura 31.

Figura 31. (A) Voltamogramas e **(B)** intensidade de corrente obtidos na avaliação do efeito da modulação do tempo (s) na determinação voltamétrica de PQ por DPV (n=3). Condições experimentais: 25 mg L⁻¹ PQ, 10 mL de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 6), E_{inicial} = 0,2 V, E_{deposição} = 0,2 V, t_{deposição} = 30 s, E_{final} = -1,2 V, E step = -0,003 V e amplitude = 0,1 V.



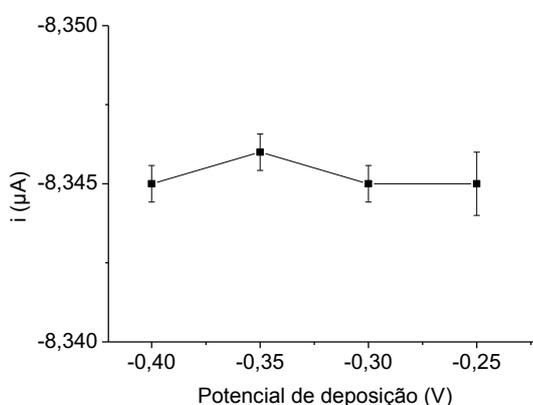
O teste de ANOVA foi realizado, ao nível de significância de 95%, através do qual foi possível observar que as médias de corrente obtidas para os tratamentos avaliados (modulação do tempo) são diferentes ($p = 0,001$). Com o intuito de identificar as diferenças existentes entre as médias obtidas foi aplicado o Teste de Tukey, ao nível de confiança de 95%, através do qual pode-se observar que ao utilizar os valores 0,008 s e 0,01 s para modulação do tempo, não houve diferença significativa ($p = 0,448$) na resposta de corrente obtida.

Assim, as maiores respostas de corrente foram obtidas ao se utilizar valores de modulação do tempo 0,008 s e 0,01 s ($4,91 \pm 0,02 \mu\text{A}$ e $4,95 \pm 0,05 \mu\text{A}$, respectivamente) (Figura 31 B). O valor 0,01 s foi selecionado para a modulação do tempo, pois o obteve-se melhor perfil voltamétrico (Figura 31 A). Além disso, quando se utilizou maiores valores de modulação do tempo, foram obtidas menores respostas de corrente, assim como houve uma redução da resolução dos picos voltamétricos (Figura 31 A), de forma análoga ao descrito na literatura, uma vez que a modulação do tempo se refere ao tempo de duração do pulso aplicado, e, um aumento do tempo de pulso pode ocasionar a

redução da resolução dos picos voltamétricos (WANG, 2006; ZOSKI, 2007; SCHOLZ, 2010).

Avaliou-se também a influência do potencial na deposição de PQ no eletrodo ALG-GA-CB/CV em um intervalo de -0,40 a -0,25 V e na Figura 32 são apresentados os valores das correntes de pico obtidos.

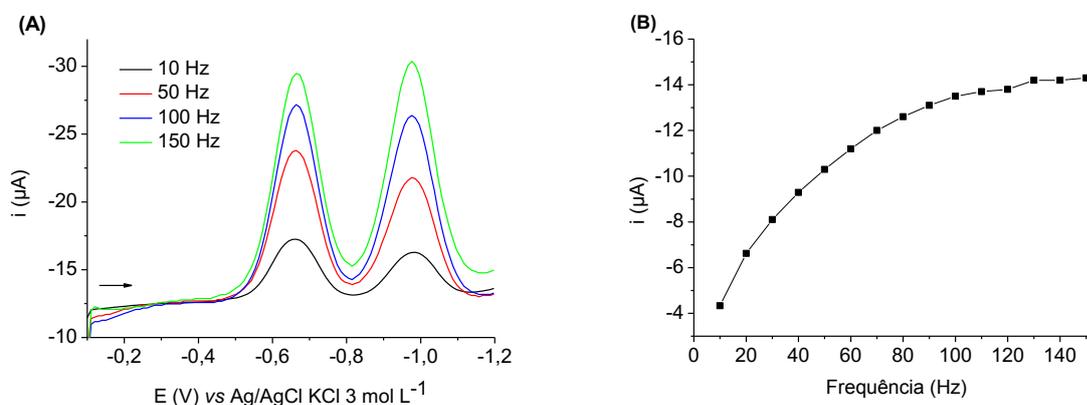
Figura 32. Avaliação do efeito do potencial de deposição na determinação voltamétrica de PQ por DPV (n=3). Condições experimentais: 25 mg L⁻¹ PQ, 10 mL de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 6), E_{inicial} = 0,2 V, t_{deposição} = 30 s, E_{final} = -1,2 V, E_{step} = -0,003 V, amplitude = 0,1 V e modulação do tempo = 0,01 V.



O perfil voltamétrico não sofreu alteração com a variação do potencial de deposição (não demonstrado aqui) e os valores de corrente (para o pico em -0,65 V) obtidos foram muito próximos para todos os potenciais de deposição avaliados. Através do teste de ANOVA, ao nível de significância de 95%, pode-se observar que o valor de p foi maior que 0,05 (p = 0,399) levando a aceitação de H₀, ou seja, as médias de corrente obtidas para os quatro tratamentos avaliados (potencial de deposição) são iguais. Sendo assim, o potencial de deposição -0,35 V, que apresentou um valor de corrente de 8,34 ± 0,005 µA foi selecionado.

Na sequência, os parâmetros instrumentais da técnica SWV foram otimizados. A avaliação da influência da frequência foi realizada em um intervalo de 10 a 150 Hz e na Figura 33 são apresentados os valores das correntes de pico obtidas.

Figura 33. (A) Voltamogramas e **(B)** intensidade de corrente obtidos na avaliação do efeito da frequência (Hz) na determinação voltamétrica de PQ por SWV (n=3). Condições experimentais: 25 mg L⁻¹ PQ, 10 mL de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 6), E_{inicial} = -0,1 V, E_{deposição} = -0,1 V, t_{deposição} = 30 s, E_{final} = -1,2 V, E step = -0,01 V e amplitude = 0,06 V.

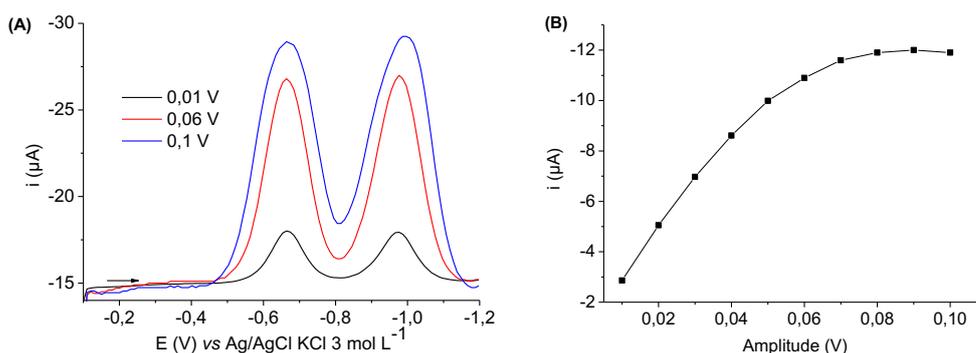


O teste de ANOVA foi realizado ao nível de significância de 95%, através do qual se observou que as médias de corrente obtidas com a variação da frequência são diferentes ($p = 0,001$). O Teste de Tukey, (ao nível de confiança de 95%) foi realizado com o intuito de identificar as diferenças entre as médias obtidas, a partir do qual pode se verificar que os valores de corrente obtidos para as frequências de 100 e 110 Hz não diferem estatisticamente ($p = 0,094$) e que os valores de corrente obtidos para as frequências de 130, 140 e 150 Hz também não diferem estatisticamente.

A frequência de aplicação dos pulsos de potencial influencia proporcionalmente a intensidade da corrente de pico, ocasionando maior sensibilidade (WANG, 2006; ZOSKI, 2007; SCHOLZ, 2010), o que pode ser observado na Figura 33, na qual a intensidade da corrente (para o pico em -0,65 V) aumenta com o aumento da frequência. Por outro lado, em frequências maiores, a resolução do pico pode ser comprometida (WANG, 2006; ZOSKI, 2007; SCHOLZ, 2010), o que ocorre para frequências acima de 100 Hz, cuja resolução começa a ser prejudicada em virtude do aumento da linha base do voltamograma. Sendo assim, para os próximos estudos, a frequência de 100 Hz, que apresentou um valor de corrente de $13,5 \pm 0 \mu\text{A}$ e uma boa resolução do pico voltamétrico, foi utilizada.

Para a avaliação da influência da amplitude valores entre 0,01 e 0,1 V foram utilizados e os resultados estão demonstrados na Figura 34.

Figura 34. (A) Voltamogramas e **(B)** intensidade de corrente obtidos na avaliação do efeito da amplitude (V) na determinação voltamétrica de PQ por SWV (n=3). Condições experimentais: 25 mg L⁻¹ PQ, 10 mL de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 6), E_{inicial} = -0,1 V, E_{deposição} = -0,1 V, t_{deposição} = 30 s, E_{final} = -1,2 V, E_{step} = -0,01 V e frequência = 100 Hz.



