



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DO
MARANHÃO**



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO – UEMA
CENTRO DE ESTUDOS SUPERIORES DE CAXIAS – CESC
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOLOGIA

RAYZA BORBA DE LIMA

**DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DO HERBICIDA GLIFOSATO EM
AMOSTRA AMBIENTAL DA CIDADE DE GONÇALVES DIAS-MA**

Caxias – MA

2021

RAYZA BORBA DE LIMA

**DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DO HERBICIDA GLIFOSATO EM
AMOSTRA AMBIENTAL DA CIDADE DE GONÇALVES DIAS-MA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Química Licenciatura da Universidade Estadual do Maranhão, Campus Caxias, como requisito para obtenção do grau de Licenciatura em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Quésia Guedes da Silva Castilho.

Caxias – MA

2021

L732d Lima, Rayza Borba de

Determinação eletroanalítica do herbicida glifosato em amostra ambiental da cidade de Gonçalves Dias-MA / Rayza Borba de Lima. Caxias: CESC/UEMA, 2021.

51f.

Orientador: Profa. Dra. Quésia Guedes da Silva Castilho.

Monografia (Graduação) – Centro de Estudos Superiores de Caxias, Curso de Licenciatura em Química.

1. Nanotubo de carbono. 2. Pesticida. 3. Voltametria. I. Título.

CDU 544.018

RAYZA BORBA DE LIMA

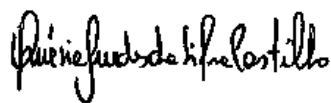
**DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DO HERBICIDA GLIFOSATO EM
AMOSTRA AMBIENTAL DA CIDADE DE GONÇALVES DIAS-MA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Química Licenciatura da Universidade Estadual do Maranhão, Campus Caxias, como requisito para obtenção do grau de Licenciatura em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Quésia Guedes da Silva Castilho.

Aprovado em: 23/08/2021

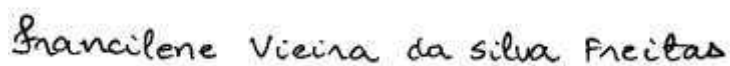
BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Quésia Guedes da Silva Castilho (Orientadora)

Doutora em Ciências

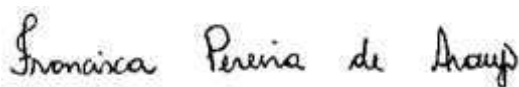
Universidade Estadual do Maranhão



Profa. Dra. Francilene Vieira da Silva

Doutora em Biotecnologia

Universidade Estadual do Maranhão



Profa. Dra. Francisca Pereira de Araújo

Doutora em Ciências e Engenharia dos Materiais

Universidade Estadual do Maranhão

A Deus, que com seu inefável amor, capacitou-me e cercou-me de pessoas necessárias para o meu crescimento: família, professores e amigos de verdade.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por cumular-me de sanidade diante dos desafios vivenciados e proporcionar-me capacidade para obtenção de cada conquista ao longo destes anos acadêmicos.

A Universidade Estadual do Maranhão, bem como, aos programas de pesquisa, PIBIC-FAPEMA e PIBIC-UEMA, por oferecerem-me os instrumentos necessários para construção e conclusão do trabalho aqui apresentado.

A Profa. Dra. Quésia Quedes da Silva Castilho, na qual tenho grande estima e consideração, agradeço a dedicação, confiança e ensinamentos prestados, além da medida, durante minha passagem ao curso de Química Licenciatura.

Aos meus colegas do Laboratório de Eletroanalítica, Jainara da Silva Costa, Gleidson Thiago de Sá Araújo e João Paulo do Carmo Cunha pelo companheirismo e suporte oferecidos. Da mesma forma, agradeço as minhas amigas e colegas de curso, Alana de Oliveira Rodrigues, Dayse de Prado Costa, Caroline Martins Silva Ferreira, Mayra Karen Silva dos Santos, Natália Barbosa Rêgo, Samara Cristiane Chaves da Silva, e as irmãs Mayra da Silva e Silva e Maria Marisa da Silva e Silva, por dedicarem-me um sistema de apoio durante minha residência em Caxias.

Ao diretor do curso de Química Licenciatura, Prof. Me. Raimundo Luiz Ferreira de Almeida, pelos ensinamentos e serviços prestados para o alcance da minha formação acadêmica. Nesta mesma linha, agradeço a Iracy Capistrano de Sousa, por oferecer-me soluções satisfatórias nos trâmites do curso de Química.

Agradeço a todos os professores do Departamento de Química e Biologia, por terem contribuído de forma significativa para a minha formação. E a todos os funcionários da Universidade Estadual do Maranhão pela amabilidade e colaboração prestadas sempre que solicitadas.

Aos meus pais, Ana Lúcia Maria Borba e Reginaldo Gomes de Lima, e meus irmãos, Joana Raila Borba de Lima e Rivaldo Borba de Lima, que com grande amor, favoreceram-me todos os recursos indispensáveis para obtenção desta tão sonhada realização. Com igual apreço, estendo meus agradecimentos à Profa. Vitória Jardenia Rodrigues de Sousa Ferreira, que me instigou intelectualmente quando ainda não possuía ambição profissional, além de acreditar no meu potencial e desenvolvimento pessoal.

“Morre lentamente quem abandona um projeto antes de iniciá-lo, nunca pergunta sobre um assunto que desconhece e nem responde quando lhe perguntam sobre algo que sabe”.

Pablo Neruda

RESUMO

O glifosato (GLI) é um herbicida de contato não seletivo e pós-emergência, sendo um dos principais agrotóxicos mais vendidos no Brasil. Devido ao aumento da concentração deste herbicida nos solos, rios e sedimentos, e a consequente contaminação ambiental e humana, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de um eletrodo de pasta de carbono (EPC) associado a nanotubo de carbono (NTC) de baixo custo e fácil produção para determinação eletroanalítica de GLI em amostra de água superficial. Para tanto, efetuou-se estudos nas técnicas de voltametria cíclica (VC), voltametria de pulso diferencial (VPD) e voltametria de onda quadrada (VOQ), onde averiguou-se os parâmetros específicos de cada técnica eletroanalítica. Com isso, as medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se um eletrodo Ag/AgCl (KCl) como eletrodo de referência, um eletrodo auxiliar de Pt e o eletrodo de trabalho de EPC e EPC-NTC em uma célula com capacidade 10 mL, sendo utilizado um mini-potenciostato/galvanostato (Ω Metrohm) conectado a um Notebook gerenciado a um programa computacional PSTART software 1.1. As melhores respostas, quanto a oxidação do GLI em VC foram verificadas em tampão fosfato a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7, a 50 mV s^{-1} , em uma faixa de potencial de 1,0 V a 1,2 V. E na composição do eletrodo de trabalho, o eletrodo com a proporção de 90% de pasta de carbono e 10% de nanotubo de carbono foi o que pôde realizar a melhor varredura frente a oxidação de GLI. Os parâmetros selecionados em VPD foram: $\alpha = 100 \text{ mV}$, $t = 10 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Quanto a técnica de VOQ, $\alpha = 50 \text{ mV}$, $F = 50 \text{ Hz}$ e $\Delta E = 10 \text{ mV}$. No estudo de repetibilidade entre as técnicas de VPD e VOQ, obteve-se os valores de 1,03% em VPD e de 0,18% em VOQ. Quanto ao estudo de reprodutibilidade, os valores foram de 1,08% em VPD e 1,50% em VOQ. A curva analítica realizada na técnica de VPD demonstrou um coeficiente de correlação de 0,99949, com um $LD = 5,14 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $LQ = 1,71 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. E a curva analítica em VOQ demonstrou um coeficiente de correlação de 0,99971, com um $LD = 1,45 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $LQ = 4,83 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Por fim, a determinação eletroanalítica de glifosato em água superficial foi realizada pelo método de extrapolação da curva, que permitiu a obtenção da concentração de $4,27 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, valor quase 3 vezes maior que o esperado de $1,48 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. No entanto, pode-se constatar que o eletrodo artesanal desenvolvido a partir de pasta de carbono associado a nanotubo de carbono, demonstrou-se ponderavelmente aceitável diante da presença de interferentes. Conclui-se, ainda, que o método atendeu as demandas de quantificação do herbicida glifosato.

PALAVRAS-CHAVE: Nanotubo de carbono. Pesticida. Voltametria.

ABSTRACT

Glyphosate (GLI) is a non-selective contact and post-emergence herbicide, being one of the main pesticides most sold in Brazil. Due to the increased concentration of this herbicide in soils, rivers and sediments, and the consequent environmental and human contamination, the present work proposes the development of a carbon paste electrode (EPC) associated with a low-cost carbon nanotube (NTC) easy production for electroanalytical determination of GLI in surface water samples. For that, studies were carried out in the techniques of cyclic voltammetry (VC), differential pulse voltammetry (DPV) and square wave voltammetry (VOQ), where the specific parameters of each electroanalytical technique were investigated. Thus, the electrochemical measurements were performed using an Ag/AgCl (KCl) electrode as a reference electrode, an auxiliary Pt electrode and the working electrode of EPC and EPC-NTC in a cell with a capacity of 10 mL, being used a mini-potentiostat/galvanostat (Ω Metrohm) connected to a managed Notebook with a PSTART software 1.1 computer program. The best responses regarding GLI oxidation in VC were verified in 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer, pH 7, at 50 mV s⁻¹, in a potential range of 1.0 V to 1.2 V And in the composition of the working electrode, the electrode with the proportion of 90% carbon paste and 10% carbon nanotube was the one that could perform the best scan against GLI oxidation. The parameters selected in VPD were: $\alpha = 100$ mV, $t = 10$ ms and $v = 10$ mV s⁻¹. As for the VOQ technique, $\alpha = 50$ mV, $F = 50$ Hz and $\Delta E = 10$ mV. In the repeatability study between the VPD and VOQ techniques, values of 1.03% in VPD and 0.18% in VOQ were obtained. As for the reproducibility study, the values were 1.08% in VPD and 1.50% in VOQ. The analytical curve performed using the VPD technique showed a correlation coefficient of 0.99949, with a LD = 5.14×10^{-6} mol L⁻¹ and LQ = 1.71×10^{-5} mol L⁻¹. And the analytical curve in VOQ demonstrated a correlation coefficient of 0.99971, with a LD = 1.45×10^{-5} mol L⁻¹ and LQ = 4.83×10^{-5} mol L⁻¹. Finally, the electroanalytical determination of glyphosate in surface water was carried out by the curve extrapolation method, which allowed obtaining a concentration of 4.27×10^{-5} mol L⁻¹, a value almost 3 times higher than the expected value of 1.48×10^{-5} mol L⁻¹. However, it can be seen that the artisanal electrode developed from carbon paste associated with carbon nanotube, proved to be considered acceptable in the presence of interfering agents. It is also concluded that the method met the demands of quantification of the herbicide glyphosate.

KEYWORDS: Carbon nanotube. Pesticide. Voltammetry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Fórmula estrutural do glifosato.....	19
Figura 2- Equilíbrios e constantes de ionização do GLI.....	20
Figura 3- (a) Folha de grafeno; (b) Nanotubo formado por uma folha; (c) Formação de paredes múltiplas.....	20
Figura 4 - Forma de onda para voltametria cíclica.....	22
Figura 5- Ilustração de um voltamograma cíclico.....	23
Figura 6- Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial.....	23
Figura 7- Representação esquemática da voltametria de onda quadrada.....	24
Quadro 1- Parâmetros de validação da ANVISA e INMETRO.....	25
Figura 8- Esquema ilustrativo de montagem do EPC.....	28
Figura 9- Esquema ilustrativo de montagem do EPC-NTC.....	28
Figura 10- Esquema ilustrativo dos aparelhos utilizados para medidas eletroquímicas.....	29
Figura 11- Voltamograma cíclico em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ na presença (–) e na ausência (– –) de GLI 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	33
Figura 12- Comportamento oxidativo de GLI na presença de diferentes eletrólitos.....	34
Figura 13- Voltamograma de GLI 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ em tampão BR, pH 3, 5, 7, 9, 11.....	34
Figura 14- Voltamograma de GLI 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ em diferentes concentrações de tampão fosfato.....	35
Figura 15- Voltamograma em diferentes velocidades de varredura de GLI 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	36
Figura 16- Dependência da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade para o processo de oxidação de GLI 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	36
Figura 17- Voltamograma de EPC-NTC (a)90%/10% (b)50%/50% e (c)10%/90%.....	37
Figura 18- Voltamograma de pulso diferencial em EPC na variação de α . Condições: GLI 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (t = 10 ms, v = 50 mV s ⁻¹).....	38
Figura 19- Voltamograma de pulso diferencial em EPC na variação de t. Condições: GLI 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (α = 100 mV, v = 50 mV s ⁻¹).....	39
Figura 20- Voltamograma de pulso diferencial em EPC na variação de v. Condições: GLI 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (α = 100 mV, t = 10 ms).....	39
Figura 21- Voltamograma de onda quadrada em EPC na variação de α . Condições: GLI 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (F = 10 Hz, ΔE = 2 mV).....	41
Figura 22- Voltamograma de onda quadrada em EPC na variação de F. Condições: GLI 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (α = 50 mV, ΔE = 2 mV).....	41