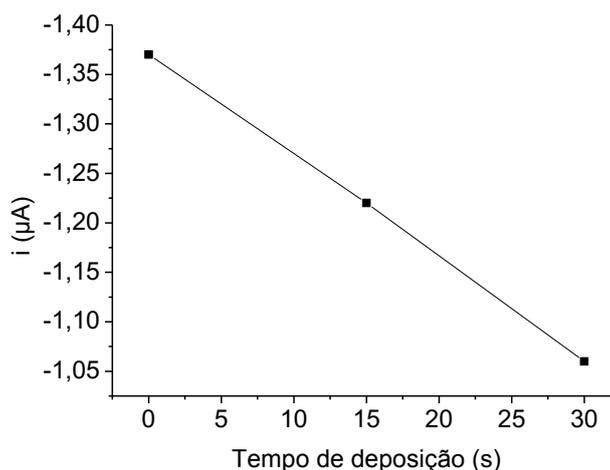
Através do teste de ANOVA (ao nível de significância de 95%) pode-se observar que as médias de corrente obtidas para os diferentes valores de amplitude são diferentes ($p = 0,001$). A fim de identificar as diferenças existentes entre as médias obtidas foi aplicado o Teste de Tukey, ao nível de confiança de 95%, através do qual pode-se observar que os valores de corrente obtidos não diferem estatisticamente apenas para as amplitudes de 0,08 V, 0,09 V e 0,1 V.

Na Figura 34 B, pode-se observar que a intensidade da corrente (para o pico em -0,65 V) aumenta com o aumento da amplitude. De acordo com a literatura, este aumento ocorre por que a amplitude de pulso está diretamente relacionada com a resposta de corrente obtida e, aumentando-se a amplitude do pulso aumenta-se o valor da corrente, obtendo-se assim maior a sensibilidade (WANG, 2006; ZOSKI, 2007; SCHOLZ, 2010). Entretanto, um aumento da amplitude pode provocar um aumento na largura do pico, reduzindo a resolução do voltamograma (WANG, 2006; ZOSKI, 2007; SCHOLZ, 2010), o que pode ser observado na Figura 34 A, na qual para valores de amplitude acima de 0,06 V, há perda na resolução do voltamograma. Portanto, a escolha da amplitude deve ser um compromisso

entre o aumento da sensibilidade e a perda de resolução e, desse modo, o valor 0,06 V, que apresentou um valor de corrente de $10,9 \pm 0 \mu\text{A}$ e uma boa resolução do pico voltamétrico foi escolhido como amplitude para os estudos posteriores.

A avaliação da influência do tempo de deposição foi realizada em um intervalo de 0 a 30 s, cujos resultados estão demonstrados na Figura 35. Para esta avaliação, utilizou-se uma concentração menor de PQ na célula voltamétrica, com o intuito de evitar a saturação da superfície do eletrodo com o analito.

Figura 35. Avaliação do tempo de deposição na determinação voltamétrica de PQ por SWV ($n=3$). Condições experimentais: 1 mg L^{-1} PQ, 10 mL de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6), $E_{\text{inicial}} = -0,35 \text{ V}$, $E_{\text{deposição}} = -0,35 \text{ V}$, $E_{\text{final}} = -1,2 \text{ V}$, frequência = 100 Hz, amplitude = 0,06 V e E Step = -0,01 V.

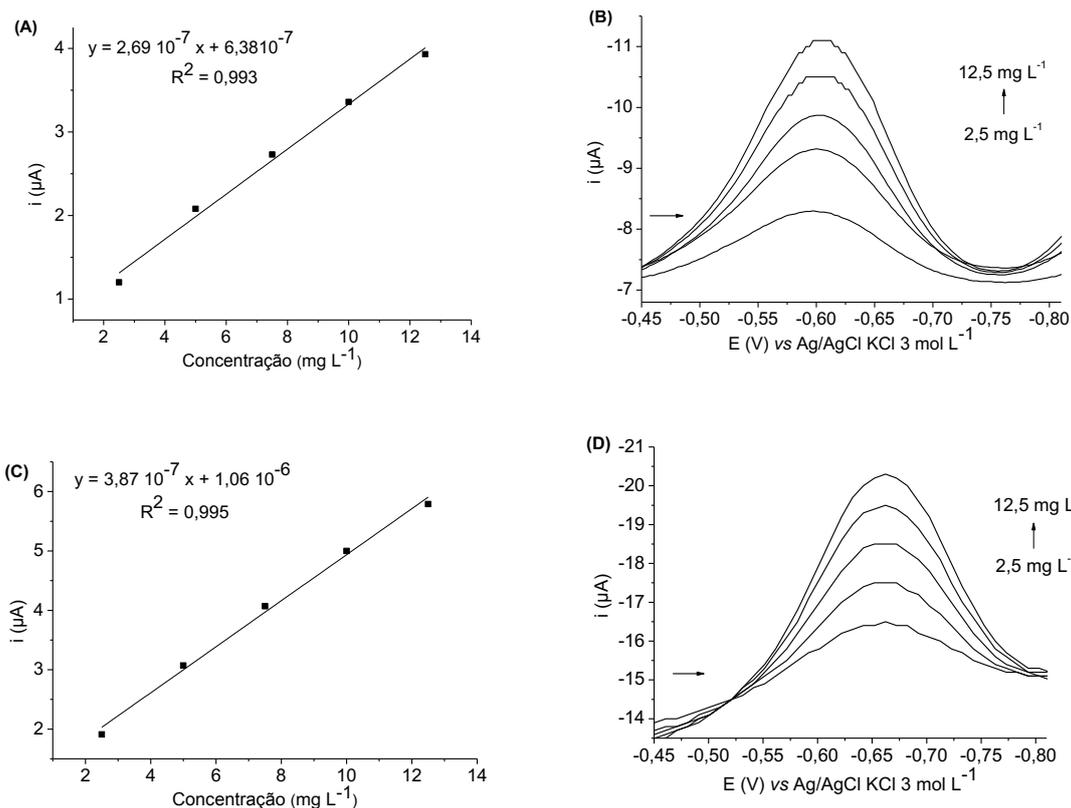


Como pode ser observado (Figura 35), a maior intensidade de corrente (para o pico em -0,65 V) foi obtida quando não utilizou-se um tempo de deposição. Sendo assim, pode-se dizer que o tempo de deposição não influencia na intensidade das correntes de PQ nesse eletrodo, e resultados similares já foram reportados na literatura para eletrodos de filme de bismuto (FIGUEIREDO-FILHO et al., 2010), filme de polivinil pirrolidona e micropartículas de cobre (YE; GU; WANG, 2012) e filme de dihexadecil hidrogenofosfato (GARCIA et al., 2013). Além disso, sem deposição, o tempo de análise é menor, o que otimiza o tempo do analista no

laboratório, tornando possível a realização de um maior número de análises em um determinado período de tempo.

Por fim, após todos os experimentos referentes à otimização das técnicas DPCV e SWCV, optou-se pela SWCV, por apresentar maior sensibilidade quando comparada à DPCV, o que pode ser evidenciado pela Figura 36.

Figura 36. Voltamogramas e curvas analíticas (para o pico em $-0,65$ V) obtidas para $2,5$ a $12,5$ mg L^{-1} de PQ em 10 mL de tampão fosfato $0,1$ mol L^{-1} (pH 6) com as condições otimizadas através DPCV (A e B, respectivamente) ($E_{\text{inicial}} = -0,45$ V, $E_{\text{final}} = -0,8$ V, $E_{\text{step}} = -0,003$ V, amplitude = $0,1$ V e modulação do tempo = $0,01$ V) e SWCV (C e D, respectivamente) ($E_{\text{inicial}} = -0,45$, $E_{\text{final}} = -0,8$ V, frequência = 100 Hz, amplitude = $0,06$ V e $E_{\text{Step}} = -0,01$ V).



Como pode ser observado, o valor do coeficiente angular obtido através das curvas analíticas para DPCV ($2,69 \times 10^{-7}$) e para SWCV ($3,87 \times 10^{-7}$) comprova que a técnica de SWCV foi mais sensível que a DPCV e, por isso,

esta foi escolhida para aplicação no restante do trabalho. É válido salientar que, acredita-se que como a reação de oxi-redução do PQ na superfície de ALG-GA-CB/CV se trata de um processo reversível (Figura 17), a técnica SWV é mais indicada, uma vez que quanto maior a reversibilidade da reação, maior é a contribuição da corrente inversa amostrada, aumentando significativamente a corrente resultante, e, conseqüentemente, a resposta em termos de intensidade de corrente (DE SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

5.3 Desempenho analítico

5.3.1 Avaliação da estabilidade e precisão intermediária do CME

Na avaliação da estabilidade do eletrodo ALG-GA-CB/CV (Figura 24 B), o valor de desvio padrão relativo obtido a partir da variação de corrente de pico foi de 2,5%, o que comprova a estabilidade do eletrodo ALG-GA-CB/CV. No estudo da precisão intermediária, obteve-se um desvio padrão relativo de 0,8%, a partir da variação da corrente do pico, o que comprova também, a precisão intermediária do eletrodo ALG-GA-CB/CV.

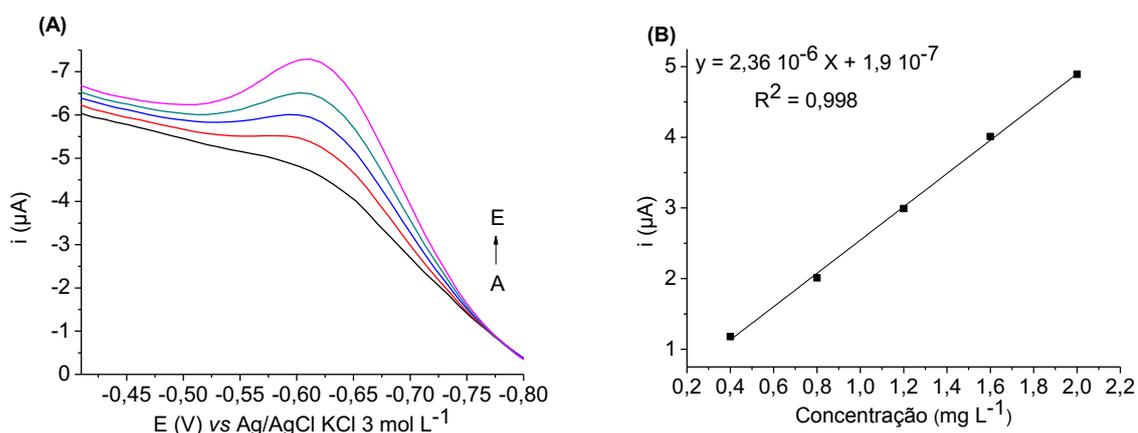
5.4 Estudo da influência dos interferentes na resposta do ALG-GA-CB/CV

Nenhum dos interferentes avaliados apresentou resposta voltamétrica na faixa de trabalho utilizada. Além disso, a presença dos interferentes avaliados na célula voltamétrica não afetou as medidas de corrente do PQ, ou seja, não suprimiu nem aumentou a resposta de corrente, assim como não provocou deslocamento do potencial de pico do PQ. Sendo assim, pode se dizer que os metais Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, V e Zn e outros pesticidas como atrazina, glifosato e tebuconazol não interferem na análise voltamétrica de PQ, ou seja, se estiverem presentes nas amostras analisadas na concentração avaliada (1 mg L^{-1}), não irão interferir na resposta voltamétrica de PQ.