Figura 23- Voltamograma de onda quadrada em EPC na variação de ΔE . Condições: GLI $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\alpha = 50 \text{ Hz}$, $F = 50 \text{ Hz}$).....	42
Figura 24- Voltamogramas do estudo da repetibilidade em (a) VPD e (b) VOQ.....	43
Figura 25- Voltamogramas do estudo da reprodutibilidade em (a) VPD e (b) VOQ.....	43
Figura 26- Curva analítica obtida para determinação de glifosato em VPD em (a) e em (b) VOQ.....	44
Figura 27- Equações do limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).....	44
Figura 28- Voltamogramas para determinação de glifosato em VOQ.....	46
Figura 29- Curva analítica obtida para detecção glifosato em amostra de águas superficiais por VOQ utilizando o EPC-NTC em tampão fosfato a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros investigados e os selecionados em VC para futura determinação de GLI.....	37
Tabela 2- Parâmetros investigados em VPD e os valores selecionados para futura determinação de GLI.....	40
Tabela 3- Parâmetros investigados em VOQ e os valores selecionados para futura determinação de GLI.....	42
Tabela 4- Estudo comparativo entre as técnicas de VPD e VOQ sobre os parâmetros de validação analíticos.....	45

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Ag/AgCl - Eletrodo de prata/cloreto de prata

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

b – Coeficiente angular

C₃H₈NO₅P – [N-(fosfonometil)glicina]

CE – Contra eletrodo

CE – Contraeletrodo ou eletrodo auxiliar

CH₃COOH – Ácido acético

CuO – Óxido de cobre

E_p – Potencial de pico

E_{pa} – Potencial de pico anódico

EPC – Eletrodo de pasta de carbono

E_{pc} – Potencial de pico catódico

EPC-NTC – Eletrodo de pasta de carbono associado a nanotubo de carbono

ER – Eletrodo de referência

ER – Eletrodo de referência

ET – Eletrodo de trabalho

ET – Eletrodo de trabalho

F – Frequência

GLI – Glifosato

H₃BO₃ – Ácido bórico

H₃PO₄ – Ácido fosfórico

HCL – Ácido clorídrico

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

i – Corrente

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

ipa – Corrente de pico anódico

ipc – Corrente de pico catódica

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

KCl – Cloreto de Potássio

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

m/m – massa por massa

MA – Maranhão

MM – massa molar

Na₂HPO₄ – Fosfato de sódio dibásico

NaH₂PO₄·H₂O – Fosfato de sódio monobásico hidratado

NaOH – Hidróxido de sódio

NTC – Nanotubo de carbono

pH – Potencial hidrogeniônico

pKa – Constante de dissociação ácida

sd – Desvio padrão

t – Tempo de duração de pulso

v – Velocidade

VC – Voltametria cíclica

VOQ – Voltametria de onda quadrada

VPD – Voltametria de pulso diferencial

vs – Versus

α – Amplitude de pulso

Δ – Incremento

Δi – Variação de corrente

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo geral.....	18
2.2 Objetivos específicos	18
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	19
3.1 Propriedades físico-químicas do glifosato	19
3.2 Nanotubos de carbono.....	20
3.3 Técnicas voltamétricas	21
3.3.1 Voltametria cíclica.....	22
3.3.2 Voltametria de pulso diferencial.....	23
3.3.3 Voltametria de onda quadrada	24
4 MATERIAL E MÉTODOS	26
4.1 Reagentes e soluções.....	26
4.1.1 Solução de ácido clorídrico	26
4.1.2 Solução de cloreto de potássio.....	26
4.1.3 Solução de hidróxido de sódio.....	26
4.1.4 Solução tampão Britton-Robinson.....	26
4.1.5 Solução de tampão fosfato	27
4.1.6 Solução estoque de glifosato	27
4.2 Preparo dos eletrodos de trabalho	27
4.2.1 Preparo do EPC.....	27
4.2.2 Preparo do EPC-NTC	28
4.3 Eletrodo de referência	28
4.4 Eletrodo auxiliar.....	29
4.5 Célula eletroquímica	29
4.6 Medidas eletroquímicas	29

4.7 Estudos dos parâmetros na técnica de VC	30
4.7.1 Eletrólito suporte	30
4.7.2 Concentração do eletrólito	30
4.7.3 pH do eletrólito	30
4.7.4 Velocidade de varredura	30
4.7.5 Composição do eletrodo de EPC-NTC	31
4.8 Estudos dos parâmetros nas técnicas VPD e VOQ	31
4.8.1 Parâmetros na técnica de VPD	31
4.8.2 Parâmetros na técnica de VOQ	31
4.9 Estudo comparativo entre as técnicas de VPD e VOQ	31
4.10 Curva analítica	31
4.11 Coleta da amostra	32
4.12 Determinação de GLI na amostra de água	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1 Voltametria cíclica	33
5.1.1 Estudo da oxidação de glifosato	33
5.1.2 Estudo do eletrólito suporte	33
5.1.3 Estudo da influência de pH	34
5.1.4 Estudo de concentração do eletrólito	35
5.1.5 Estudo da velocidade de varredura	35
5.1.6 Estudo de composição do eletrodo de EPC-NTC	36
5.2 Voltametria de pulso diferencial	37
5.2.1 Estudo da amplitude de pulso	38
5.2.2 Estudo de tempo de pulso	38
5.2.3 Estudo de velocidade de varredura	39
5.3 Voltametria de onda quadrada	40
5.3.1 Estudo da influência de amplitude de pulso	40

5.3.2 Estudo da influência da frequência.....	41
5.3.3 Estudo da influência do incremento	41
5.4 Estudo comparativo entre as técnicas de VPD e VOQ	42
5.4.1 Estudo de repetibilidade	42
5.4.2 Estudo de reprodutibilidade.....	43
5.5 Curva analítica	44
5.6 Determinação de glifosato em amostra de água do Balneário por VOQ	45
6 CONCLUSÃO.....	48
REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

A agricultura é há muito tempo, uma das principais fontes para a economia no Brasil, sendo esta, uma prática que favorece a subsistência da população, além de ser fortemente utilizada como meio de exportação, implicando, portanto, na manufatura e no comércio. Isso se deve principalmente, ao fato de o país possuir abundância de recursos naturais, com extensas áreas agricultáveis e disponibilidade de água, calor e luz, elementos fundamentais para a vida. Entretanto, o que tem sido levado em discussão recentemente, é o aumento da utilização de agrotóxicos. Segundo o Relatório de Comercialização de Agrotóxicos – IBAMA (2019a), o Brasil é o maior consumidor mundial de agrotóxicos em valores absolutos, o que pode acarretar problemas de contaminação ambiental, no que diz respeito aos rios, solos e à saúde humana, seja pela contaminação dos alimentos, seja pela exposição direta de trabalhadores pelos produtos.

“Os pesticidas são as substâncias de origem natural ou sintética utilizadas no controle de pragas (insetos, ervas daninhas, entre outros) que acarretam prejuízos na produção de alimentos, ou transferem enfermidades aos seres humanos e a outros organismos” (TORRES, 2014, p. 83). Com isso, a ocorrência e acúmulo de herbicidas, e seus metabólitos, no solo, têm efeito deletério sobre o meio ambiente. Particularmente, os organofosfatos e organofosfonatos constituem uma família dos pesticidas mais comumente aplicados na agricultura. Como é o exemplo do glifosato, conhecido como herbicida de contato não seletivo e pós-emergência (PRASAD; JAUHARI; TIWARI, 2014).

O glifosato (GLI) e seus sais ocupam o primeiro lugar no ranking dos agrotóxicos mais vendidos no mundo (IBAMA, 2019b). Devido a produção de sementes transgênicas resistentes ao herbicida GLI, o setor agrícola ampliou o uso do glifosato nas lavouras a fim de matar ervas daninhas, o que favoreceu ganhos em produtividade e rentabilidade (DOMINGUES, 2019).

Contudo, no que diz respeito ao grau de periculosidade deste herbicida, conforme a avaliação do potencial de periculosidade ambiental, baseada nas características intrínsecas de cada produto bem como no seu comportamento e destino ambiental, além dos efeitos sobre organismos não-alvo, (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2019) o GLI se encaixa como perigoso ao meio ambiente (classe III), e quanto a classe toxicológica, este é indicado como altamente tóxico. Além dos riscos ambientais, o GLI pode ser adsorvido via oral ou dérmica, sendo excretado principalmente pela urina. Ele é irritante dérmico e ocular, podendo causar danos hepáticos e renais quando ingerido em doses altas. Consequentemente, com o uso indiscriminado, o GLI pode se tornar tóxico à fauna, à população microbiológica e ao homem,

devido ao aumento das concentrações de seus resíduos no solo, na água e nos sedimentos (MARINHO, 2010).

Desta forma, tendo-se em mente que o herbicida GLI é um dos agrotóxicos mais vendidos no Brasil e possui, por sua vez, um largo espectro de ação quando utilizado no controle de ervas daninhas nas plantações de milho, soja, algodão etc. E que tal uso, pode levar ao aumento das concentrações de seus resíduos no solo, na água e nos sedimentos, o presente trabalho propõe a elaboração de um método eletroanalítico capaz de determinar a concentração de GLI, utilizando-se eletrodo artesanal de fácil construção e baixo custo a base de pó de grafite e nanotubo de carbono em amostra de água coletada na cidade de Gonçalves Dias - MA.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho propôs a elaboração de uma metodologia eletroanalítica para determinação de GLI em água superficial coletada no Balneário Nonatão de Gonçalves Dias - MA, a partir do desenvolvimento de um eletrodo de pasta de carbono (EPC) associado a nanotubo de carbono (NTC), de baixo custo e fácil construção.

2.2 Objetivos específicos

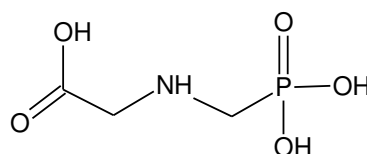
- Avaliar a oxidação do GLI padrão no EPC por voltametria cíclica (VC);
- Identificar o melhor eletrólito suporte, bem como, a concentração ideal dos eletrólitos e o pH adequado deste;
- Determinar a melhor velocidade de varredura para oxidação de GLI em eletrodo de EPC por VC;
- Estudar diferentes composições do EPC-NTC frente a oxidação de GLI por VC;
- Estudar os parâmetros da técnica de voltametria de pulso diferencial (VPD) e voltametria de onda quadrada (VOQ), na determinação de GLI no eletrodo de EPC;
- Avaliar a repetibilidade do comportamento voltamétrico na oxidação de GLI no EPC-NTC por VPD e VOQ;
- Avaliar a reprodutibilidade do comportamento voltamétrico da oxidação de GLI no EPC-NTC por VPD e VOQ;
- Investigar curvas analíticas de calibração em baixas concentrações de GLI para extrair os parâmetros de validação analíticos em VPD e VOQ;
- Coletar amostra de água no Balneário Nonatão em Gonçalves Dias - MA;
- Quantificar o GLI na amostra de água coletada.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Propriedades físico-químicas do glifosato

O [N-(fosfonometil)glicina] conforme a nomenclatura da IUPAC, popularmente conhecido como glifosato, possui fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$ ($MM = 169,07 \text{ g mol}^{-1}$), sua solubilidade em água é de 12 g L^{-1} a 25°C , e é praticamente insolúvel em solventes orgânicos, como a acetona e o etanol. Funde-se a 230°C , possui densidade aparente de $0,5 \text{ g cm}^{-3}$ e apresenta-se bastante estável na presença de luz, até mesmo em temperaturas superiores a 60°C (SILVA, 2011). Como demonstrado na Figura 1, apresenta os grupos funcionais amino, carboxílico e fosfonato.

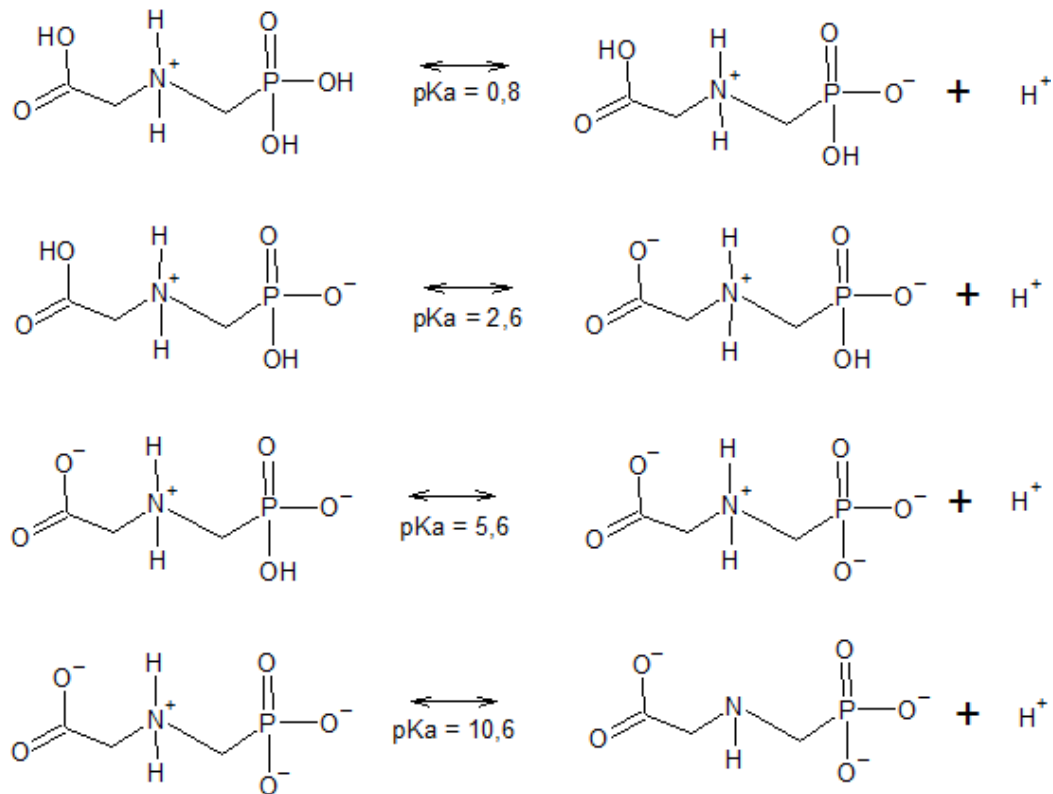
Figura 1- Fórmula estrutural do glifosato



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Conforme verifica-se na Figura 2, o GLI apresenta uma sequência de equilíbrios com os seguintes valores da constante de dissociação ácida (pK_a): 0,8; 2,6; 5,6 e 10,6. Os valores de pK_a têm efeito sobre a solubilidade do pesticida, e por meio do pK_a do pesticida e do pH do solo é possível prever a forma predominante (ionizável ou molecular) de um pesticida do ácido. Segundo Sprankle e colaboradores (1975), em pH abaixo de 2,0, o GLI apresenta carga líquida positiva, fato que contribui para sua adsorção à argila e à matéria orgânica do solo que possui a carga negativa. Em pH 2,6, o GLI tem carga zero e acima deste valor, sua carga negativa aumenta de acordo com o pH do meio. Em pH 12, praticamente todo o GLI está na sua forma trianiônica, sem nenhuma carga positiva (SPRANKLE; MEGGITT; PENNER, 1975).

Figura 2- Equilíbrios e constantes de ionização do GLI

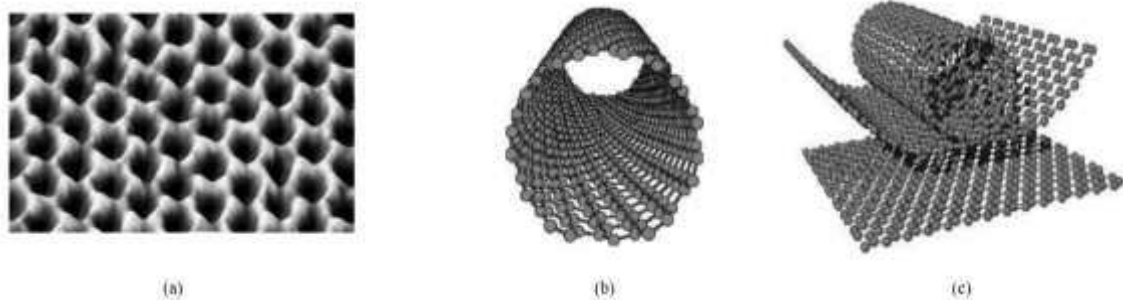


Fonte: Adaptado de Sprankle, Meggitt e Penner (1975).

3.2 Nanotubos de carbono

Segundo Trindade (2011, p. 10), os nanotubos de carbono (NTC) apresentam-se como “estruturas formadas por átomos de carbono, de forma cilíndrica, com simetria axial e uma conformação espiral designada por quiralidade. Compostas exclusivamente por carbono, eles possuem uma estrutura básica formada por uma ou por múltiplas folhas de grafeno”. Conforme a Figura 3 demonstra, as estruturas formadas pela folha de grafeno podem ser enroladas de forma concêntrica e cilíndrica.

Figura 3- (a) Folha de grafeno; (b) Nanotubo formado por uma folha; (c) Formação de paredes múltiplas



Fonte: Adaptado de Trindade (2011).

“A condutividade térmica dos nanotubos de carbono é uma das mais altas conhecidas, excedendo bastante a observada para o diamante, por exemplo” (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013). Além disso, Dresslauss (2001 apud Trindade, 2011, p. 10) afirma que

O interesse por estas estruturas deve-se ao facto de apresentarem várias propriedades únicas como, por exemplo, serem capazes de transportar uma corrente elétrica com uma intensidade cerca de mil vezes superior ao cobre, apresentarem uma resistência à tensão vinte vezes superior que o melhor aço, transmitirem o dobro do calor do diamante puro, possuírem uma estrutura estável até aos 3000°C, etc.

Com isso, a confecção de eletrodos de trabalho com nanotubo de carbono em sua composição, configura-se um fator significativo para o aperfeiçoamento da resposta voltamétrica do analito em estudo, acarretando no desenvolvimento de um método eletroanalítico mais eficaz.

3.3 Técnicas voltamétricas

O termo voltametria se refere a um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais obtêm-se informações sobre o analito medindo a corrente em uma célula eletroquímica como uma função do potencial aplicado.

“Os métodos eletroanalíticos fazem uso de propriedades elétricas mensuráveis (corrente elétrica, diferenças de potencial, acúmulo interfaciais de carga, entre outros) a partir de fenômenos nos quais uma espécie redox interage física e/ou quimicamente com demais componentes do meio, ou mesmo com interfaces. Tais interações são observadas quando se aplicam perturbações controladas ao sistema, como, por exemplo, uma diferença de potencial entre eletrodos de uma cela eletroquímica. Essas medidas (chamadas de sinais eletroanalíticos) podem, então, ser relacionadas com algum parâmetro químico intrínseco da espécie” (WANG, J apud PACHECO et al., 2013, p. 518,).

Por sua vez, a cela eletroquímica é constituída de três eletrodos imersos em uma solução contendo o analito e um excesso de eletrólito reativo chamado eletrólito de suporte. Um dos três eletrodos é o eletrodo de trabalho (ET), cujo potencial em relação a um eletrodo de referência (ER) varia linearmente com o tempo. O terceiro eletrodo é o contraeletrodo (CE) que frequentemente é um fio de platina enrolado (SKOOG et al, 2018). A partir desse conjunto, as medidas eletroquímicas podem ser realizadas com o auxílio de um potenciostato, donde são registrados os voltamogramas eletroanalíticos.

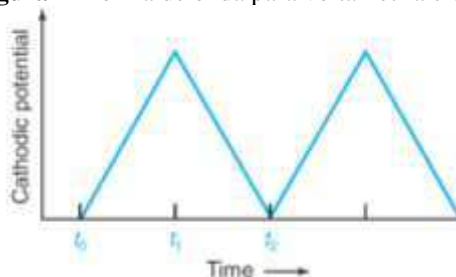
Moraes (2010, p. 30) afirma que “o método eletroquímico mais utilizado para a detecção de GLI baseia-se na teoria da formação de complexos solúveis e eletroativos do glifosato com metais de transição”. De fato, é registrado na literatura diversos estudos onde a determinação de GLI é realizada a partir da complexação deste com eletrodos modificados (CAMARGO; FIORUCCI, 2015; SETZNAGL, 2018). Gholivand (2018), por exemplo, construiu um sensor eletroquímico baseado em eletrodo de grafite de lápis modificado por fibra

oça composta de nanotubo de carbono de paredes múltiplas-líquido compósito iônico e nanopartículas de óxido de cobre (CuO) para extração e determinação *in situ* de GLI em amostras reais de solo e água (GHOLIVAND et al, 2018). No entanto, também são encontrados estudos, como de Noori e colaboradores, onde, a detecção de GLI em água potável, pôde ser realizada a partir de um método de detecção rápida e direta sem pré-tratamento de amostras, utilizando-se eletrodos impressos em tela comerciais baseados em eletrodos de trabalho e contra-ouro, eletrodo de referência de prata, sem qualquer eletrólito suporte, pré-tratamento da amostra ou modificações nos eletrodos (NOORI et al, 2018).

3.3.1 Voltametria cíclica

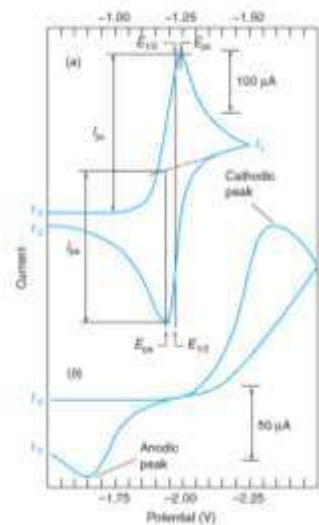
Na voltametria cíclica, o potencial elétrico no eletrodo de trabalho corresponde a uma onda triangular, conforme a Figura 4 demonstra. Após aplicar uma rampa de potencial linear entre os tempos t_0 e t_1 , a rampa é então invertida para trazer o potencial, no tempo t_2 , novamente ao seu valor inicial. Com isso, o ciclo pode ser repetido diversas vezes (HARRIS, 2012).

Figura 4- Forma de onda para voltametria cíclica



Fonte: Harris (2012).

As variáveis importantes em um voltamograma cíclico são o potencial de pico catódico, E_{pc} , o potencial de pico anódico, E_{pa} , a corrente de pico catódica, i_{pc} , e a corrente de pico anódica i_{pa} , conforme observa-se na Figura 5 a ilustração de um voltamograma cíclico. Para uma reação eletródica reversível, os picos de corrente catódico e anódico são aproximadamente iguais em valores absolutos, mas com sinais opostos (SKOOG et al., 2018).

Figura 5- Ilustração de um voltamograma cíclico

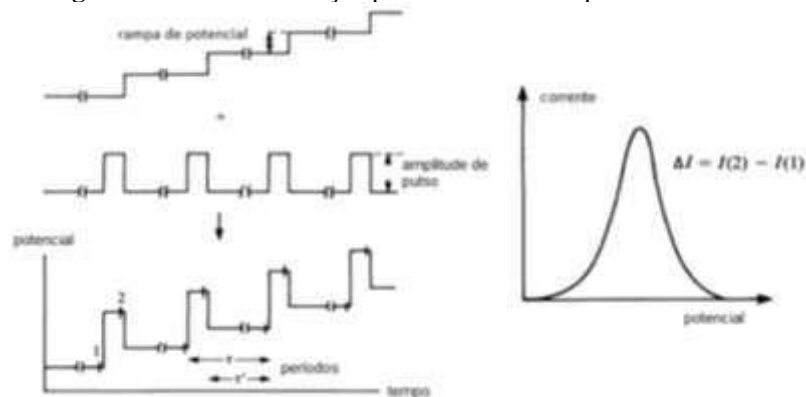
Fonte: Harris (2012).

3.3.2 Voltametria de pulso diferencial

A voltametria de pulso diferencial (VPD) é conhecida por ser uma técnica mais sensível que a voltametria cíclica, conforme descreve Skoog et al. (2018, p. 633) “normalmente, a voltametria de pulso diferencial fornece picos bem definidos em um nível de concentração que é 2×10^{-3} daquele para a onda de voltametria clássica”. Isso é justificado porquê na VPD objetiva-se fazer duas medidas da corrente e trabalhar-se com a diferença entre elas, para haver a correção da corrente capacitiva (PACHECO et al, 2013).

Ainda conforme Pacheco e colaboradores (2013, p. 530), estes explicam o funcionamento da voltametria de pulso diferencial do seguinte modo:

Na voltametria de pulso diferencial, pulsos de amplitude fixos sobrepostos a uma rampa de potencial crescente são aplicados ao eletrodo de trabalho. A Figura 6 mostra essa combinação. A corrente é medida duas vezes, uma antes da aplicação do pulso (S1) e outra ao final do pulso (S2). A primeira corrente é instrumentalmente subtraída da segunda, e a diferença das correntes é plotada versus o potencial aplicado. O voltamograma resultante consiste de picos de corrente de forma gaussiana, cuja área deste pico é diretamente proporcional à concentração do analito.

Figura 6- Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial

Fonte: Pacheco et al. (2013).

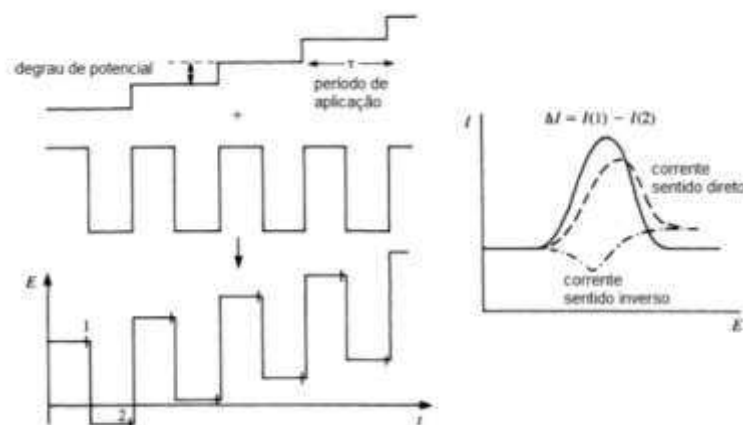
3.3.3 Voltametria de onda quadrada

“A voltametria de onda quadrada é um tipo de voltametria de pulso que oferece as vantagens de grande velocidade e elevada sensibilidade” (SKOOG et al, 2018). O sinal de excitação na voltametria de onda quadrada é obtido pela superposição do trem de pulso, representado pela Figura 7 com o sinal em forma de escada. Como explica Arndt (2017, p. 41):

A corrente é amostrada duas vezes, uma ao final do pulso direto, quando a direção do pulso é igual à direção da varredura, e outro ao final do pulso reverso (que ocorre no meio do “degrau” da onda staircase), onde a direção do pulso é contrária à direção da varredura. Assim como na voltametria de pulso diferencial, esta dupla amostragem da corrente garante uma minimização da contribuição da corrente capacitiva sobre a corrente total lida.