5.5 Faixa de trabalho, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), exatidão e precisão

Após a etapa de otimização, para a determinação de PQ por SWCV foram feitas as avaliações dos parâmetros de mérito. A faixa de concentração avaliada de 0,4 a 2 mg L⁻¹ foi linear apresentando coeficiente de correlação de 0,998 e a figura 37 ilustra os voltamogramas obtidos e a respectiva curva analítica.

Figura 37. Voltamogramas obtidos para a curva analítica de PQ **(A)** e a respectiva curva analítica **(B)**. Condições experimentais: 10 mL de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 6), E_{inicial} = -0,45 V, E_{final} = -0,8 V, frequência = 100 Hz, amplitude = 0,06 V e E Step = -0,01 V. (A → E: adições de 0,4 a 2 mg L⁻¹).



De acordo com a ANVISA (2017b), os valores de R^2 acima de 0,99 são considerados como evidência de um ajuste ideal dos dados na linha de regressão. Desse modo, é possível afirmar que a curva analítica obtida forneceu uma resposta linear, dentro dos valores recomendados.

Os limites de detecção (LD_{inst}) e quantificação (LQ_{inst}) calculados para o instrumento em água ultrapura foram de 6,2 µg L⁻¹ e 18,7 µg L⁻¹, respectivamente.

Os valores de recuperação calculados nos ensaios de fortificação de PQ em água ultrapura por SWCV foram de 119, 111 e 112% com fortificações de 0,4, 0,8 e 1,2 mg L⁻¹, respectivamente. Para os três níveis de fortificação, os valores de recuperação estão dentro do intervalo aceitável para análise de resíduos de agrotóxicos, que compreende valores de 70 a 120% (SANTE,

2017). Além disso, os valores de Desvio Padrão Relativo (RSD, do inglês *Relative Standard Deviation*) obtidos foram abaixo de 2%, estando dentro do intervalo aceitável para análise de resíduos de agrotóxicos, que compreende valores de RSD de até 20% (SANTE, 2017). Portanto, pode-se dizer que o método proposto é exato e preciso.

Os limites de detecção ($LD_{m\acute{e}t}$) e quantificação ($LQ_{m\acute{e}t}$) calculados, para as amostras de água do Canal São Gonçalo, água mineral, refrigerante de limão, suco de fruta artificial, cerveja pilsen, cerveja pilsen sem álcool e cerveja malzbier podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7. LD e LQ ($mg L^{-1}$) calculado para PQ nas amostras fortificadas por SWCV ($n=3$).

Amostras	Identificação	LD ($mg L^{-1}$)	LQ ($mg L^{-1}$)
Água do Canal São Gonçalo	1	0,09	0,26
	2	0,07	0,23
	3	0,07	0,23
	4	0,06	0,19
Água mineral	1	0,05	0,16
	2	0,05	0,15
	3	0,05	0,14
Refrigerante de limão	1	0,12	0,35
	2	0,13	0,38
Suco de fruta artificial	1	0,08	0,25
	2	0,08	0,23
	3	0,05	0,15
	4	0,04	0,12
	5	0,04	0,13
Cerveja pilsen	1	0,06	0,17
	2	0,06	0,18

(continuação)

Amostras	Identificação	LD (mg L⁻¹)	LQ (mg L⁻¹)	
Cerveja pilsen	3	0,06	0,18	
	4	0,06	0,17	
	5	0,06	0,19	
	6	0,06	0,17	
	7	0,06	0,19	
	8	0,06	0,18	
	9	0,06	0,18	
	10	0,05	0,17	
	11	0,06	0,17	
	12	0,07	0,20	
	13	0,06	0,17	
	14	0,06	0,18	
	15	0,06	0,17	
	Cerveja pilsen sem álcool	1	0,07	0,20
		2	0,07	0,21
Cerveja malzbier	1	0,07	0,21	
	2	0,07	0,20	
	3	0,07	0,20	
	4	0,07	0,21	

Os ensaios de fortificação de PQ por SWCV nas amostras também foram realizados em três níveis de concentração (0,4; 0,8 e 1,2 mg L⁻¹) e os valores de recuperação obtidos foram entre 88 e 114% para as amostras de água do Canal São Gonçalo, 104 e 115% para as amostras de água mineral, 102 e 114% para as amostras de refrigerante de limão, 80 e 117% para as amostras de suco de fruta artificial, 96 a 118% para as amostras de cerveja

pilsen, 95 a 113 % para as amostras de cerveja pilsen sem álcool e 90 a 113% para as amostras de cerveja malzbier.

Os valores de recuperação calculados nas amostras também se encontram dentro do intervalo aceitável para análise de resíduos de agrotóxicos (entre 70 a 120%) (SANTE, 2017). Além disso, os valores de RSD obtidos foram abaixo de 15%, estando dentro do intervalo aceitável para análise de resíduos de agrotóxicos (até 20%) (SANTE, 2017). Portanto, pode-se afirmar que o método proposto pode ser aplicado para determinação de PQ nestas amostras, permitindo a obtenção de resultados exatos e precisos.

Além disso, com os resultados apresentados na Tabela 7, pode-se observar diferença entre os valores de LD e LQ calculados dependendo da matriz em questão. Entre as amostras de água do Canal São Gonçalo, coletadas em 4 diferentes pontos amostrais, há uma diferença, principalmente, entre os valores obtidos para o ponto 1 (0,26 mg L⁻¹) e para o ponto 4 (0,19 mg L⁻¹), o que pode ser atribuído às possíveis variações na composição da matriz em cada ponto amostral, devido às atividades realizadas em seu entorno (DECKER, 2016). Entre as amostras de suco de fruta artificial, de diferentes sabores, há diferenças entre os valores obtidos, principalmente, para a amostra 1 – sabor laranja (0,25 mg L⁻¹) e para amostra 2 – sabor maracujá (0,23 mg L⁻¹) em comparação com os valores obtidos para os demais sabores de sucos, amostra 3 – sabor morango (0,15 mg L⁻¹), amostra 4 – sabor uva (0,12 mg L⁻¹) e amostra 5 – sabor abacaxi (0,13 mg L⁻¹), o que sugere-se que pode ser atribuído à diferente composição dos sucos devido aos diferentes sabores de frutas, como por exemplo, presença de diferentes vitaminas, minerais, entre outros, conforme o sabor da fruta (LOSSO; DA SILVA; BRANCHER, 2016).

Já para as amostras de água mineral, cuja composição da matriz não apresenta complexidade e não sofre muita variação entre as amostras, os valores de LD e LQ calculados foram próximos para as três amostras analisadas. Para as amostras de cerveja pilsen, também não foram observadas diferenças entre os valores de LD e LQ calculados, assim como para as amostras de cerveja pilsen sem álcool e para as amostras de cerveja malzbier, o que demonstra que a graduação alcoólica da amostra e a adição de xarope e caramelo à composição (no caso da cerveja malzbier) (ARAÚJO et al., 2005), não influenciou nos resultados obtidos.

Ainda, observa-se que, para as amostras de refrigerante de limão, foram obtidos valores mais elevados de LQ (0,35 e 0,38 mg L⁻¹) quando comparado às outras amostras avaliadas neste trabalho. Sugere-se que este efeito pode ser devido à acidez do refrigerante de limão (pH em torno de 2,5) (SOBRAL et al., 2000), uma vez que foram obtidas respostas voltamétricas com menor intensidade de corrente para o PQ quando avaliou-se o método proposto em baixos valores de pH, resultando na obtenção de um LQ mais elevado.

5.6 Aplicabilidade

O procedimento proposto (item 3.7.2) foi aplicado na determinação de PQ em amostras de interesse ambiental (água do Canal São Gonçalo) e alimentício (água mineral, refrigerante de limão, suco de fruta artificial, suco de soja saborizado artificialmente, cerveja pilsen, cerveja pilsen sem álcool e cerveja malzbier), utilizando o método otimizado e validado por SWCV.

Ao aplicar o procedimento proposto para a determinação de PQ nas amostras de suco de soja saborizado artificialmente, não foram obtidas respostas voltamétricas. Este efeito pode ser atribuído à complexidade da matriz, e, este tipo de interferência não poderia ser minimizado pela técnica de adição do analito, sendo que somente a separação física do interferente poderia permitir a aplicação do procedimento.