Com isso, o comprimento de cada degrau da escada e o período τ de tempo dos pulsos são idênticos e normalmente em torno de 5 ms. Para uma reação reversível de redução, o tamanho de um pulso é suficientemente elevado para que a oxidação do produto formado de um pulso direto ocorra durante o pulso inverso. Assim, como mostrado na Figura 7, o pulso no sentido direto produz uma corrente catódica i_1 , e o pulso no sentido inverso gera uma corrente i_2 . A diferença entre essas correntes, Δi , é colocada em um gráfico para dar origem aos voltamogramas. Essa corrente é diretamente proporcional à concentração; o potencial do pico corresponde ao potencial de meia-onda voltamétrica (SKOOG et al, 2018).

Figura 7- Representação esquemática da voltametria de onda quadrada



Fonte: Pacheco et al. (2013).

3.4 Métodos de validação

No Brasil, órgãos como a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), fornecem resoluções para os procedimentos de validação de métodos analíticos. Sendo a validação uma parte muito importante nos procedimentos analíticos. Diante disso, a ANVISA estabelece que “a validação analítica é a avaliação sistemática de um método por meio de ensaios experimentais de modo a confirmar e fornecer evidências objetivas de que os requisitos

específicos para seu uso pretendido são atendidos” (ANVISA, 2017). Em consonância, o INMETRO define que “validação é a confirmação por exame e fornecimento de evidência objetiva de que os requisitos específicos para um determinado uso pretendido são atendidos” (INMETRO, 2016).

Os parâmetros analíticos normalmente encontrados para validação de métodos analíticos são: seletividade, linearidade e faixa de aplicação, precisão, exatidão, limite de detecção, limite de quantificação e robustez. Conforme verifica-se no Quadro 1, as similaridades e as diferenças entre os principais parâmetros propostos pela ANVISA e o INMETRO. Deste modo, os parâmetros analíticos apresentados ao longo do desenvolvimento deste trabalho, darão significado e segurança acerca da confiabilidade na determinação eletroanalítica de GLI em amostra de água.

Quadro 1- Parâmetros de validação da ANVISA e INMETRO

ANVISA	INMETRO
Seletividade	Seletividade
Intervalo	Faixa de trabalho e Faixa linear de trabalho
-	Sensibilidade
Linearidade	Linearidade
Limite de detecção (LD)	Limite de detecção (LD)
Limite de quantificação (LQ)	Limite de quantificação (LQ)
Precisão repetibilidade e Precisão intermediária	Precisão
-	Tendência/Recuperação
Exatidão	Exatidão
Robustez	Robustez

Fonte: ANVISA (2017); INMETRO (2016).

4 MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia apresentada nesta pesquisa viabiliza a identificação dos procedimentos, no que diz respeito ao preparo de soluções, a construção dos eletrodos utilizados, bem como, a descrição do sistema eletroquímico empregado e os estudos realizados nas técnicas de VC, VPD e VOQ, conforme observa-se nas seções subsequentes.

4.1 Reagentes e soluções

Para a obtenção de resultados com maior confiabilidade foram utilizados reagentes (HCl, NaOH, KCl e outros) de grau analítico, além disso, a água usufruída fora deionizada com o auxílio de um deionizador da marca Spencer®. Todas as análises do presente trabalho foram realizadas no Laboratório de Eletroanalítica do CESC-UEMA.

4.1.1 Solução de ácido clorídrico

Preparou-se a solução de ácido clorídrico (HCl) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ diluindo-se 4,2 mL de HCl, de marca VETEC®, em água deionizada, e aferindo-se a um volume total de 50 mL. Uma solução de HCl fora preparada na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ diluindo-se 0,5 mL do referido ácido a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em água deionizada e obtendo-se um volume de 60 mL.

4.1.2 Solução de cloreto de potássio

A solução de cloreto de potássio (KCl) $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ fora preparada dissolvendo-se 4,47 g do referido sal, de marca ISO FAR, em 20 mL de água deionizada. Utilizou-se o mesmo reagente para preparar uma solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, dissolvendo-se 0,372 g deste em 50 mL de água deionizada.

4.1.3 Solução de hidróxido de sódio

A solução de hidróxido de sódio (NaOH) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ fora preparada dissolvendo-se 0,2 g de NaOH, de marca VETEC®, em 50 mL de água deionizada.

4.1.4 Solução tampão Britton-Robinson

A solução tampão Britton-Robinson $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, fora obtida misturando-se as soluções de H_3PO_4 , H_3BO_3 e CH_3COOH com concentrações de $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ em uma proporção de 1:1:1. Sendo preparado soluções separadamente com pHs 3, 5, 7, 9 e 11, para cada solução o pH fora ajustado com adição de uma solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, onde o pH foi monitorado com um pHmetro, da marca QUIMIS.

A solução de ácido fosfórico (H_3PO_4) fora preparada na concentração de $0,04 \text{ mol L}^{-1}$, diluindo-se $0,232 \text{ mL}$ H_3PO_4 da marca VETEC® em água deionizada, obtendo-se um volume final de 100 mL .

Quanto a solução de ácido bórico (H_3BO_3) $0,04 \text{ mol L}^{-1}$, esta fora obtida dissolvendo-se $0,247 \text{ g}$ de H_3BO_3 , de marca Dinâmica®, em 100 mL de água deionizada.

A solução de ácido acético (CH_3COOH) $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ fora preparada diluindo-se $0,228 \text{ mL}$ de CH_3COOH , de marca Dinâmica®, em 100 mL de água deionizada.

4.1.5 Solução de tampão fosfato

Preparou-se a solução estoque de fosfato de sódio monobásico (Na_2HPO_4) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, dissolvendo-se $6,89 \text{ g}$ de Na_2HPO_4 de marca ISO FAR, em 250 mL de água deionizada em um balão volumétrico. Enquanto a solução estoque de fosfato de sódio dibásico ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), fora preparada dissolvendo-se $7,098 \text{ g}$ de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, de marca ISO FAR, em 250 mL de água deionizada em um balão volumétrico.

Quanto à solução de tampão fosfato (pH 7), esta fora obtida misturando-se $30,5 \text{ mL}$ e $19,5 \text{ mL}$, respectivamente das soluções estoque de fosfato de sódio monobásico (Na_2HPO_4) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e fosfato de sódio dibásico (NaH_2PO_4) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, e adicionando-se 50 mL de água deionizada, obtendo-se uma concentração final de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

4.1.6 Solução estoque de glifosato

A solução estoque de GLI ($\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$) $0,0147 \text{ mol L}^{-1}$ fora obtida dissolvendo-se $0,250 \text{ g}$ de $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$, da marca Sigma-Aldrich, em 100 mL de água deionizada em um balão volumétrico.

4.2 Preparo dos eletrodos de trabalho

4.2.1 Preparo do EPC

Produziu-se o eletrodo de pasta de carbono (EPC) utilizando-se uma seringa plástica (tubo de polietileno) de $1,0 \text{ mL}$, onde fora retirado a ponta, cortando-se a mesma com estilete e lixando-a com lixa d'água (L 420) a fim de manter a superfície retilínea. Para fazer o contato elétrico fora utilizado um tarugo de cobre de aproximadamente 11 cm , o mesmo fora polido com uma lixa d'água (P 220).

A pasta de carbono fora preparada na proporção de 80% de pó de grafite, de marca Aldrich®, e 20% de óleo mineral, de marca Nujol®, sendo este último o agente aglutinante. Após a medição das massas, homogeneizou-se os mesmos, obtendo-se uma mistura pastosa.

Posteriormente, no tubo de polietileno fora adicionado a mistura obtida e o tarugo de cobre, e por fim, armazenou-se o eletrodo em uma prensa por 24 h para secar. A Figura 8 demonstra como ocorreu a montagem do eletrodo de pasta de carbono.

Figura 8- Esquema ilustrativo de montagem do EPC



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

4.2.2 Preparo do EPC-NTC

Para produção do eletrodo de pasta de carbono associado ao nanotubo de carbono (EPC-NTC) fora realizado os mesmos procedimentos do EPC quanto à utilização de seringa plástica de 1,0 mL e o tarugo de cobre. As proporções usadas para a construção do EPC/NTC foram de 10%/90%, 50%/50% e 90%/10% (m/m), mantendo-se a mesma quantidade de óleo mineral para os três eletrodos fabricados. Na Figura 9 é possível observar como se deu a montagem do eletrodo.

Figura 9- Esquema ilustrativo de montagem do EPC-NTC



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

4.3 Eletrodo de referência

Preparou-se o eletrodo de Ag/AgCl saturado em KCl 3,0 mol L⁻¹ polindo-se o fio de prata com o auxílio de uma lixa d'água (P 420), posteriormente colocou-se o fio em uma solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ por 30 minutos a fim de anodizar e assim o fio ser recoberto por AgCl. Em seguida, fora unido o fio de prata a um fio de cobre para manter o contato elétrico, e

a extremidade do fio de prata fora colocada em uma ponteira de plástico com capacidade de 100 μL contendo KCl 3,0 mol L^{-1} .

4.4 Eletrodo auxiliar

O eletrodo auxiliar empregado para as análises fora constituído utilizando-se um fio de platina de 4 cm em formato de espiral, este fora unido a um fio de cobre para manter-se o contato elétrico.

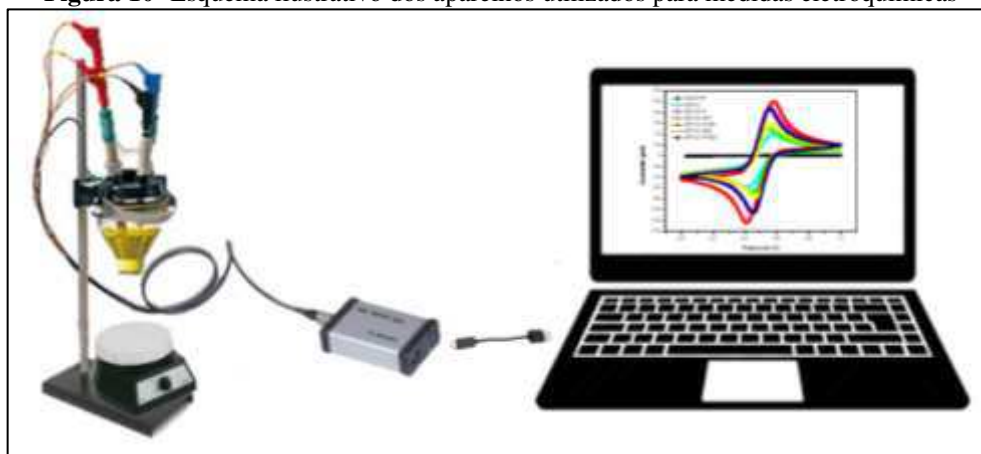
4.5 Célula eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada, fora constituída por um compartimento de vidro com capacidade de 10 mL, a esta acoplou-se uma tampa de plástico com orifícios para a entrada dos eletrodos, sendo estes, o eletrodo de trabalho, o eletrodo auxiliar e o eletrodo de referência. Segundo Skoog et al. (2018), na célula, a corrente flui entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo, quanto ao eletrodo de referência Ag/AgCl saturado em KCl, este é insensível à composição da solução do analito, por isso utilizado como referência. Assim, estes eletrodos foram imersos em uma solução eletrolítica, contendo o eletrólito e o analito.

4.6 Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se um mini-potenciostato/galvanostato, marca Ω Metrohm modelo PSTART 910, conectado a um Notebook gerenciado a um programa computacional PSTART software 1.1. No referido aparelho, operou-se as técnicas de VC, VPD e VOQ. Para execução das medidas eletroquímicas, a célula eletroquímica contendo os eletrodos de trabalho, de referência e o eletrodo auxiliar eram submersos ao eletrólito e conectados ao mini-potenciostato/galvanostato, conforme é demonstrado na Figura 10.

Figura 10- Esquema ilustrativo dos aparelhos utilizados para medidas eletroquímicas



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Na célula eletroquímica era inserida uma barra magnética para realizar a homogeneização da solução com utilização de um agitador magnético (Fisatom). A homogeneização era efetuada antes das análises por um minuto, em seguida, operava-se a varredura de 10 ciclos em voltametria cíclica, e na sequência, era adicionado o analito glifosato.

4.7 Estudos dos parâmetros na técnica de VC

Os parâmetros analisados na técnica de voltametria cíclica foram realizados a fim de obter uma resposta mais favorável ao perfil oxidativo do analito. Para tanto, realizou-se estudos com o eletrólito suporte, concentração do eletrólito, pH, velocidade de varredura, e composição do eletrodo de trabalho

4.7.1 Eletrólito suporte

Realizou-se a seleção do melhor eletrólito suporte utilizando-se soluções de HCl, NaOH, tampão fosfato e KCl, todas na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sendo as varreduras eletroquímicas realizadas separadamente em VC e averiguando-se, portanto, o comportamento do analito glifosato em cada meio inserido.

4.7.2 Concentração do eletrólito

Escolhido o melhor eletrólito, variou-se a concentração deste nas concentrações de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e efetuou-se as varreduras para observação do comportamento de cada uma sobre o analito.

4.7.3 pH do eletrólito

No estudo de pH, utilizou-se o tampão Britton-Robinson $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para obter soluções com pHs de 3, 5, 7, 9 e 11 separadamente, sendo o pH de cada uma, ajustado com adição de NaOH e pH monitorado em um pHmetro da marca QUIMIS, com as soluções preparadas efetuou-se as varreduras.