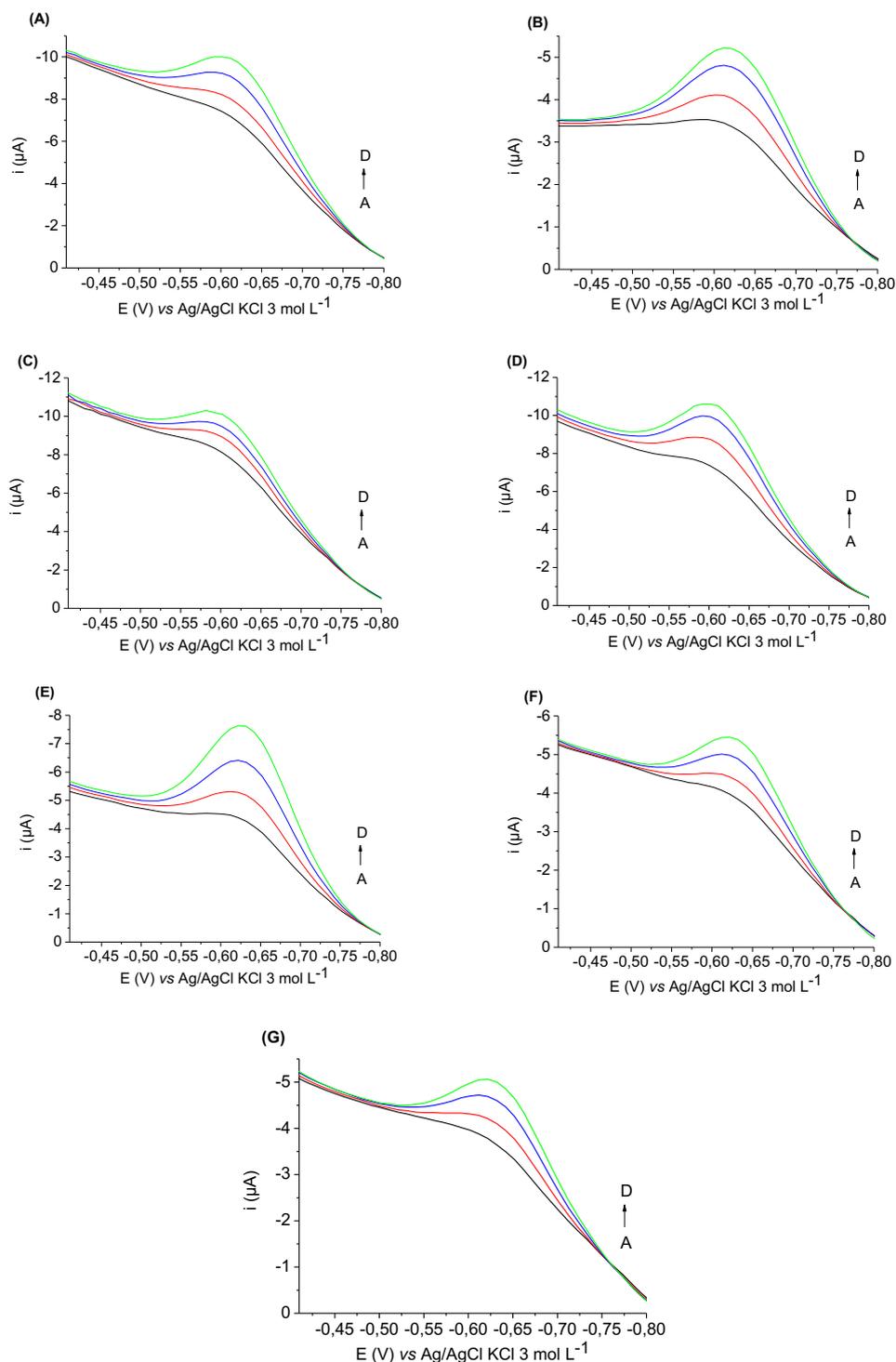
Como as amostras foram filtradas utilizando-se membranas de acetato de celulose contendo poros com diâmetro de 0,45 µm antes da análise, realizou-se um teste para verificar se PQ ficaria retido no filtro. Neste teste, adicionou-se uma concentração conhecida de PQ em água ultrapura e analisou-se antes e depois de filtrar. Não houve mudança na resposta voltamétrica, o que comprova que o PQ não fica retido no filtro, e que as amostras podem ser filtradas antes da análise.

Dentre as amostras analisadas neste trabalho, não foi quantificado PQ em nenhuma amostra. Os métodos voltamétricos, através do uso de diferentes tipos de materiais como eletrodo de trabalho, têm sido aplicados para determinação de PQ em diferentes amostras. Entretanto, é recorrente a não quantificação de PQ em diversas amostras, tais como água de rio (DE SOUZA, et al., 2005; LOPES et al., 2007; SELVA; DE ARAUJO; DA PAIXÃO, 2015;

CHUNTIB et al., 2017), água de lago (CHUNTIB et al., 2017), água engarrafada (CHUNTIB et al., 2017) e suco de laranja (FARAHI et al., 2015).

Portanto, ensaios de fortificação têm sido frequentemente realizados a fim de comprovar a possibilidade de aplicação destes métodos para quantificação de resíduos de PQ nestas amostras (DE SOUZA, et al., 2005; LOPES et al., 2007; SELVA; DE ARAUJO; DA PAIXÃO, 2015; FARAHI et al., 2015; CHUNTIB et al., 2017). Sendo assim, as amostras analisadas neste trabalho foram fortificadas em três níveis de concentração (0,4, 0,8 e 1,2 mg L⁻¹) e os voltamogramas obtidos para cada amostra (uma replicata) podem ser observados na Figura 38.

Figura 38. Voltamogramas obtidos para as amostras fortificadas (A) Canal São Gonçalves; (B) água mineral; (C) refrigerante de limão; (D) suco de fruta artificial; (E) cerveja pilsen; (F) cerveja pilsen sem álcool; (G) cerveja malzbier. Condições experimentais: 9 mL de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 6), 1 mL de amostra, E_{inicial} = -0,45 V, E_{final} = -0,8 V, frequência = 100 Hz, amplitude = 0,06 V e E Step = -0,01 V. (A: amostra fortificada com 0,4 mg L⁻¹) B → D adições de 0,4 a 1,6 mg L⁻¹ de PQ.



Na Tabela 8 estão apresentados os valores de concentração da fortificação (mg L^{-1}) realizada nas amostras de água do Canal São Gonçalo, assim como as concentrações quantificadas.

Tabela 8. Determinação de PQ por SWCV em amostras fortificadas de interesse ambiental.

	Amostra	Concentração adicionada (mg L^{-1})	Concentração quantificada \pm DP (mg L^{-1}) (RSD %)
Água do Canal São Gonçalo	1	0,40	$0,46 \pm 0,19$ (4,2)
		0,80	$0,92 \pm 0,14$ (1,5)
		1,20	$1,29 \pm 0,31$ (2,4)
	2	0,40	$0,43 \pm 0,06$ (1,4)
		0,80	$0,87 \pm 0,59$ (6,8)
		1,20	$1,10 \pm 0,05$ (0,5)
	3	0,40	$0,42 \pm 0,06$ (1,4)
		0,80	$0,84 \pm 0,47$ (5,6)
		1,20	$1,27 \pm 0,44$ (3,5)
	4	0,40	$0,35 \pm 0,06$ (1,7)
		0,80	$0,78 \pm 0,34$ (4,3)
		1,20	$1,20 \pm 0,82$ (6,8)

As concentrações quantificadas nas amostras de água do Canal São Gonçalo fortificadas com $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ de PQ variaram de $0,35$ a $0,46 \text{ mg L}^{-1}$. Para as fortificações com $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ foram quantificadas concentrações entre $0,78$ a $0,92 \text{ mg L}^{-1}$ e para fortificações realizadas com $1,2 \text{ mg L}^{-1}$ foram obtidos valores de $1,10$ a $1,29 \text{ mg L}^{-1}$. Pode-se também observar que foram obtidos valores de RSD abaixo de 7%.

Os valores de concentração fortificados estão de acordo com os descritos em trabalhos que utilizaram matrizes semelhantes, mas eletrodos diferentes, como é o caso do trabalho descrito por De Souza e colaboradores (2005) que realizaram ensaios de fortificação em água de rio com concentração

de 7,45 mg L⁻¹ de PQ obtiveram valores de recuperação de 88 a 93% por voltametria de onda quadrada utilizando eletrodo de ouro (DE SOUZA, et al., 2005). Adicionalmente, nos relatos de Lopes et al. (2007) os valores de recuperação obtidos ficaram entre 93 e 119% a partir de ensaios de fortificação de 0,64 mg L⁻¹ de PQ em amostras de água de rio utilizando eletrodo de filme de ftalocianina de cobalto, por voltametria de onda quadrada (LOPES et al., 2007). Selva, De Araujo e Da Paixão (2015) obtiveram um valor de 105% de recuperação para de ensaios de fortificação com 0,25 mg L⁻¹ de PQ em amostras de água de rio por voltametria de onda quadrada, através do uso de eletrodo de diamante dopado com boro (SELVA; DE ARAUJO; DA PAIXÃO, 2015). A partir de ensaios de fortificação realizados com 0,40 mg L⁻¹ de PQ, Chuntib e colaboradores obtiveram valores entre 82 e 106% de recuperação em amostras de água de rio e 88% para água de lago (CHUNTIB et al., 2017).

A Tabela 9 apresenta os resultados das concentrações quantificadas nas amostras fortificadas de água mineral, refrigerante de limão, suco de fruta artificial e cerveja pilsen sem álcool.

Tabela 9. Determinação de PQ por SWCV em amostras fortificadas de interesse alimentício sem álcool.