4.7.4 Velocidade de varredura

A velocidade de varredura fora examinada variando-se a velocidade nos valores de 10, 25, 50, 75 e 100 mV e observando-se o comportamento destas variações diante do analito glifosato.

4.7.5 Composição do eletrodo de EPC-NTC

Para o estudo de composição dos eletrodos de EPC-NTC, os eletrodos constituídos nas proporções de 90%/10%, 50%/50% e 10%/90% (m/m) foram averiguados frente a oxidação de glifosato.

4.8 Estudos dos parâmetros nas técnicas VPD e VOQ

Nos estudos realizados nas técnicas de voltametria de pulso diferencial e voltametria de onda quadrada, foram desenvolvidas análise univariada, onde variou-se o parâmetro analisado e os demais foram mantidos inalterados.

4.8.1 Parâmetros na técnica de VPD

Nas análises realizadas na técnica de voltametria de pulso diferencial, averiguou-se os parâmetros de: amplitude de pulso (α), considerando-se o intervalo de 10 mV a 100 mV; tempo de duração de pulso (t), considerando-se o intervalo de 10 ms a 40 ms; e velocidade de varredura do pulso (v) no intervalo de 10 mV s⁻¹ a 50 mV s⁻¹.

4.8.2 Parâmetros na técnica de VOQ

Quanto aos parâmetros analisados na técnica de voltametria de onda quadrada fora examinado a amplitude de pulso (α), no intervalo de 10 mV a 50 mV, o estudo da influência da frequência (F), no intervalo de 10 Hz a 50 Hz e o estudo da influência do incremento (Δ) no intervalo de 2 mV a 10 mV.

4.9 Estudo comparativo entre as técnicas de VPD e VOQ

Os estudos de repetibilidade e reprodutibilidade foram efetuados nas técnicas de VPD e VOQ, para comparar e selecionar a técnica mais sensível na determinação de GLI em amostra de águas superficiais. A repetibilidade foi averiguada, realizando-se 10 varreduras consecutivas em um mesmo sensor de EPC-NTC, e calculando-se o desvio padrão correspondente da corrente de pico registrada a partir do analito, com os parâmetros otimizados de cada técnica operada. Quanto a reprodutibilidade, fora calculado o desvio padrão correspondente a 5 voltamogramas registrados individualmente por 5 sensores do EPC-NTC, com o GLI utilizando-se os parâmetros otimizados de cada técnica.

4.10 Curva analítica

A curva analítica foi construída na técnica de voltametria de onda quadrada e de pulso diferencial, considerando-se a adição do analito, GLI 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, onde adicionou-se, a partir desta concentração, 10 alíquotas sucessivas de 50 µL e posteriormente 20 alíquotas

sucessivas de 100 μL . A cada alíquota foram obtidos os respectivos voltamogramas com os parâmetros já otimizados. As correntes de pico anódica de cada voltamograma foram extraídas, relacionando-as com as concentrações correspondentes para efetivação dos cálculos, a fim de se obter os parâmetros de validação analítico.

4.11 Coleta da amostra

A amostra de água foi coletada no Balneário Nonatão localizado na cidade de Gonçalves Dias – MA a 342,7 km da capital São Luís – MA. Foi coletado 500 mL de água com auxílio de uma garrafa de plástico, onde a mesma foi transportada para o Laboratório de Eletroanalítica do CESC-UEMA, a amostra, no entanto, não foi submetida a nenhum tratamento prévio.

4.12 Determinação de GLI na amostra de água

A determinação de GLI em amostra de águas superficiais foi realizada por meio da fortificação da amostra, ou seja, preparou-se uma solução com o analito a partir desta água, obtendo-se uma concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ na solução estoque. Desta forma, para a curva analítica de determinação do analito, foi realizado o método de adição padrão, onde adicionou-se 150 μL de GLI preparado a partir da amostra de água, e na sequência, nove adições de 50 μL de GLI padrão, ou seja, sem a presença da amostra coletada.

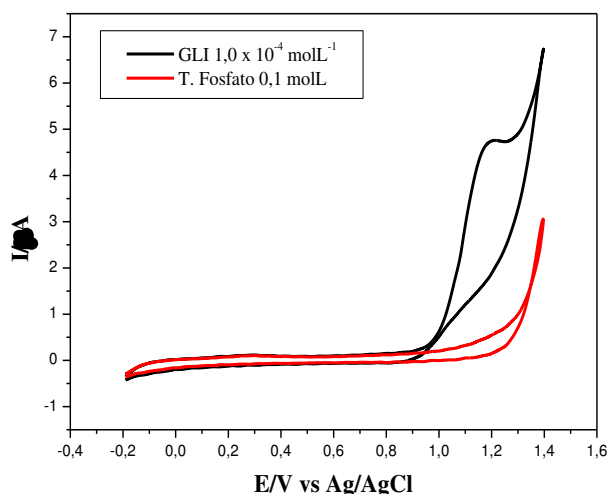
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Voltametria cíclica

5.1.1 Estudo da oxidação de glifosato

As primeiras medidas executadas foram com intuito de conhecer o perfil oxidativo do analito, GLI $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Para tanto, foi utilizado como eletrólito, o tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, variando-se potenciais alternativamente conforme o pico apresentado. Com isso, utilizou-se uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e fixou-se a variação de potencial de $-0,2 \text{ V}$ a $1,4 \text{ V}$, utilizando-se inicialmente o eletrodo de pasta de carbono como eletrodo de trabalho, para conhecer o perfil voltamétrico do GLI. Conforme a Figura 11 demonstra, a faixa do pico oxidativo de GLI $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ se encontra entre $1,0$ e $1,2 \text{ V}$.

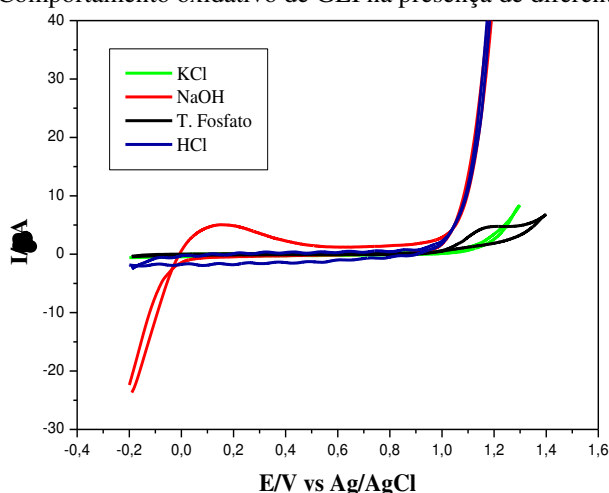
Figura 11- Voltamograma cíclico em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na presença (—) e ausência (---) de GLI $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

5.1.2 Estudo do eletrólito suporte

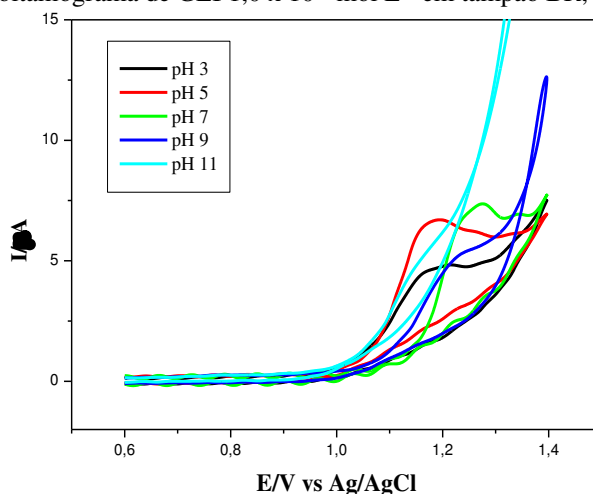
A fim de examinar o perfil oxidativo de GLI $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes meios, foram utilizados quatro eletrólitos diferentes, dois eletrólitos neutros, que foram soluções de KCl e tampão fosfato, um ácido, que foi uma solução de HCl, e um básico, que foi uma solução de NaOH, todos preparados na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Na Figura 12 é possível verificar as respostas obtidas, utilizando-se da técnica de voltametria cíclica.

Figura 12- Comportamento oxidativo de GLI na presença de diferentes eletrólitos

Com a adição do analito, foi verificado um pico de oxidação apenas no eletrólito de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, os demais eletrólitos permaneceram semelhantes a varredura no branco. Assim, como o eletrólito tampão fosfato apresentou pico oxidativo no analito GLI $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, e por ser este, também utilizado por outros estudos já realizados (SILVA, 2011; MORAES, 2010), o eletrólito de tampão fosfato foi escolhido para dar seguimento na pesquisa.

5.1.3 Estudo da influência de pH

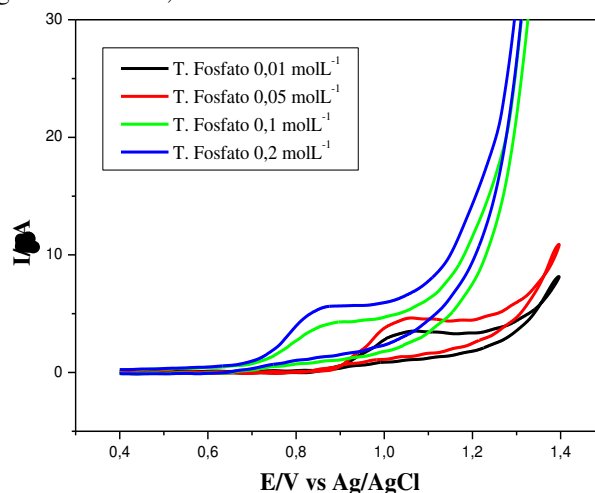
Para averiguar o comportamento do potencial de oxidação de GLI em diferentes valores de pHs, utilizou-se o tampão de Britton-Robinson, por possuir uma ampla faixa de pH (2-11). Com isso, avaliou-se os voltamogramas cíclicos nos pHs, 3, 5, 7, 9 e 11, na presença de GLI $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Conforme a Figura 13 ilustra, foi possível notar que o pH 7 proporcionou a melhor corrente de pico, portanto, este foi mantido para as análises eletroquímicas subsequentes e futura determinação de glifosato em água natural.

Figura 13- Voltamograma de GLI $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão BR, pH 3, 5, 7, 9, 11

5.1.4 Estudo de concentração do eletrólito

Com o intuito de avaliar a oxidação de GLI $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes concentrações do eletrólito selecionado, foram preparadas quatro soluções de tampão fosfato com concentrações de 0,01; 0,05; 0,1 e 0,2 mol L^{-1} . Na Figura 14 é observado os voltamogramas cíclicos de GLI $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes concentrações de tampão fosfato, onde a corrente de pico aumenta gradativamente, assegurando que o aumento da concentração do eletrólito leva ao aumento do número de íons especificamente adsorvidos na interface do eletrodo que leva ao aumento da polarização elétrica (CUNHA, 2010). Com isso, optou-se pela concentração de 0,1 mol L^{-1} para continuar os estudos, por ser uma concentração intermediária entre as testadas e por fornecer uma corrente de pico satisfatória.

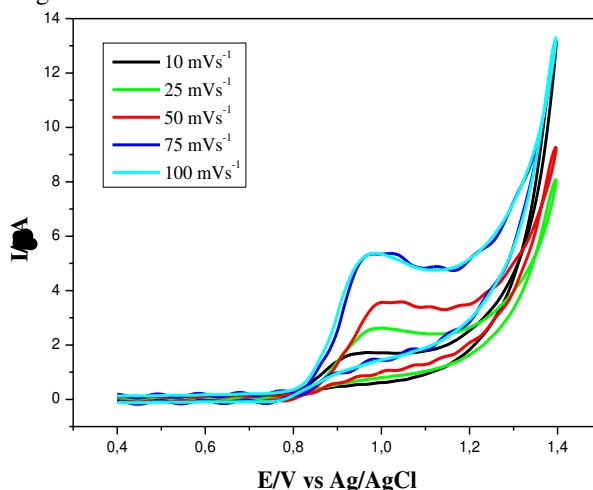
Figura 14- Voltamograma de GLI $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes concentrações de tampão fosfato



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

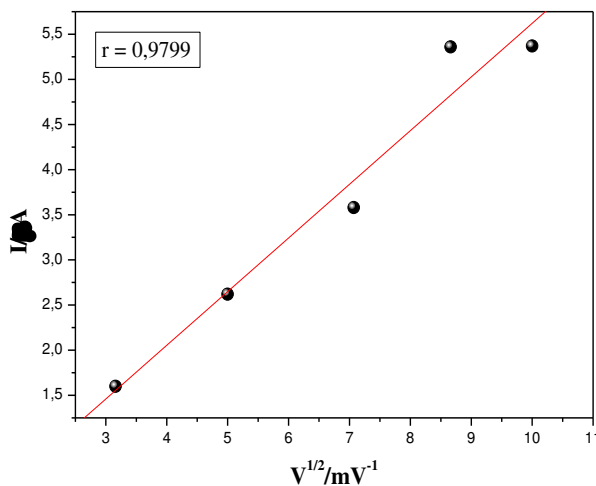
5.1.5 Estudo da velocidade de varredura

Realizou-se ainda em voltametria cíclica o estudo da velocidade de varredura. Neste estudo, foram examinados os valores de 10, 25, 50, 75 e 100 mV s^{-1} em GLI $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Conforme a Figura 15 demonstra, foi observado que as velocidades de 75 mV s^{-1} e 100 mV s^{-1} quase que se sobrepunham, enquanto as demais aumentaram gradativamente. Assim sendo, considerou-se a velocidade de 50 mV s^{-1} mais estável para dar seguimento aos estudos, sendo esta, bastante utilizada em estudos eletroanalíticos.