Amostra	Concentração adicionada (mg L ⁻¹)	Concentração quantificada ± DP (mg L ⁻¹) (RSD %)
Água mineral	0,40	0,42 ± 0,10 (2,3)
	0,80	0,84 ± 0,03 (0,3)
	1,20	1,24 ± 0,20 (1,6)
	0,40	0,44 ± 0,37 (8,5)
	0,80	0,89 ± 0,38 (4,2)
	1,20	1,36 ± 0,40 (2,9)

(continuação)

Amostra		Concentração adicionada (mg L ⁻¹)	Concentração quantificada ± DP (mg L ⁻¹) (RSD %)
Água mineral	3	0,40	0,44 ± 0,07 (1,6)
		0,80	0,92 ± 0,24 (2,6)
		1,20	1,28 ± 0,07 (0,6)
Refrigerante de limão	1	0,40	0,46 ± 0,02 (4,5)
		0,80	0,95 ± 0,03 (3,1)
		1,20	1,28 ± 0,03 (2,1)
	2	0,40	0,45 ± 0,02 (4,0)
		0,80	0,84 ± 0,05 (5,4)
		1,20	1,22 ± 0,04 (3,2)
Suco de fruta artificial	1	0,40	0,43 ± 0,03 (7,0)
		0,80	0,68 ± 0,03 (4,4)
		1,20	1,04 ± 0,09 (8,8)
	2	0,40	0,42 ± 0,00 (0,9)
		0,80	0,73 ± 0,06 (8,1)
		1,20	1,14 ± 0,06 (5,3)
	3	0,40	0,43 ± 0,00 (1,3)
		0,80	0,75 ± 0,00 (0,6)
		1,20	0,96 ± 0,05 (5,7)
	4	0,40	0,43 ± 0,00 (1,2)
		0,80	0,92 ± 0,05 (5,5)
		1,20	1,26 ± 0,03 (2,8)
5	0,40	0,47 ± 0,00 (0,7)	
	0,80	0,93 ± 0,01 (1,8)	
	1,20	1,40 ± 0,03 (2,5)	

(continuação)

	Amostra	Concentração adicionada (mg L ⁻¹)	Concentração quantificada ± DP (mg L ⁻¹) (RSD %)
Cerveja pilsen	1	0,40	0,39 ± 0,05 (12,2)
		0,80	0,76 ± 0,05 (6,9)
		1,20	1,26 ± 0,09 (6,8)
	2	0,40	0,45 ± 0,02 (4,7)
		0,80	0,91 ± 0,02 (2,6)
		1,20	1,35 ± 0,10 (7,3)

Para as amostras de água mineral, as concentrações quantificadas de PQ compreenderam valores entre 0,42 e 0,44 mg L⁻¹ (para fortificações de 0,4 mg L⁻¹), 0,84 e 0,92 mg L⁻¹ (para fortificações de 0,8 mg L⁻¹) e 1,24 a 1,36 mg L⁻¹ (para as fortificações de 1,2 mg L⁻¹) sendo que os valores de RSD obtidos foram abaixo de 3%. Chuntib et al. (2017) também realizaram ensaios de fortificação com concentração de 0,4 mg L⁻¹ de PQ em amostras de água engarrafada e obtiveram 101% de recuperação utilizando eletrodo de filme de náfon por voltametria de pulso diferencial (CHUNTIB et al., 2017).

Nas amostras de refrigerante de limão, para as fortificações com 0,4 mg L⁻¹, as concentrações quantificadas de PQ foram de 0,45 e 0,46 mg L⁻¹. Para as fortificações com 0,8 e 1,2 mg L⁻¹ foram quantificados entre 0,84 a 0,95 e 1,22 a 1,8 mg L⁻¹, respectivamente. Na literatura não há relatos sobre a determinação e/ou fortificação de PQ em amostras de refrigerante de limão. Entretanto, é válido salientar que os valores de RSD obtidos na fortificação dessas amostras analisadas nesse trabalho foram abaixo de 6%.

Para as fortificações com 0,4; 0,8 e 1,2 mg L⁻¹ nas amostras de suco de fruta artificial, foram obtidos valores de 0,42 a 0,47, 0,68 a 0,93 e 0,96 e 1,40 mg L⁻¹, respectivamente, com valores de RSD menores que 9%. Farahi e colaboradores (2015) realizaram ensaio de fortificação em três níveis de concentração (10,28; 15,43 e 20,50 mg L⁻¹) em amostras de suco de laranja, levando a obtenção de valores de 83 a 84% de recuperação através do uso de

eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificada com partículas de prata por voltametria de pulso diferencial (FARAHI et al., 2015).

As concentrações quantificadas de PQ nas amostras de cerveja pilsen sem álcool compreenderam valores entre 0,39 e 0,45 mg L⁻¹ (para fortificações de 0,4 mg L⁻¹), 0,76 e 0,91 mg L⁻¹ (fortificações de 0,8 mg L⁻¹) e 1,26 e 1,35 mg L⁻¹ (fortificações de 1,2 mg L⁻¹) e valores de RSD menores que 13%. Não foram encontrados estudos na literatura que relatam a determinação e/ou fortificação de PQ em amostras de cerveja pilsen sem álcool.

Fortificações nos mesmos níveis de concentração foram realizadas nas amostras de cerveja pilsen e cerveja malzbier, e os resultados estão demonstrados Tabela 10.

Tabela 10. Determinação de PQ em amostras fortificadas de interesse alimentício com álcool.

Amostra	Concentração adicionada (mg L ⁻¹)	Concentração quantificada ± DP (mg L ⁻¹) (RSD %)	
Cerveja pilsen	1	0,40	0,46 ± 0,01 (3,4)
		0,80	0,92 ± 0,04 (4,8)
		1,20	1,42 ± 0,01 (1,0)
	2	0,40	0,43 ± 0,02 (5,7)
		0,80	0,89 ± 0,04 (5,1)
		1,20	1,33 ± 0,01 (0,8)
	3	0,40	0,44 ± 0,01 (2,1)
		0,80	0,88 ± 0,02 (2,7)
		1,20	1,33 ± 0,08 (6,6)
4	0,40	0,38 ± 0,03 (8,7)	
	0,80	0,80 ± 0,01 (1,0)	
	1,20	1,25 ± 0,03 (2,8)	

(continuação)

Amostra	Concentração adicionada (mg L ⁻¹)	Concentração quantificada ± DP (mg L ⁻¹) (RSD %)
Cerveja pilsen	0,40	0,44 ± 0,02 (5,0)
	0,80	0,83 ± 0,04 (5,1)
	1,20	1,20 ± 0,13 (11,1)
	0,40	0,40 ± 0,02 (5,1)
	0,80	0,81 ± 0,05 (6,2)
	1,20	1,34 ± 0,10 (7,2)
	0,40	0,39 ± 0,03 (6,8)
	0,80	0,78 ± 0,03 (3,9)
	1,20	1,16 ± 0,19 (16,1)
8	0,40	0,39 ± 0,02 (4,6)
	0,80	0,83 ± 0,05 (5,9)
	1,20	1,20 ± 0,10 (8,5)
9	0,40	0,42 ± 0,00 (0,1)
	0,80	0,86 ± 0,02 (2,6)
	1,20	1,24 ± 0,13 (10,8)
10	0,40	0,44 ± 0,00 (0,1)
	0,80	0,93 ± 0,02 (2,5)
	1,20	1,35 ± 0,06 (4,4)
11	0,40	0,42 ± 0,01 (2,3)
	0,80	0,92 ± 0,02 (2,2)
	1,20	1,31 ± 0,03 (2,5)
12	0,40	0,42 ± 0,01 (2,4)
	0,80	0,91 ± 0,01 (1,6)
	1,20	1,17 ± 0,17 (14,3)

(continuação)

Amostra	Concentração adicionada (mg L ⁻¹)	Concentração quantificada ± DP (mg L ⁻¹) (RSD %)	
Cerveja pilsen	13	0,40	0,40 ± 0,00 (1,0)
		0,80	0,90 ± 0,05 (5,6)
		1,20	1,30 ± 0,02 (1,7)
	14	0,40	0,44 ± 0,02 (5,2)
		0,80	0,86 ± 0,05 (6,0)
		1,20	1,30 ± 0,08 (6,4)
	15	0,40	0,43 ± 0,04 (8,1)
		0,80	0,92 ± 0,03 (3,0)
		1,20	1,41 ± 0,01 (1,0)
Cerveja malzbier	1	0,40	0,40 ± 0,03 (6,9)
		0,80	0,74 ± 0,08 (10,9)
		1,20	1,42 ± 0,03 (1,8)
	2	0,40	0,43 ± 0,02 (4,8)
		0,80	0,72 ± 0,04 (6,1)
		1,20	1,14 ± 0,06 (5,6)
	3	0,40	0,46 ± 0,03 (6,7)
		0,80	0,88 ± 0,01 (1,4)
		1,20	1,36 ± 0,03 (2,4)
	4	0,40	0,44 ± 0,04 (9,9)
		0,80	0,84 ± 0,03 (3,3)
		1,20	1,35 ± 0,04 (2,9)

Dentre as amostras de cerveja analisadas, níveis de concentração de 0,38 a 0,46 mg L⁻¹, 0,72 a 0,93 mg L⁻¹ e 1,14 a 1,42 mg L⁻¹ foram quantificados para as fortificações de 0,4; 0,8 e 1,2 mg L⁻¹ (com valores de RSD menores que

17% para as amostras de cerveja pilsen e abaixo de 9% para as amostras de cerveja malzbier).

Na literatura também não há relatos que tratam da determinação e/ou fortificação de PQ em amostras de cerveja pilsen, assim como cerveja malzbier.

Através do conjunto de resultados das Tabelas 8 a 10 é possível afirmar que o método proposto pode ser uma alternativa para o monitoramento de PQ em diferentes matrizes tanto para amostras de interesse ambiental (água do Canal São Gonçalo) quanto alimentício (água mineral, refrigerante de limão, suco de fruta artificial, cerveja pilsen, cerveja pilsen sem álcool e cerveja malzbier), uma vez que há concordância entre os valores de concentração adicionada e quantificada para todas as amostras, através dos quais se obteve baixos valores de RSD, comprovando a exatidão e a precisão do método proposto.

Nos últimos anos, há uma preocupação crescente em relação à presença de resíduos de agrotóxicos em alimentos e bebidas, devido à sua toxicidade e aos efeitos adversos que os mesmos podem provocar a saúde (DINIS-OLIVEIRA et al., 2008). Portanto, é de fundamental importância o desenvolvimento de métodos que permitam a quantificação de resíduos de PQ em alimentos e bebidas e que garantam a confiabilidade dos resultados obtidos.