Figura 15- Voltamograma em diferentes velocidades de varredura de GLI $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Ao verificar a dependência da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura, observou-se que o comportamento varia linearmente com a velocidade de varredura no intervalo de 10 mV s^{-1} a 100 mV s^{-1} , indicando que os processos eletroquímicos são controlados principalmente por difusão, como pode ser verificado na Figura 16.

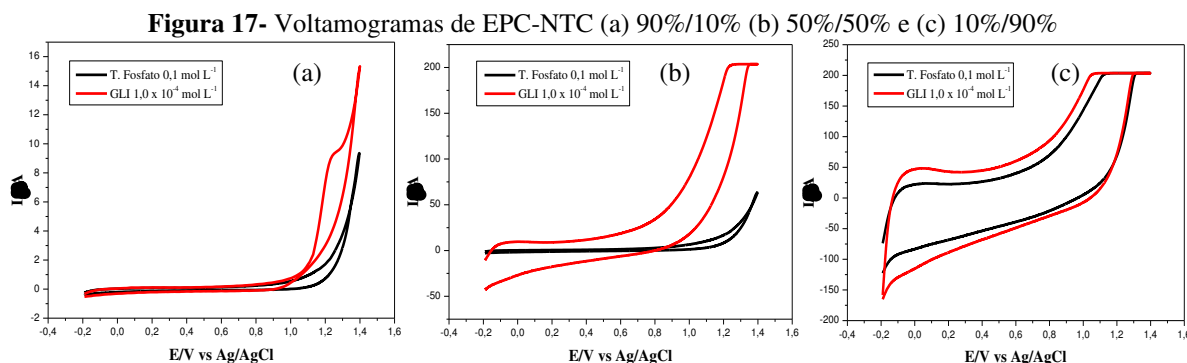
Figura 16- Dependência da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade para o processo de oxidação de GLI $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

5.1.6 Estudo de composição do eletrodo de EPC-NTC

Como último estudo realizado em VC, foi examinado diferentes composições dos eletrodos de pasta de carbono associado a nanotubo de carbono (EPC-NTC) em proporções de 90%/10%, 50%/50% e 10%/90% (m/m) frente a oxidação de GLI $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. De acordo com a Figura 17, verificou-se que nos eletrodos com as proporções de 10%/90% e 50%/50% (EPC/NTC), a variação de corrente foi mais acentuada do que em relação ao eletrodo de EPC-NTC de proporção de 90%/10% (EPC/NTC), também associado a

isso não foi possível observar o pico de oxidação nos eletrodos com as proporções de 10%/90% e 50%/50% (EPC/NTC). A efeito de escolha do melhor eletrodo, entende-se que o eletrodo de EPC-NTC com a proporção de 90% de EPC e 10% de NTC, apresentou excelente desempenho, a este também é mencionável o fato de sua superfície ser menos áspera que a dos outros dois, facilitando a renovação da superfície do eletrodo nas análises. Com isso, o eletrodo com a proporção de 90%/10% se encaixou como mais adequado para dar seguimento a pesquisa.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Na Tabela 1 é possível observar os parâmetros averiguados em VC e as dadas condições nas quais apresentaram as melhores respostas para determinação de GLI $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, sendo estas, portanto, selecionadas.

Tabela 1- Parâmetros investigados e os selecionados em VC para futura determinação de GLI

VOLTAMETRIA CÍCLICA	
Parâmetro	Condição
Intervalo de potencial	1,0 V a 1,2 V
Eletrólito de suporte	Tampão Fosfato
pH	7
Concentração do eletrólito	0,1 mol L ⁻¹
Velocidade de varredura	50 mV s ⁻¹
Eletrodo de EPC-NTC	90%/10%

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

5.2 Voltametria de pulso diferencial

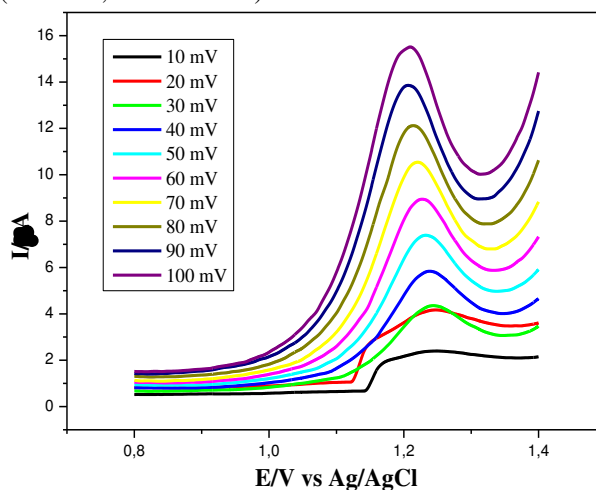
Partindo para a técnica de voltametria de pulso diferencial (VPD), os voltamogramas apresentaram mesmos potenciais de oxidação observados em voltametria cíclica, entre 1,0 V a 1,2 V vs Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) no eletrólito tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. Com isso, a otimização de parâmetros na técnica de VPD foi realizada levando-se em conta os parâmetros de amplitude de pulso (α), tempo de duração de pulso (t) e a velocidade de varredura do pulso (v), para averiguar a interferência destas condições sobre a oxidação do

analito. Os estudos foram realizados em eletrodo de EPC sobre a oxidação de GLI $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ vs Ag/AgCl em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, conforme os subitens a seguir.

5.2.1 Estudo da amplitude de pulso

Para examinar a amplitude de pulso em GLI $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ foi considerado o intervalo de 10 a 100 mV, enquanto o tempo de duração de pulso e a velocidade de varredura foram fixados, constando-se assim, análise univariada. Conforme a Figura 18 ilustra, observou-se que as amplitudes de pulso de 10 mV e 20 mV, não apresentaram comportamento semelhante aos demais. Mesmo assim, é verificado que o aumento da amplitude pulso resultou no aumento do valor de corrente observado, sendo então maior a sensibilidade (ALEIXO, 2018). Com isso, como fator de escolha, foi selecionado amplitude de pulso de 100 mV.

Figura 18- Voltamograma de pulso diferencial em EPC na variação de α . Condições: GLI $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ ($t = 10$ ms, $v = 50$ mV s⁻¹)

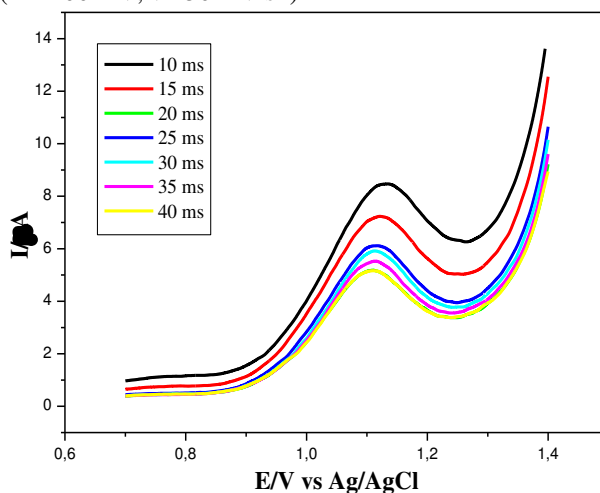


Fonte: Elaborado pela autora (2021).

5.2.2 Estudo de tempo de pulso

No estudo de tempo de pulso (t), foi avaliado a correspondência deste com a oxidação de GLI $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ considerando-se o intervalo de 10 a 40 ms, como pode ser observado na Figura 19. Manteve-se a amplitude de pulso e a velocidade de varredura fixadas, conforme prediz a análise univariada. Foi verificado que, a faixa de potencial se manteve constante ao variar o tempo de pulso, enquanto a corrente de pico aumentou na mesma medida em que reduziu o tempo de pulso, favorecendo, portanto, a escolha do tempo de pulso em 10 ms, tendo em mente que, este apresentou maior intensidade na corrente de pico em um menor tempo.

Figura 19- Voltamograma de pulso diferencial em EPC na variação de t . Condições: GLI $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\alpha = 100 \text{ mV}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$)

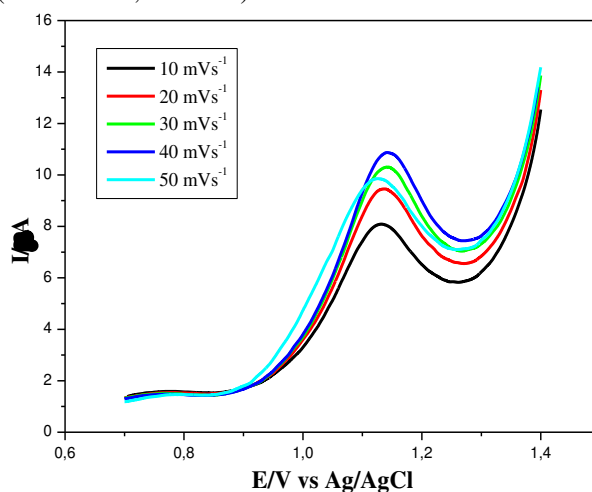


Fonte: Elaborado pela autora (2021).

5.2.3 Estudo de velocidade de varredura

Para este estudo, foi examinado a velocidade de varredura em VPD, no intervalo de 10 a 50 mV s^{-1} como ilustra a Figura 20. Foi verificado que não houve um aumento da velocidade com o aumento da corrente devido ao fato de que a corrente de pico na velocidade de 50 mV s^{-1} ter-se reduzido com relação a corrente de pico da velocidade de 30 e 40 mV s^{-1} . Portanto, para realizar a escolha da melhor velocidade de varredura, conforme recomenda Aleixo (2018), o valor máximo que pode ser usado é de 10 mV s^{-1} , pois ao utilizar-se velocidades de varreduras maiores as etapas de potencial seriam muito longas, onde poderão “pular” o pico. Com isso, foi selecionado a velocidade de 10 mV s^{-1} .

Figura 20- Voltamograma de pulso diferencial em EPC na variação de v . Condições: GLI $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\alpha = 100 \text{ mV}$, $t = 10 \text{ ms}$)



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Na Tabela 2 encontra-se os parâmetros examinados na técnica de VPD, contendo a faixa de cada parâmetro avaliado e o valor que melhor se apresentou para os estudos subsequentes na determinação de glifosato.

Tabela 2- Parâmetros investigados em VPD e os valores selecionados para futura determinação de GLI

VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL		
Parâmetros	Faixa Estudada	Valor Selecionado
Amplitude (mV)	10 – 100	100
Tempo de pulso (ms)	10 – 40	10
Velocidade de varredura (mV s^{-1})	10 – 50	10

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

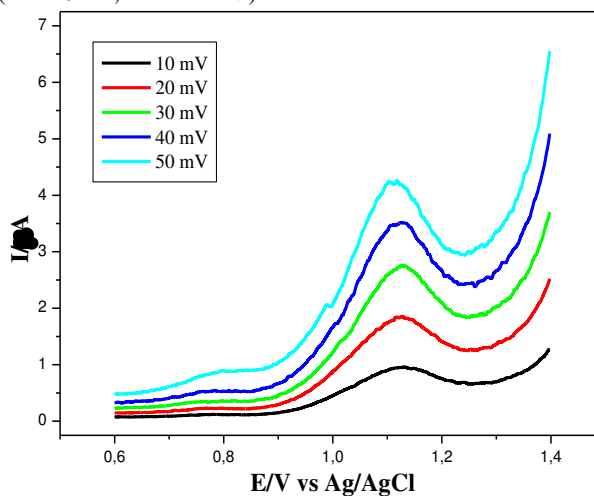
5.3 Voltametria de onda quadrada

Os parâmetros analisados na técnica de voltametria de onda quadrada (VOQ) foram, amplitude (α), frequência (F) e o incremento (ΔE), para tanto, utilizou-se da mesma forma que em VPD, a metodologia univariada, mantendo-se dois dos parâmetros fixos para variar o terceiro que é o sujeito da análise. Foi observado que o potencial de oxidação se manteve entre 1,0 V e 1,2 V, da mesma forma que nas demais técnicas já estudadas. Os estudos foram realizados em eletrodo de EPC sobre a oxidação de GLI $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ vs Ag/AgCl em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ conforme é descrito nos subitens a seguir.

5.3.1 Estudo da influência de amplitude de pulso

Para realizar o estudo da influência da amplitude de pulso sobre a oxidação de GLI $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ vs Ag/AgCl em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ utilizou-se o EPC. Avaliando-se assim, a amplitude no intervalo entre 10 a 50 mV, conforme observa-se na Figura 21. Foi verificado que conforme houve um aumento da amplitude, a corrente de pico também aumentou na mesma proporção. Segundo Souza e colaboradores (2003), uma forma de melhorar a sensibilidade analítica na VOQ com processos redox totalmente irreversíveis é aumentar a amplitude de aplicação de pulsos de potenciais, isso porque, para valores de amplitudes maiores que 20 mV, a largura de meia altura ($\Delta E_{p/2}$) se mantém constante. Assim, a fim de escolher um valor de amplitude para dar seguimento aos estudos, foi considerado o valor de 50 mV.