6. COMPARAÇÃO COM OUTROS TRABALHOS

Com o intuito de comparar o desempenho analítico do método proposto com outros reportados na literatura, na Tabela 11 pode se observar a descrição dos dados desses trabalhos que utilizam voltametria para determinação de PQ.

Tabela 11. Desempenho analítico de trabalhos que utilizam voltametria para determinação de PQ.

Eletrodo de trabalho	LQ (mg L⁻¹)	Fortificação (mg L⁻¹)	Recuperação (%)	Referência
Filme de náfion	0,100	0,40	82-116	Chuntib et al., 2017
Filme de ftalocianina de Co	0,088	0,64	93-119	Lopes et al., 2007
Au	0,070	7,45	88-93	De Souza et al., 2005
Diamante dopado com B	0,059	0,25	105	Selva, De araujo, Da paixão, 2015
Pasta de carbono modificada com micropartículas de Ag	0,016	10 – 20	83-84	Farahi et al., 2015
Alginato reticulado com Gluteraldeído e Carbon Black	0,019	0,4 – 1,2	80-118	Proposto

A partir das informações reveladas na Tabela 11, pode-se observar que o procedimento proposto apresentou valores de LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) e Recuperação (%)

em concordância com os valores obtidos através do uso de diferentes eletrodos de trabalho, utilizando valores de fortificação (mg L^{-1}) similares aos reportados na literatura (DE SOUZA et al., 2005; LOPES et al., 2007; FARAHI et al., 2015; SELVA, DE ARAUJO, DA PAIXÃO, 2015; CHUNTIB et al., 2017).

Entretanto, cabe destacar que, no procedimento proposto o CME desenvolvido é de baixo custo e pode ser facilmente preparado, modificado e regenerado, enquanto outros eletrodos como Au e Diamante são caros e muito difíceis de preparar ou regenerar (DE SOUZA et al., 2005; SELVA, DE ARAUJO, DA PAIXÃO, 2015). Além disso, o material utilizado para modificação do eletrodo (alginato) é obtido de fontes renováveis, o que o torna menos impactante ao meio ambiente, quando comparado com materiais sintéticos como náfion (CHUNTIB et al., 2017) e ftalocianina (LOPES et al., 2007). E, quando comparado com os eletrodos de pasta de carbono (FARAHI et al., 2015), estes possuem a desvantagem da necessidade de polimento e renovação da superfície a cada medida, além de problemas de reprodutibilidade de sinal devido a não obtenção da superfície idêntica à anterior.

7. CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos neste trabalho é possível concluir que o eletrodo desenvolvido (ALG-GA-CB/CV) para a determinação eletroanalítica de PQ apresenta boa estabilidade e repetibilidade. Além disso, a reticulação do ALG com GA aumenta a estabilidade do eletrodo quando comparado com ALG não reticulado. Dentre os condutores avaliados, o CB apresentou maior sinal analítico para o PQ quando comparado aos CNTF e grafite.

O uso do eletrodo ALG-GA-CB/CV se apresenta como uma estratégia, simples, eficiente, de baixo custo, além de *eco-friendly* para o desenvolvimento de um método eletroanalítico em que a sensibilidade é maior do que a obtida com o emprego dos eletrodos convencionais, como o GC. Cabe salientar ainda que, não há relatos na literatura sobre a utilização deste tipo de eletrodo (alginato reticulado com gluteraldeído + carbon black) sobre carbono vítreo.

O método desenvolvido foi aplicado para a determinação de PQ em amostras de interesse ambiental (Canal São Gonçalo) e alimentício (água mineral, refrigerante de limão, suco de fruta artificial, cerveja pilsen, cerveja pilsen sem álcool e cerveja malzbier), sendo que o analito não foi detectado em nenhuma das amostras. Entretanto, a partir dos ensaios de fortificação, é possível inferir que o método desenvolvido é exato e preciso. Adicionalmente, o método é sensível, de baixo custo, não necessita etapa prévia de preparo de amostra e é livre de interferência por outros íons metálicos e alguns agrotóxicos.

Portanto, o eletrodo desenvolvido pode ser utilizado para o monitoramento de PQ em amostras de interesse ambiental e alimentício, contribuindo assim, com a química analítica.

8. TRATAMENTO DOS RESÍDUOS GERADOS

Os resíduos gerados durante este estudo foram coletados, separados em frascos, rotulados e armazenados na Universidade Federal de Rio Grande (FURG), conforme as normas desta universidade, até o momento da destinação final. O recolhimento e destinação final dos resíduos são feitos por empresa especializada contratada pela FURG.

9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como proposta para trabalhos futuros, sugere-se que à pesquisa possa ser dada continuidade, a partir de, por exemplo, avaliação de etapas de preparo de amostras com as amostras de suco de soja, com o intuito de evitar o efeito matriz, para a determinação de PQ. Além disso, o CME desenvolvido pode ser aplicado para a determinação de outros agrotóxicos em diversas matrizes, a partir da otimização do método voltamétrico com o agrotóxico desejado.

10. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

PACHECO, M. R.; BARBOSA, S. C.; DIAS, D. Avaliação de diferentes composições eletrolíticas no comportamento voltamétrico de glifosato. 15^a Mostra da Produção Universitária, Universidade Federal de Rio Grande, Rio Grande, 2016.

OLIVEIRA, L. A.; PACHECO, M. R.; ALMEIDA, L. S.; DIAS, D. Desenvolvimento de método voltamétrico para determinação simultânea de Zn, Cd, Pb e Cu em macroalga da Antártica. XXIII Encontro de Química da Região Sul – SBQSul, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2016.

PACHECO, M. R.; BARBOSA, S. C.; BUFFON, J. G.; DIAS, D. Desenvolvimento de método eletroanalítico para determinação de glifosato. 16^a Mostra da Produção Universitária, Universidade Federal de Rio Grande, Rio Grande, 2017.

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRASCO, Associação Brasileira de Saúde Coletiva; ABA, Associação Brasileira de Saúde Coletiva. Dossiê Científico e Técnico contra o Projeto de Lei do Veneno (PL 6.229/2002) e a favor do Projeto de Lei que institui a Política Nacional de Redução dos Agrotóxicos – PNARA, PARTE 1. Rio de Janeiro, 2018.

AGOSTINHO, S. M. et al. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. Química nova, v. 27, p. 813-817, 2004.

AKCELRUD, Leni. Fundamentos da ciência dos polímeros. Editora Manole Ltda, 2007.

ALBERTONI, E. F.; PALMA-SILVA, C.; TRINDADE, C. R.; FURLANETTO, L. M. Water quality of the São Gonçalo channel, urban and agricultural water supply in southern Brazil. Revista Brasileira de Recursos Hídricos, v. 22, p. 2017.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Parecer Técnico de Reavaliação nº 01, de 2015/GGTOX/ANVISA. Gerência Geral de Toxicologia. Brasília, 2015.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Índice Monográfico, Ingrediente Ativo P01 – Paraquate. Brasília, 2017 a.

ANVISA. Agência Nacional De Vigilância Sanitária. RDC nº 166, de 24 de Julho de 2017 b. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. Diário Oficial da União, 2017b.

ARAÚJO, A. S.; DA ROCHA, L. L.; TOMAZELA, D. M.; SAWAYA, A. C. H. F.; ALMEIDA, R. R. A.; CATHARINO, R. R.; EBERLIN, M. N. Eberlin Electrospray ionization mass spectrometry fingerprinting of beer. The Analyst, v. 130, p. 884-889, 2005.

BAIRD, C. Química Ambiental. 2ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.

BARBOSA, F. G.; WALLNER-KERSANACH, M.; BAUMGARTEN, M. da G. Z. Metais traço nas águas portuárias do estuário da Lagoa dos Patos, RS. Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology, v. 16, p. 27-36, 2012.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. John Wiley, New York, 2ª edição, 2001.

BHATTARAI, N. ZHANG, m. Controlled synthesis and structural stability of alginate-based nanofibers. Nanotechnology, v. 18, p. 455-601, 2007.

BRAGA, B. *et al.* Introdução à Engenharia Ambiental. 2ª edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 318 p.

BRASIL. Decreto nº 4.074/2002, que regulamenta a Lei nº 7802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e a rotulagem, o transporte, o armazenamento, controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos e dá outras providências. In: Diário Oficial da União, Brasília, 04 de janeiro de 2002.

BRASIL. RDC nº 177/2017. Dispõe sobre a proibição do ingrediente ativo Paraquate em produtos agrotóxicos no país e sobre as medidas transitórias de mitigação de riscos. In: Diário Oficial da União, Brasília, 22 de setembro de 2017.

CALEGARI, E. P.; DE OLIVEIRA, B. F. Compósitos a partir de materiais de fontes renováveis como alternativa para o desenvolvimento de produtos. Sustentabilidade em Debate, v. 7, p. 140-155, 2016.

CETESB. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. Brasília: Superintendência de Implementação de Programas e Projetos - SIP/ANA, 2011.

CHUNTIB, P.; THEMSIRIMONGKONA, S.; SAIPANYAA, S.; JAKMUNEE, J. Sequential injection differential pulse voltammetric method based on screen printed carbon electrode modified with carbon nanotube/Nafion for sensitive determination of paraquat. *Talanta*, v. 170, p. 1-8, 2017.

COCENZA, D. S.; DE MORAES, M. A.; BEPPU, M. M.; FRACETO, L. F. Use of Biopolymeric Membranes for Adsorption of Paraquat Herbicide from Water. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 223, p.3093-3104, 2012.

DAEMI, H.; BARIKANI, M. Synthesis and characterization of calcium alginate nanoparticles, sodium homopolymannuronate salt and its calcium nanoparticles. *Scientia Iranica F*, v. 19, p. 2023-2028, 2012.

DE ALMEIDA, G. L.; SCHMITT, G. C., DE BAIROS, A. V.; EMANUELLI, T.; GARCIA, S. C. Os riscos e danos nas intoxicações por paraquat em animais domésticos. *Ciência Rural*, v.37, p.1506-1512 , 2007.

DE PAULA, H. C. B.; DE OLIVEIRA, E. F.; ABREU, F. O. M. S. DE PAULA, R. C. M.; DE MORAIS, S. M.; FORTE, M. M. C. Esferas (beads) de alginato como agente encapsulante de óleo de croton zehntneri pax et hoffm. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 20, p. 112-120, 2010.

DE SOUZA, D.; CODOGNOTO, L.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Electroanalytical Determination of the Herbicide Paraquat in Natural Water and Commercial Tea Samples with Gold Electrodes Obtained from Recordable Compact Disc. *Analytical Letters*, v. 38, p. 331-341, 2005.

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

DECKER, A. T. Gestão Socioambiental de Comunidade de Pescadores Artesanais: Colônia de Pescadores Z-3, Pelotas/RS. 131 p. Dissertação

(Mestrado em Desenvolvimento Territorial e Sistemas Agroindustriais), Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 18, n. 12, p. 1296-1301, 2014.

DELLAZOPPA A. R.; FLORES, C. A.; SAITO, C. H.; ZARNOTT, D. H.; ANDREASEN, D. M.; DA COSTA, F. A.; PICCIOLI, G. E.; NACHTIGAL, G. de F.; DE ALMEIDA, I. R.; MENEGHETI, J. O.; SOBRINHO, J. P. V.; CARDOSO, J. H.; ALBA, J. M. F.; SOSINSKI, L. T. W.; VARELA, M. V.; BARBIERI, R. L.; GOUVÊA, T.; STEIKE, V. Sustentabilidade socioambiental da bacia da Lagoa Mirim. Pelotas, RS: Embrapa Clima Temperado, 2010. 291 p.

DEROCO, P. B.; LOURENCAO, B. C.; FATIBELLO-FILHO, O. The use of modified electrode with carbono black as sensor to the electrochemical studies and voltammetric determination of pesticide mesotrione. *Microchemical Journal*, v. 133, p. 199-194, 2017.

DINIS-OLIVEIRA, R. J.; REMIÃO, F.; CARMO, H.; DUARTE, J. A. Z.; SÁNCHEZ-NAVARRO, A.; BASTOS, M. L.; CARVALHO, F. Paraquat Exposure as an etiological factor of Parkinson's disease. *NeuroToxicology*, v. 27, p. 1110-1122, 2006.

DINIS-OLIVIERA, R. J.; DUARTE, J. A.; SÁNCHEZ-NAVARRO, A.; REMIÃO, J.; BASTOS, M. L.; CARVALO F. Paraquat poisonings mechanisms of lung toxicity, clinical features and treteament. *Critical Reviews in Toxicology*, v. 38, p. 13-71, 2008.

EL HARMOUDI, H.; ACHAK, M.; FARAHI, A.; LAHRICH, S.; EL GAINI, S.; ABDENNOURI, M.; BOUZIDI, A.; BAKASSE, M.; EL MHAMMEDI, M. A. Sensitive determination of paraquat by square wave anodic stripping voltammetry with chitin modified carbon paste electrode. *Talanta*, v. 115, p. 172-177, 2013.

ESTADOS UNIDOS. Code of Federal Regulations. Title 40 - Protection of Environment. Part 180 - tolerances and exemptions for pesticide chemical residues in food. V. 26, 2017.

FARAHI, A.; ACHAK, M.; EL GAINI, L.; EL MHAMMEDI, M. A.; BAKASSE, M. Electrochemical determination of paraquat in citric fruit based on electrodeposition of silver particles onto carbon paste electrode. *Journal of food and drug analysis*, v. 23, p. 463-471, 2015.

FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S.; DOS SANTOS, V. B.; JANEGITZ, B. C.; GUERREIRO, T. B.; FATIBELLO-FILHO, O.; FARIA, R. C.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H. Differential Pulse Voltammetric Determination of Paraquat Using a Bismuth-Film Electrode. *Electroanalysis*, v. 22, p. 1260-1266, 2010.

FUNGARO, D. A.; BRETT, C. M. A. Eletrodos modificados com polímeros perfluorados e sulfonados: aplicações em análises ambientais. *Química Nova*, v. 23, p. 805-811, 2000.

GALUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z.; NAMIEŚNIK, J. The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 50, p. 78-84, 2013.

GARCIA, L. L. C.; FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S.; OLIVEIRA, G. G.; FATIBELLO-FILHO, O.; BANKS, C. E. Square Wave voltammetric determination of paraquat using glassy carbon electrode modified with multiwalled carbon nanotubes within a dighexadecylhydrogenphosphate (DHP) film. *Sensors and Actuators B*, v. 181, p. 306-3011, 2013.

GOMBOTZ, W. R.; WEE, S. F. Protein release from alginate matrices. *Advanced drug delivery reviews*, v. 64, p. 194-205, 2012.

GOMES, M. A. F., BARIZON, R. R. M. Panorama da contaminação ambiental por agrotóxicos e nitrato de origem agrícola no Brasil: cenário 1992/2011. Jaguariúna, SP: Embrapa Meio Ambiente, 2014. 35 p. (Documentos, 98).

GRAVINA, F.; DOBRZANSKI, T.; OLCZHANESKI, L. R.; GALVÃO, C. W.; RECHE, P. M.; PILEGGI, S. A.; AZEVEDO, R. A.; SADOWSKY, M. J.; PILEGGI, M. Metabolic Interference of sod gene mutations on catalase activity in *Escherichia coli* exposed to Gramoxone® (paraquat) herbicide. *Ecotoxicology and environmental safety*, v. 139, p. 89-96, 2017.

HAROON, M.; WANG, L.; YU, H.; ABBASI, N. M.; UL-ABDIN, Z.; SALEEM, M.; KHAN, R. U.; ULLAH, R. S.; CHEN, Q.; WU, J. Chemical modification of starch and its application as an adsorbent material. *RSC Advances*, v. 6, p. 78264-78285, 2016.

HEINEMANN, M. G. Desenvolvimento de eletrodo quimicamente modificado à base de quitosana para a determinação voltamétrica de Pb. 79 f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental). Universidade Federal de Rio Grande, Rio Grande, 2017.

HENZE, Günter. Introduction to polarography and voltammetry. Metrohm Limited, 2004.

HONORE, P.; HANTSON, P.; FAUVILLE, J. P.; PEETERS, A.; MAHIEU, P. Paraquat poisoning: State of the art. *Acta Clinica Belgica*, v. 49, p. 220-228, 1994.

KALCHER K.; KAUFFMANN, J. M.; WANG, J.; ŠVANCARA, I.; VYTRÁS, K.; NEUHOLD, C.; YANG, Z. Sensors based on carbon paste in electrochemical analysis: a review with particular emphasis on the period 1990– 1993. *Electroanalysis*, v. 7, p. 5–22, 1995.

KARAM, D.; DA SILVA, W. T.; RIOS, J. N. G.; FERNANDES, R. C. Agrotóxicos. Sete Lagoas, Mg: Embrapa Milho e Sorgo, 2015. 30 p. (Documentos, 192).

KONWAR, A.; CHOWDHURY, D. Property relationship of alginate and alginate–carbon dot nanocomposites with bivalent and trivalent cross-linker ions. *RSC Advances*, v. 5, n. 77, p. 62864-62870, 2015.

KOTSILKOVA, R.; IVANOV, E.; BYCHANOK, D.; PADDUBSKAYA, A.; KUZHIR, P. Effect of matrix viscosity on rheological and microwave properties of polymer nanocomposites with multiwall carbon nanotubes. *Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, v. 44, n. 2, p. 83-96, 2014.

KULKARNI, A. R.; SOPPIMATH, K. S.; AMINABHAVI, T. M.; DAVE, A. M.; MEHTA, M. H. Glutaraldehyde crosslinked sodium alginate beads containing liquid pesticide for soil application. *Journal of Controlled Release*, v. 63, p. 97-105, 2000.

KUSUKTHAM, B.; PRASERTGUL, J.; SRINUN, P. Morphology and property of calcium silicate encapsulated with alginate beads. *Silicon*, v. 6, p. 191-197, 2014.

LEE, K.; PARK, E. K.; STOECKLIN-MAROIS, M.; KOIVUNEN, M. E.; GEE, S. J.; HAMMOCK, B. D.; BECKETT, L. A.; SCHENKER, M. B. Occupational Paraquat Exposure of agricultural Workers in Large Costa Rican Farms. *International Archives of Occupational Environmental Health*, v. 82, p. 455-462, 2009.

LESSA, E. F.; GULARTE, M. S.; GARCIA, E. S.; FAJARDO, A. R. Orange waste: A valuable carbohydrate source for the development of beads with enhanced adsorption properties for cationic dyes. *Carbohydrate Polymers*, v. 157, p. 660-668, 2017.

LIMA, A. M. F.; ANDREANI, L.; SOLDI, V.; BORSALI, R. Influência da adição de plastificante e do processo de reticulação na morfologia, absorção de água e propriedades mecânicas de filmes de alginato de sódio. *Química Nova*, v. 30, p. 832-837, 2007.

LOPES, I. C.; DE SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; TANAKA, A. A. Voltammetric detection of paraquat pesticide on a phthalocyanine-based pyrolytic graphite electrode. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 388, p.1907-1914, 2007.

LOSSO, E. M.; DA SILVA, J. Y. B.; BRANCHER, J. A. Análise do pH, acidez e açúcares totais de sucos de frutas industrializados. *Arquivos em Odontologia*, v. 44, p. 37-41, 2016.

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.

MACIEL, J. V.; FAVA, E. L.; SILVA, T. A.; DIAS, D.; FATIBELLO-FILHO, O. A combination of voltammetry of immobilized microparticles and carbon black-based crosslinked chitosan films deposited on glassy carbon electrode for the quantification of hydroquinone in dermatologic cream samples. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 21, p. 2859-2868, 2017.