Figura 21- Voltamograma de onda quadrada em EPC na variação de α . Condições: GLI $1,0 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$ em tampão fosfato 0,1 mol L $^{-1}$ ($F = 10$ Hz, $\Delta E = 2$ mV)

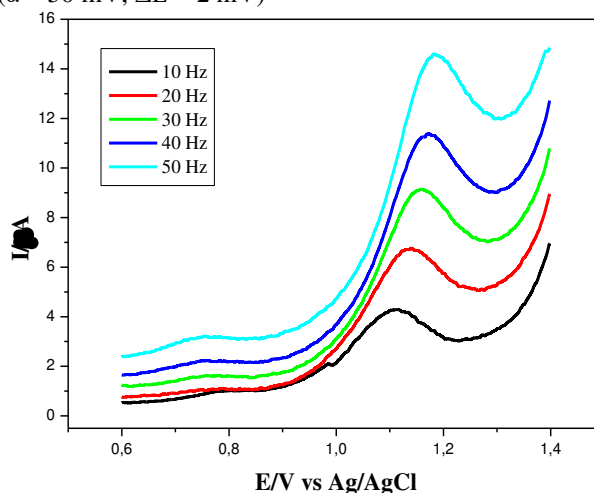


Fonte: Elaborado pela autora (2021).

5.3.2 Estudo da influência da frequência

Quanto ao estudo da influência da frequência frente a oxidação de GLI $1,0 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$, foi avaliado os valores no intervalo de 10 a 50 Hz, como verifica-se na Figura 22. Assim, observa-se que houve um aumento da corrente de pico conforme aumentou-se a frequência. O aumento da frequência de aplicação dos pulsos de potenciais pode ser um dos artifícios utilizados para se melhorar a resposta da VOQ, posto que a corrente de pico apresenta uma relação linear com a frequência de aplicação de pulso de potencial (SOUZA, et al., 2003). Com isso, a efeitos de escolha, selecionou-se a frequência de 50 Hz para continuar os estudos.

Figura 22- Voltamograma de onda quadrada em EPC na variação de F. Condições: GLI $1,0 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$ em tampão fosfato 0,1 mol L $^{-1}$ ($\alpha = 50$ mV, $\Delta E = 2$ mV)



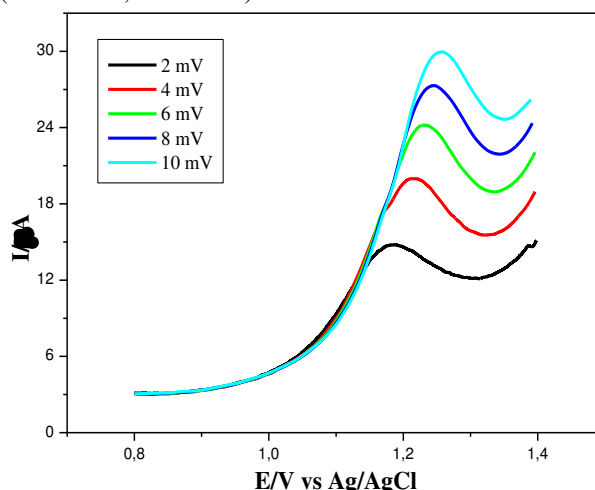
Fonte: Elaborado pela autora (2021).

5.3.3 Estudo da influência do incremento

O último estudo realizado na técnica de VOQ diz respeito ao incremento, a faixa avaliada foi entre 2 e 10 mV, conforme ilustra a Figura 23. Verificou-se que o aumento da

corrente de pico se manteve diretamente proporcional ao aumento do incremento. De acordo com Souza e colaboradores (2003), o aumento de incremento de potencial também melhora a sensibilidade da VOQ, de maneira semelhante ao aumento da amplitude de aplicação de pulsos de potência. Com isso, foi selecionado o incremento de 10 mV.

Figura 23- Voltamograma de onda quadrada em EPC na variação de ΔE . Condições: GLI $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\alpha = 50 \text{ mV}$, $F = 50 \text{ Hz}$)



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Na Tabela 3 encontra-se os parâmetros averiguados na técnica de VOQ, sendo explanado a faixa de cada parâmetro estudado e os valores selecionados para prosseguimento dos estudos.

Tabela 3- Parâmetros investigados em VOQ e os valores selecionados para futura determinação de GLI

VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA		
Parâmetros	Faixa Estudada	Valor Selecionado
Amplitude (mV)	10 – 50	50
Frequência (Hz)	10 – 50	50
Incremento de varredura (mV)	2 – 10	10

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

5.4 Estudo comparativo entre as técnicas de VPD e VOQ

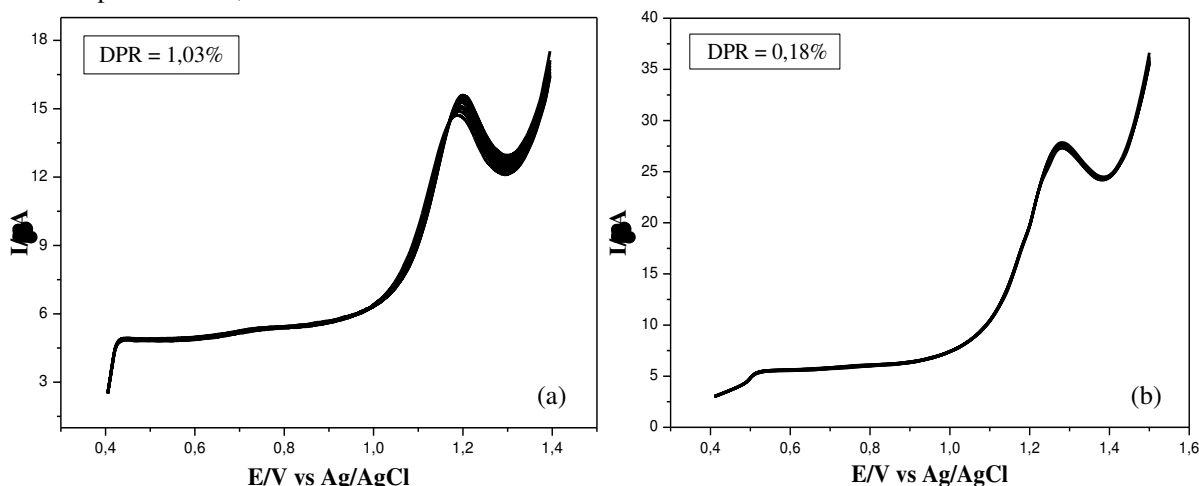
Para realizar o teste comparativo entre as técnicas de VPD e VOQ foram efetuados estudos de repetibilidade e reprodutibilidade utilizando-se o eletrodo de EPC-NTC, respeitando os parâmetros estabelecidos e escolhidos em cada técnica.

5.4.1 Estudo de repetibilidade

Como o INMETRO afirma que as condições de repetibilidade de medição, “incluem o mesmo procedimento de medição, os mesmos operadores, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições de operação e o mesmo local, assim como medições repetidas

no mesmo objeto ou em objetos similares durante um curto período de tempo”, (INMETRO, 2016) o estudo de repetibilidade foi realizado nas técnicas de VPD e VOQ efetuando-se 10 varreduras consecutivas separadamente, e calculando-se o desvio padrão relativo destes, conforme a Figura 24 demonstra. Onde observou-se que, a técnica de VOQ demonstrou-se mais repetível que a técnica de VPD.

Figura 24- Voltamogramas do estudo da repetibilidade em (a) VPD e (b) VOQ. Condições: GLI $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

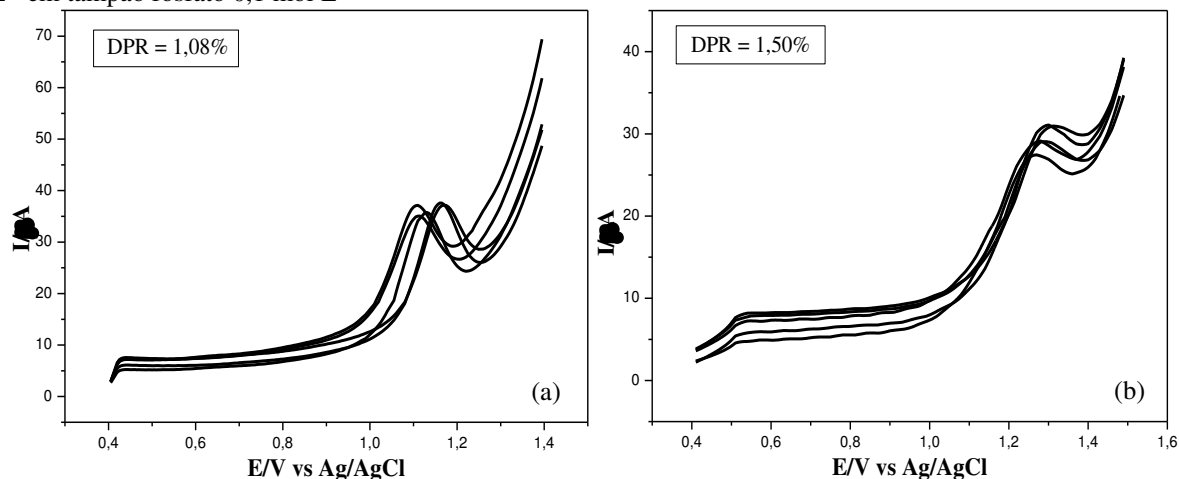


Fonte: Elaborado pela autora (2021).

5.4.2 Estudo de reprodutibilidade

Para o estudo de reprodutibilidade, efetuou-se a varredura de 5 voltamogramas polindo-se a superfície do eletrodo de EPC-NTC a cada voltamograma, e calculando-se o desvio padrão relativo destes, conforme a Figura 25 ilustra. Verificou-se que ambas as técnicas apresentaram desvio padrão abaixo de 5%, respeitando a margem de validação de métodos analíticos.

Figura 25- Voltamogramas do estudo da reprodutibilidade em (a) VPD e (b) VOQ. Condições: GLI $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

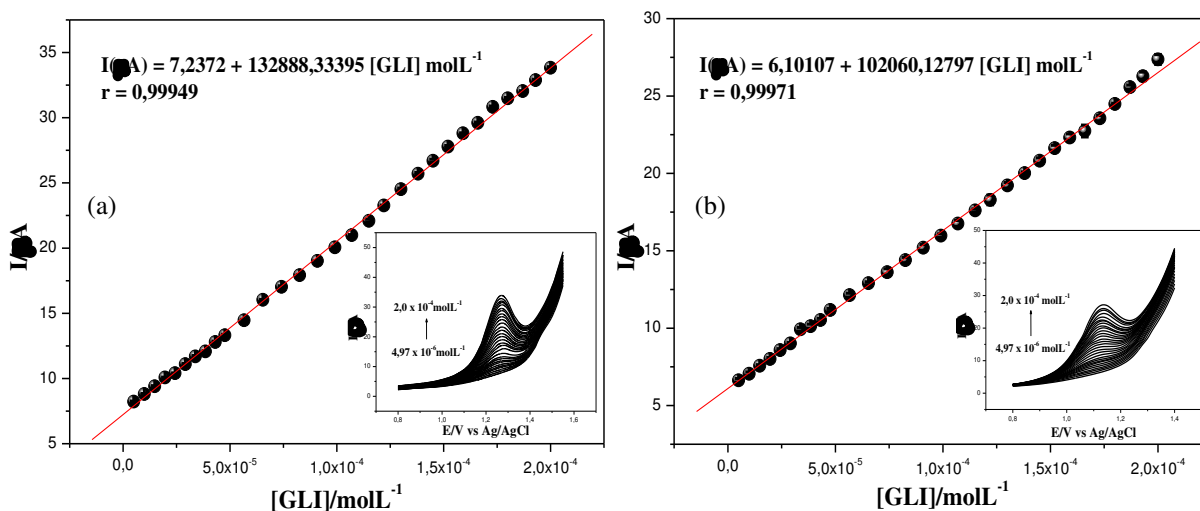


Fonte: Elaborado pela autora (2021).

5.5 Curva analítica

Com a otimização dos parâmetros, e consequentemente obtidas as melhores condições para determinação de glifosato em EPC-NTC, usou-se as condições selecionados para a construção da curva analítica utilizando-se as técnicas de VPD e VOQ. Para tanto, foram efetuadas, respectivamente, 10 adições sucessivas de 50 μL e 20 adições sucessivas de 100 μL de uma solução estoque de GLI diluída a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito. Com isso, obteve-se os valores da corrente de pico anódica de cada curva e relacionou-as com sua respectiva concentração apresentada. Conforme observa-se na Figura 26, o comportamento linear fora obtido no intervalo de concentração entre $4,97 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, e coeficiente correlação linear igual a 0,99949 em VPD e 0,99971 para a curva em VOQ.

Figura 26- Curva analítica obtida para determinação de glifosato em (a) VPD, em (b) VOQ



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

O cálculo de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) foi realizado com o auxílio das fórmulas descritas na Figura 27, separadamente para cada curva.

Figura 27- Equações do limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

$$LD = \frac{3sd}{b} \quad \text{e} \quad LQ = \frac{10sd}{b}$$

Fonte: Adaptado de INMETRO (2016).

Onde, sd corresponde ao desvio padrão relativo a 10 varreduras obtidas do branco, e b ao coeficiente angular da curva analítica. Na técnica de VOQ foram obtidos valores do $LD = 1,45 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $LQ = 4,83 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e na técnica de VPD obtidos valores de $LD = 5,14 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $LQ = 1,71 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Na Tabela 4 é possível observar os estudos realizados e comparar os valores encontrados nas técnicas de VPD e VOQ diante a validação

da metodologia analítica aplicada. Deste modo, selecionou-se a técnica de VOQ para determinação de glifosato em amostra de água, posto que, a referida técnica apresentou o coeficiente de correlação positiva, ou seja, mais próximo de 1 quando comparada a VPD. Além disso, a VOQ apresentou vantagens mais significativas, como rapidez e sensibilidade nas varreduras.