MARTINI, L. F. D.; CALDAS, S. C.; BOLZAN, C. M.; BUNDT, A. da C.; PRIMEL, E. G.; DE AVILA, L. A. Risco de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado. *Ciência Rural*, v. 42, p. 1715-1721, 2012.

MAYA, F.; ESTELA, J. M.; CERDÀ, V. Improved spectrophotometric determination of Paraquat in drinking Waters exploiting a multisynringe liquid core waveguide system. *Talanta*, v. 85, p. 588-595, 2001.

MCCORMACK, A. L.; THIRUCHELVAM, M.; MANNING-BOG, A. B.; THIFFAULT, C.; LANGSTON, J. W.; CORY-SLECHTA, D. A.; DI MONTE, D. A. Environmental risk factors and Parkinson's disease: selective degeneration of nigral dopaminergic neurons caused by the herbicide Paraquat. *Neurobiology of Disease*, v. 10, p. 119-127, 2002.

MILHOME, M. A. L.; DE SOUSA, D. de O. b.; LIMA, F. de A. F.; DO NASCIMENTO, R. F. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 14, p. 363-372, 2009.

OLIVEIRA, J. P.; BRUNI, G. P.; LIMA, K. O.; EL HALAL, S. L. M.; DA ROSA, G. S.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. da R. Cellulose fibers extracted from rice and oat husks and their application in hydrogel. Food Chemistry, v. 221, p. 153-160, 2017.

PAWAR, S. N; EDGAR, K. J. Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications. Biomaterials, v. 33, p. 3279-3305, 2012.

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

PERES, F.; MOREIRA, J. C. É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente. Rio de Janeiro: Fiocruz, 2003. 384 p.

PINTO, G. M. F. Os pesticidas, seus riscos e movimento no meio ambiente. Revista Eletrônica FACP, 2015.

PLAZINSKI, W. Sorption of metal cations by alginate-based biosorbents. On the correct determination of the thermodynamic parameters. Journal of Colloid and Interface Science, v. 368, p. 547-551, 2012.

POSECION, N. C.; OSTREA, E. M.; BIELAWSKI, D. M. Quantitative determination of paraquat in meconium by sodium borohydride-nickel chloride chemical reduction and gas chromatography mass spectrometry (GC/MS). Journal of Chromatography B, v. 862, p. 93-99, 2008.

RASHIDZADEH, A.; OLAD, A.; HEJAZI, M. J. Controlled Release Systems Based on Intercalated Paraquat onto Montmorillonite and Clinoptilolite Clays Encapsulated with Sodium Alginate. *Advances in Polymer Technology*, v. 36, p. 177-185, 2017.

REIS, R. C. DOS; ASCHERI, D. P R.; DEVILLA, I. A. Propriedades Físicas do Tubérculo e Propriedades Químicas e Funcionais do Amido de Inhame (*Dioscorea sp.*) Cultivar São Bento. *Revista Agrotecnologia*, v. 1, p. 71-88, 2012.

RIBEIRO, J. A.; CARREIRA, C. A.; LEE, H. J.; SILVA, F.; MARTINS, A.; PEREIRA, C. M. Voltammetric determination of paraquat at DNA–gold nanoparticle composite electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 7892-7896, 2010.

RUDYK, C.; LITTLEJOHN, D.; SYED, S.; DWYER, Z.; HAYLEY, S. Paraquat and psychological stressor interactions as pertains to Parkinsonian co-morbidity. *Neurobiology of Stress*, v. 2, p. 85-93, 2015.

SANTE. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed. Documento número 11813/2017. Disponível em: <https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017-11813.pdf>; Acesso em: 31 de janeiro de 2018.

SANTI, L.; BERGER, M.; DA SILVA, W. O. B. Pectinases e pectina: aplicação comercial e potencial biotecnológico. *Revista Caderno Pedagógico*, v. 11, p.130-139, 2014.

SCHMITT, G. C.; PANIZ, C.; GROTO, D.; VALENTINI, J.; SCHOTT, K. L.; POMBLUM, V. J.; GARCIA, S. C. Aspectos gerais e diagnóstico clinicolaboratorial da intoxicação por paraquat. *Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial*, v. 42, p. 235-243, 2006.

SCHOLZ, F. *Electroanalytical methods*. Editora Springer, 2ª edição, 2010.

SELVA, T. M. G.; DE ARAUJO, W. R.; DA PAIXÃO, T. R. L. C. Non-Invasive Salivary Electrochemical Quantification of Paraquat Poisoning Using Boron Doped Diamond Electrode. *Electroanalysis*, v. 2, p. 1642–1648, 2015.

SILVA, T. A.; MORAES, F. C.; JANEGITZ, B. C.; FATIBELO-FILHO, O. Electrochemical biosensors based on nanostructured carbon black: a review. *Journal of Nanomaterials*, v. 2017, p. 1-14 2017.

SOBRAL, M. A. P.; LUZ, M. A. A. C.; GAMA-TEIXEIRA, A.; GARONE-NETTO, N. Influência da dieta líquida ácida no desenvolvimento de erosão dental. *Pesquisa Odontológica Brasileira*, v. 14, p. 406-410, 2000.

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

TANNER, C. M.; KAMEL, F.; ROSS, W. G.; HOPPIN, J. A.; GOLDMAN, S. M.; KORELL, M.; MARRAS, C.; BHUDHIKANOK, G. S.; KASTEN, M.; CHADE, A. R.; COMYNS, K.; RICHARDS, M. B.; MENG, C.; PRIESTLEY, B.; FERNANDEZ, H. H.; CAMBI, F.; UMBACH, D. M.; BLAIR, A.; SANDLER, D. P.; LANGSTON, J. W. Rotenone, Paraquat, and Parkinson's Disease. *Environmental Health Perspectives*, v. 119, p. 866-872, 2011.

TEIXEIRA, T. M. Saúde e direito à informação: o problema dos agrotóxicos nos alimentos. *Revista de Direito Sanitário*, v. 17, p. 134-159, 2017.

TURBIANI, R. R. B.; KIECKBUSCH, T. G.; GIMENES, M. L. Liberação de benzoato de cálcio de filmes de alginato de sódio reticulados com íons cálcio. *Polímeros*, v. 21, p. 175-181, 2011.

UNIÃO EUROPÉIA. COMMISSION REGULATION (EU) 520/2011. Amending Annexes II and III to Regulation (EC) No 396/2005 of the European Parliament and of the Council as regards maximum residue levels for benalaxyl, boscalid,

buprofezin, carbofuran, carbosulfan, cypermethrin, fluopicolide, hexythiazox, indoxacarb, metaflumizone, methoxyfenozide, paraquat, prochloraz, spirodiclofen, prothioconazole and zoxamide in or on certain products. In: Official Journal of the European Union. 25 de maio de 2011.

VENKATANAND, K.; AGRAWAL, A.; SARMA, M. B. R. Paraquat poisoning-a dreadful and lethal poisoning: a case report of two cases from East Godavari, Andhra Pradesh, India. *International Journal of Research in Medical Sciences*, v. 4, p. 3048-3051, 2017.

VICENTINI, F. C.; RAVANINI, A. E.; FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S.; INIESTA, J.; BANKS, C. E.; FATIBELLO-FILHO, O. Imparting improvements in electrochemical sensors: evaluation of different carbon blacks that give rise to significant improvement in the performance of electroanalytical sensing platforms. *Electrochimica Acta*, v. 157, p. 125–133, 2015.

VIDAL, A. C. F.; HORA, A. B. DA. Celulose de fibra longa: uma oportunidade para a indústria brasileira? *Celulose de fibra longa: uma oportunidade para a indústria brasileira*, p. 281–342, 2014.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano) materiais. *Química Nova*, v. 30, n. 6, p. 1469, 2007.

WALCARIUS, A.; LAMBERTS, L. Square wave voltammetric determination of paraquat and diquat in aqueous solution. *Electroanalytical Chemistry*, v. 44, p. 4817-1826, 1996.

WANG, J. *Analytical Electrochemistry*. Editora Wiley-VCH, 3ª edição, 2006.

YADAV, I. C.; DEVI, N. L.; SYED, J. H.; CHENG, Z.; LI, J.; ZHANG, G.; JONES, K. C. Current status of persistent organic pesticides residues in air, water, and soil, and their possible effect on neighboring countries: A comprehensive review of India. *Science of the Total Environment*, v. 511, p. 123-137, 2015.

YE, Xiaoliang; GU, Yonge; WANG, Chunming. Fabrication of the Cu₂O/polyvinyl pyrrolidone-graphene modified glassy carbon-rotating disk electrode an its application for sensitive detection of herbicide paraquat. *Sensors and Actuators B*, v. 173, p. 530-539, 2012.

ZAVAREZE, E. da R.; EI HALAL, S. L. M.; PEREIRA, J. M.; RADUNZ, A. L.; ELIAS, M. C.; DIAS, A. R. G. Caracterização química e rendimento de extração de amido de arroz com diferentes teores de amilose. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 1, p. 24-30, 2009.

ZHANG, W.; JI, X.; SUN, C.; LU, X. Fabrication and characterization of macroporous epichlorohydrin crosslinked alginate beads as protein adsorbent. *Preparative Biochemistry and Biotechnology*, v. 43, p. 431-444, 2013.

ZHOU, Q.; KAN, B.; JIAN, X.; ZHANG, W.; LIU, H.; ZHANG, Z. Paraquat Poisoning by Skin Absorption: Two case reports and a literature review. *Experimental and Therapeutic Medicine*, v. 6, p. 1504-1506, 2013.

ZOSKI, C. G. *Handbook of Electrochemistry*. Editora Elsevier, 1^a edição, 2007.

ZOU, Y.; SHI, Y.; BAI, Y.; TANG, J.; CHEN, Y.; WANG, L. An improved approach for extraction and high-performance liquid chromatography analysis of paraquat in human plasma. *Journal of Chromatography B*, v. 879, p. 1809-1812, 2011.