Tabela 4- Estudo comparativo entre as técnicas de VPD e VOQ sobre os parâmetros de validação analíticos

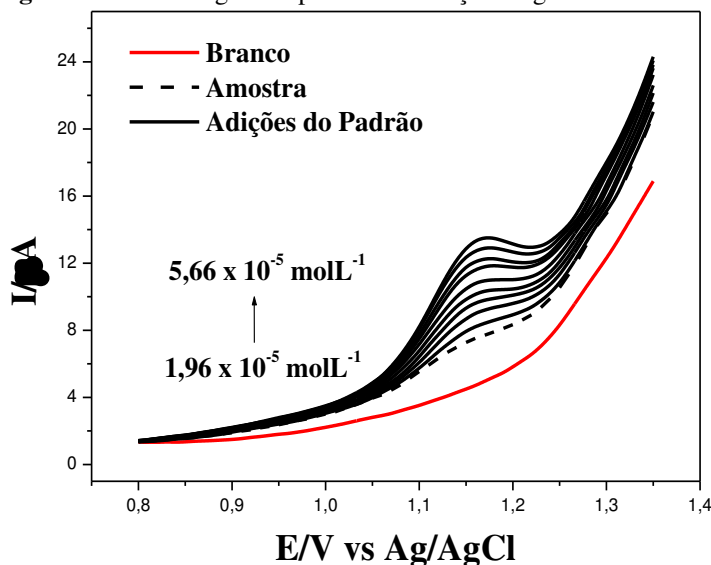
Técnica	r	Repetibilidade	Reprodutibilidade	LD	LQ
VPD	0,99949	1,03%	1,08%	$5,14 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$	$1,71 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$
VOQ	0,99971	0,18%	1,50%	$1,45 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$	$4,83 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

5.6 Determinação de glifosato em amostra de água do Balneário por VOQ

Para comprovação do método desenvolvido, este foi aplicado numa amostra de águas superficiais, sendo fortificada com glifosato a $1,48 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, a fim de realizar a determinação eletroanalítica de glifosato.

A amostra de água foi coletada no Balneário Nonatão localizado na cidade de Gonçalves Dias – MA. A região é rica em diversidade vegetal, sendo bastante comum a plantação de milho, soja, mandioca, feijão, arroz, abóbora, dentre várias outras do gênero nos arredores. Sendo este, um fator eminente diante da utilização do herbicida glifosato em plantações. Portanto, a análise em água natural, foi feita por fortificação da amostra, ou seja, preparou-se uma solução com o analito a partir desta água, obtendo-se uma concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ na solução estoque. Para sua determinação, foi realizado o método de adição de padrão, a Figura 28 demonstra as adições realizadas, inicialmente com o branco, ou seja, sem a presença do glifosato, seguida da amostra com glifosato em água natural e das adições do padrão analítico.

Figura 28- Voltamogramas para determinação de glifosato em VOQ

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

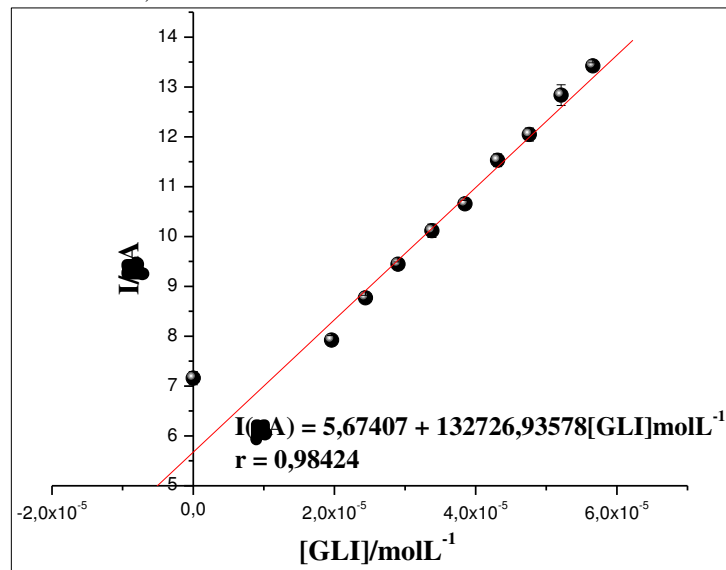
Com isso, aplicando-se o método de extrapolação da curva com os voltamogramas registrados da Figura 28, construiu-se uma curva analítica, como pode ser observado na Figura 29, donde originou-se a seguinte equação da reta:

$$y(\mu A) = 5,67407 + 132726,93578 [GLI] \text{ mol L}^{-1}$$

A partir desta equação, encontrou-se a concentração de glifosato no valor de $4,27 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, demonstrando-se desta forma, um resultado diferente do valor teórico de $1,48 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ presente na cela eletroquímica. Tal erro pode ter sido causado pela presença de interferentes dentro da amostra de água analisada, sugerindo, portanto, que o sinal do glifosato fora atenuado diante desta amostra, ou ainda, que a amostra já estivesse contaminada pelo glifosato (Roundup®), posto que este herbicida é bastante utilizado em plantações na região. No entanto, para a confirmação do valor da concentração encontrada é necessário a comparação deste com métodos mais sofisticados e sensíveis, tais como cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

Apesar disso, pode-se constatar que o eletrodo artesanal desenvolvido a partir de pasta de carbono associado a nanotubo de carbono, demonstrou-se ponderavelmente aceitável diante da presença de interferentes. Há de se acrescentar ainda, que o método desenvolvido apresenta vantagens sobre métodos padrões, posto que, fora desenvolvido a partir de um sistema portátil, composto por um mini-potenciostato/galvanostato acoplado a um notebook por meio de um cabo USB, sendo que o eletrodo fabricado é totalmente reproduzível e de fácil manuseio.

Figura 29- Curva analítica obtida, para detecção glifosato em amostra de águas superficiais por VOQ utilizando o EPC-NTC em tampão fosfato a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

6 CONCLUSÃO

Conforme os estudos realizados, pôde-se concluir que as melhores respostas, quanto a oxidação do GLI em VC foram verificadas em tampão fosfato a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7, a 50 mV s^{-1} , em uma faixa de potencial de 1,0 V a 1,2 V. E na composição do eletrodo de trabalho, o eletrodo com a proporção de 90% de pasta de carbono e 10% de nanotubo de carbono foi o que apresentou resposta na corrente de pico do GLI mais satisfatória.

Os parâmetros que permitiram melhor varredura em VPD foram: $\alpha = 100 \text{ mV}$, $t = 10 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Quanto a técnica de VOQ, foram os valores: $\alpha = 50 \text{ mV}$, $F = 50 \text{ Hz}$ e $\Delta E = 10 \text{ mV}$. No estudo de repetibilidade, a técnica de VOQ apresentou melhor desvio padrão quando comparada a técnica de VPD. E no estudo de reprodutibilidade, a técnica de VPD apresentou o desvio padrão um pouco melhor que a VOQ.

A curva analítica de calibração realizada na técnica de VPD demonstrou um coeficiente de correlação de 0,99949, com um $LD = 5,14 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $LQ = 1,71 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. E a curva analítica em VOQ demonstrou um coeficiente de correlação de 0,99971, com um $LD = 1,45 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $LQ = 4,83 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Que favoreceu a seleção da VOQ para determinação de GLI em amostra de água, devido ao coeficiente de correlação ser mais próximo de 1, além de fornecer rapidez e sensibilidade mais efetiva.

Por fim, a determinação eletroanalítica de GLI em amostra de águas superficiais foi realizada pelo método de extrapolação da curva, que permitiu a obtenção da concentração de $4,27 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, valor quase 3 vezes maior que o esperado de $1,48 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ que sugere a presença de interferentes ou até mesmo a presença de glifosato diluído dentro da amostra de água analisada. No entanto, conclui-se que o método analítico proposto para determinação eletroanalítica de glifosato utilizando-se eletrodo artesanal a base de pasta de carbono modificado com nanotubo de carbono, atendeu as demandas de quantificação do herbicida GLI.

Concluiu-se também que uma comparação dos valores encontrados com métodos mais robustos é necessária, entretanto, o método desenvolvido demonstrou-se ponderavelmente admissível diante da presença de interferentes, além disso, apresenta vantagens sobre métodos padrões, posto que, fora desenvolvido a partir de um sistema portátil, composto por um mini-potenciostato/galvanostato acoplado a um notebook por meio de um cabo USB, sendo que o eletrodo fabricado é totalmente reproduzível e de fácil manuseio.

REFERÊNCIAS

ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. **Revista Chemkeys**. n 3. p. 1-21. Disponível em: <<https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i3.9609>>. Acesso em: 14 de jan de 2020.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução da diretoria colegiada - RDC nº 166, de 24 de julho de 2017: guia para validação de métodos analíticos**.

Disponível em:

<http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_201_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401/>. Acesso em: 23 de set. de 2020.

ARNT, T. Voltametria. **PUC-RIO-Certificação Digital Nº 02122140/CA**, p. 41, 2017.

CAMARGO, J. S.; FIORUCCI, A. R. Avaliação do eletrodo de pasta de carbono modificado com óxido de bismuto (III) para a detecção voltamétrica do herbicida glifosato. In: ENCONTRO DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO, 6., 2015, Mato Grosso do Sul. **Anais eletrônicos**. Mato Grosso do Sul: UEMS, p. 1, 2015. Disponível em: <<https://anaisonline.uems.br>>. Acesso em: 15 de jun de 2021.

CUNHA, T. H. R. **Investigação dos mecanismos de transportes de massa em eletrólitos quase-bidimensionais**. Dissertação (Mestre em ciências). Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais, 2010.

DOMINGUES, F. **Entenda o que é o glifosato, o agrotóxico mais vendido do mundo**.

Disponível em: <<https://g1.globo.com/natureza/noticia/2019/05/26/entenda-o-que-e-o-glifosato-o-agrotoxico-mais-vendido-do-mundo.ghtml>>. Acesso em: 06 de nov de 2019.

GHOLIVAND, Mohammad-Bagher; AKBARI, AREZOO, Norozi. Laila. Development of a novel hollow fiber- pencil graphite modified electrochemical sensor for the ultra-trace analysis of glyphosate. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.170>>. Acesso: 11 de maio de 2021.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. Tradução e revisão técnica Oswaldo Esteves Barcia, Júlio Carlos Afonso, 8º ed. – Rio de Janeiro: LTC, 2012.

IBAMA. **Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto nº 4.074/2002**. Disponível em: <<http://ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#historicodecomercializacao>>. Acesso em: 11 de nov. de 2019a.

IBAMA. **Relatório de Comercialização de Agrotóxicos - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA)**. Disponível em: <<http://ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#historicodecomercializacao>>. Acesso em: 11 de nov. de 2019b.

INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. DOQ-CGCRE-008, 2016. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf>. Acesso em: 23 de set. de 2020.

MARINHO, M. I. C. **Desenvolvimento de eletrodo modificado com polímero de azul metileno para a determinação eletroanalítica de glifosato**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Quantidade de Agrotóxico Comercializado por Classe de Periculosidade Ambiental**. Disponível em: <<https://www.mma.gov.br/component/k2/item/11294-quantidade-de-agrotoxico>>. Acesso em: 11 de novembro de 2019.

MORAES, F. C. **Nanotubos de carbono no desenvolvimento de sensores eletroquímicos**. Tese (Doutorado em ciências) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 75- 84. 2010.

NOORI, J. S., et al. Detection of glyphosate in drinking water: A fast and direct detection method without sample pretreatment. **Sensors**, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/s18092961>>. Acesso em: 24 de fev. de 2021.

PACHECO, W. F., et al. Voltametrias: uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, n. 4, p. 516-537, 12 de ago. de 2013. Disponível em: <<http://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/380/345>>. Acessado em: 07 de jan. de 2020.

PRASAD, B. B.; JAUHARI, D.; TIWARI, M. P. Doubly imprinted polymer nanofilm-modified electrochemical sensor for ultra-trace simultaneous analysis of glyphosate and glufosinate. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 59, p. 81–88, 2014.

SETZNAGL, S. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivo eletroquímico baseado em nanopartículas de cobre suportadas sobre grafeno para detecção do herbicida glifosato**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Biociências de Botucatu, São Paulo, 2018.

SILVA, E. R. **Desenvolvimento de metodologias de baixo custo para determinação de glifosato usando microdispositivos eletroforéticos fabricados em poliéster-toner**. Dissertação (Mestre em ciências). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução técnica: MATOS, R. M. 9ª Ed. Cengage Learning, São Paulo – SP, 2018.

SOUZA, S. D. et al. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**. n. 1. p. 81-89, 2003. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v26n1/14305.pdf>>. Acesso em: 14 de jan de 2020.

SPRANKLE, P; MEGGITT, W. F; PENNER. Absorption, mobility, and microbial degradation of glyfosate in the soil. **Weed Science**, v. 23, n. 3, p. 229 – 234, 1975.

TORRES, P. E. **Química Ambiental**. 1. ed. Centro Universitário Leonardo da Vinci: Uniasselvi, p. 83, 2014.

TRINDADE, J. F. Nanotubos de carbono: propriedades e funcionalização. **Egitanil Sciencia**. n. 9. p. 5-17, nov. de 2011. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/234004691>>. Acessado em: 9 de jan. de 2020.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Contribuição química para o plano de gerenciamento de águas residuais de serviços de saúde. **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, 2013.